

Bleiwasserstoff wichtig, weil hier schon vom dritten Glied, dem Germaniumwasserstoff, nicht einmal die Formel als experimentell gut gesichert gelten kann¹⁾. Beim Blei-, Wismut- und Poloniumwasserstoff werden außerdem ihre Beziehungen zur Emanation von besonderem Interesse sein, da bekanntlich die Halogengruppe in der fünften Periode keinen Vertreter mehr hat und alle zwischen Hydriden und Edelgasen gefundenen Gesetzmäßigkeiten bisher nur in vier Perioden geprüft werden konnten. Einige Konstanten der neuen Hydride hoffen wir bald mitteilen zu können.

202. Erich Tiede und Arthur Schleede: Das Schmelzen der Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1920.)

Die Sulfide von Barium, Strontium und Calcium ebenso wie das Sulfid des Magnesiums sind von Moissans Schüler Mourlot²⁾ im elektrischen Ofen erstmalig geschmolzen und in, krystallisierter Form erhalten worden. Von den übrigen Sulfiden der zweiten Gruppe wurde Berylliumsulfid noch nicht in reinem Zustand isoliert³⁾, und die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber sind bisher nicht im geschmolzenen Zustande dargestellt worden, da bei ihnen der Schmelzpunkt oberhalb des Verdampfungspunktes liegt, und sie daher bei Atmosphärendruck und hohen Temperaturen sublimieren.

Zinksulfid, das bekanntlich in zwei enantiotropen Krystallformen vorkommt, die auch künstlich dargestellt werden können, sublimiert zwischen 1200° und 1300°⁴⁾ und wird, da sein Umwandlungspunkt bei 1020° liegt⁵⁾, nach der Sublimation als Wurtzit (hexagonal) erhalten, während unterhalb 1020° Blende oder Sphalerit beständig ist.

Cadmiumsulfid ist sicher nur in einer hexagonalen Krystallform, als Greenockit mineralisch vorkommend, bekannt, und wurde auch in dieser Form künstlich von Mourlot durch Sublimation des amorphen Sulfides erhalten.

Über die verschiedenen Formen von Quecksilbersulfid liegt eine ausgedehnte Literatur vor. Allen und Crenshaw⁵⁾, die sich in neuerer Zeit mit dieser Frage befaßt haben, unterscheiden drei

¹⁾ E. Voegelen, Z. a. Ch. 30, 325 [1902].

²⁾ A. ch. [7] 17, 519 [1899]. ³⁾ Vergl. W. Biltz, Z. a. Ch. 82, 438 [1913].

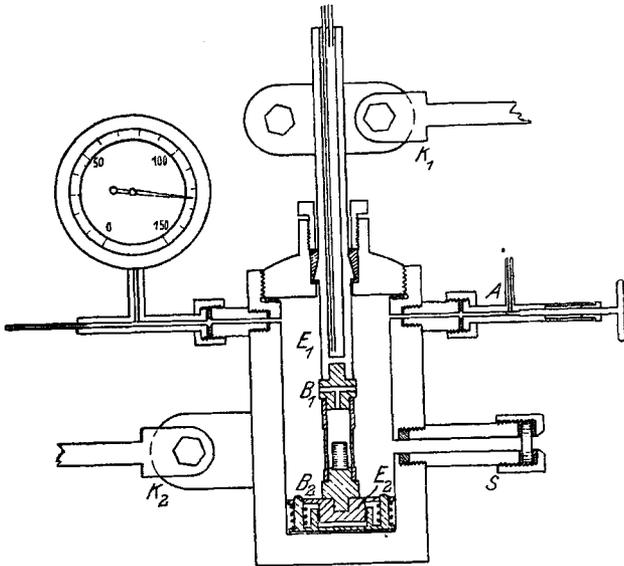
⁴⁾ W. Biltz, Z. a. Ch. 59, 273 [1908].

⁵⁾ Americ. Journ. Science 34, 341 [1912].

krystalline Modifikationen. Zinnober (hexagonal) ist die beständigste bis zu seinem Sublimationspunkt bei ungefähr 580°. In geschmolzenem Zustand ist auch dieses Sulfid noch nicht erhalten worden.

Für mineralogisch-krystallographische Fragen, besonders aber für phosphorescenz-chemische Probleme erschien der Versuch lohnend, bei den drei Sulfiden den Schmelzvorgang zu erzwingen durch Anwendung hoher Drucke in indifferenter Atmosphäre und hoher Temperaturen. Besonderen Wert mußten wir aber darauf legen, ein apparatives Verfahren auszuarbeiten, das zu möglichst reinen Präparaten führen sollte, da nur solche für die Entscheidung der physikalischen Fragen benutzt werden können.

Nach mannigfachen Versuchen gelang es uns, in sehr befriedigender Weise die drei Sulfide in reinem und geschmolzenem Zustand zu erhalten unter Benutzung eines Druckofens, den wir ganz kurz an Hand der Abbildung beschreiben¹⁾.



Im Innern einer Stahlbombe von 2 cm Wandstärke und 7 cm lichter Weite wird auf elektrischem Wege ein Kohlerohr zum Glühen gebracht, in dessen Innern sich das Sulfid befindet. Um die Aufnahme von Koble und sonstiger Verunreinigungen auszuschließen, wurde die direkte Berührung der Beschickung mit dem Heizkörper dadurch vermieden, daß das Ausgangssulfid in einem

¹⁾ Vergl. die Dissertation von Arthur Schleede, Berlin 1920: »Über die Bereitungsweise der Sidot-Blende und die Darstellung und Phosphorescenz geschmolzenen Zinksulfids«.

passenden Glasrohr mittels eines Glasstempels einfach durch den Druck der Hand leicht zusammengepreßt wurde, und der entstandene kleine Zylinder vorsichtig aufrecht in das Kohlerohr eingesetzt wurde.

Die Kupfer-Elektrode E_1 ist durch den aufschraubbaren Deckel der Bombe mit Hilfe eines Fiberringes und einer konischen Fiberbuxe isoliert eingeführt. Die Gasabdichtung wird dadurch bewirkt, daß die konische Fiberbuxe durch eine Mutter einerseits gegen die Elektrode, andererseits gegen die Bohrung des Deckels gasdicht gegengepreßt wird. Das Innere der Elektrode E_1 wird durch einen schnellfließenden Wasserstrom gekühlt. Wesentlich für die Brauchbarkeit der Apparatur war die Ausbildung der zweiten Elektrode am Boden der Bombe als Feder-Elektrode, um das Abreißen des Kontaktes an den Übergangsstellen von den Kohlebuxen B_1 und B_2 zu dem Kohlerohr zu vermeiden. Der dem unteren Teil des Heizrohres zugekehrte federnde Messingteil ist mit seinem zylindrischen Boden in einen dickwandigen, ebenfalls zylindrischen Messingring des festen Teiles sorgfältig eingeschliffen, so daß Stromzuführung und Wärmeableitung ausreichen. Für die notwendigen äußerst kurzen Versuchsdauern ist es unnötig, die Bombe von außen besonders zu kühlen, etwa durch Überfließenlassen von Wasser. Für längere Versuchsdauern dürfte es sich aber empfehlen. Wir arbeiteten unter Stickstoffdruck, der einer gewöhnlichen Bombe entnommen wurde.

Nach Einsetzen des Sulfid-Zylinderchens wurde die Bombe zugeschraubt, mehrfach mit Stickstoff ausgespült und dann in wenigen Sekunden durch Stromdurchgang Erhitzung des Kohlerohrs und damit An- oder Niederschmelzen der Sulfide bei geeigneten Drucken in leicht reproduzierbarer Weise erreicht.

Das mit einer dicken Glasscheibe abgeschlossene Schaurauchrohr erlaubte die Beobachtung der Temperatur des Heizrohres auf optischem Wege. Mit Rücksicht auf die einer exakten Temperaturbestimmung der Schmelzpunkte unter den benötigten hohen Drucken entgegenstehenden Schwierigkeiten begnügten wir uns mit angenäherten Bestimmungen, die nur vergleichenden Zwecken dienen sollten. Wir verfahren folgendermaßen: Wir eichten unser Holborn-Kurlbaumsches Pyrometer für die vorliegenden Verhältnisse (Lichtabsorption durch komprimiertes Gas und dicke Glasplatte), in dem wir ein Platinstück im Innern des Kohlerohrs zum Schmelzen brachten unter gleichzeitiger Ablesung der dabei aufgewandten Kilowattzahl.

Geschmolzenes Zinksulfid.

Nach verschiedenen Methoden gewonnenes Ausgangssulfid, darunter auch solches aus normiertem Zink und reinstem synthetischen Schwefelwasserstoff¹⁾, wurde in Portionen von wenigen Grammen zu kleinen Zylindern gepreßt und in das Heizrohr — ohne die Wandungen

¹⁾ Vergl. die folgende Mitteilung derselben Autoren.

zu berühren — eingesetzt. Um die Luft auszuspülen, setzten wir die Bombe zweimal unter 10 Atm. Druck und ließen das Stickstoffgas jedesmal wieder ab. Dann füllten wir die Bombe auf 50 Atm. und steigerten die Temperatur, bis die unter diesen Bedingungen eintretende Verdampfung weitere Beobachtung unmöglich machte. Vom Einschalten bis zum Ausschalten des Stromes vergingen ungefähr 30 Sekunden. Es zeigte sich nach Abblasen des Gases, daß der Druck von 50 Atm. noch nicht ausgereicht hatte. Ein großer Teil des Sulfides hatte sich in schneeweißen, äußerst lockeren Flocken an den kalten Wandungen der Bombe niedergeschlagen.

Bei einem Druck von 100—150 Atm. und gleicher Dauer der Erhitzung gelang es uns nun, das Zinksulfid je nach der Dauer der Erhitzung entweder zu einem Regulus zusammenzuschmelzen oder unter Aufrechterhaltung der zylindrischen Form bis zu einer beliebigen Wandstärke von außen durch die strahlende Wärme anzuschmelzen.

Das geschmolzene Zinksulfid hat in stets reproduzierbarer Weise das Aussehen einer glänzenden Glasur von hellem, zartem, grünlich-gelbem Farbton. Kohle war auch nicht spurenweise aufgenommen, und auch andere Verunreinigungen konnten nicht nachgewiesen werden. Es hatte weder Reduktion oder Dissoziation, noch Sublimation stattgefunden. Die quantitative Analyse des geschmolzenen Produktes ergab ein 100-proz. Sulfid.

Das geschmolzene Zinksulfid ist von harter Struktur und auch gegen chemische Einflüsse erheblich widerstandsfähiger als das Ausgangsmaterial. Die kristallographische Untersuchung¹⁾ ergab, wie zu erwarten war, das Vorliegen der hexagonalen Modifikation. Die für den Schmelzeffekt benötigte Temperatur des Heizrohres betrug 1800—1900°.

Geschmolzenes Cadmiumsulfid.

In analoger Weise wurde das aus Cadmiumlösung mit Schwefelwasserstoff gefällte und mit Schwefelwasserstoff bei etwa 800° behandelte reine Cadmiumsulfid in unserem Druckofen bei 100 Atm. angeschmolzen oder völlig niedergeschmolzen, je nach Dauer des Versuchs. Das völlig reine, geschmolzene Cadmiumsulfid zeigt glänzende Glasur und ist von dunkel gelbbrauner Farbe und von ähnlicher Härte wie das Zinksulfid. Irgend eine Einwirkung von Stickstoff oder Kohle war auch hier nicht zu konstatieren, ebensowenig Sublimation oder Dissoziation. Temperatur des Heizrohres um 1750°.

¹⁾ Hr. Dr. Korreng vom Mineralog. Institut unterstützte uns hierbei in lebenswürdiger Weise.

Geschmolzenes Quecksilbersulfid.

Für das Schmelzen von Quecksilbersulfid reichte der uns seinerzeit nur zur Verfügung stehende Druck von maximal 120 Atm. gerade aus. Als Ausgangsmaterial nahmen wir das aus Sublimatlösung quantitativ gefällte Sulfid.

Das geschmolzene Quecksilbersulfid war nicht zu einer Glasur geschmolzen, sondern zeigte stahlgraues, mattes Aussehen. Einzelne Stellen zeigten rötlichen Farbton. Es hatte glänzenden krystallinischen Bruch. Schon bei ganz leichter Berührung (Reiben mit dem Fingernagel) wandelte sich der Farbton in Rot. Temperatur des Heizrohres um 1450°.

Wir haben dann auch noch die bereits von Mourlot geschmolzenen Sulfide von Magnesium und den Erdalkalien in unserer Apparatur geschmolzen und durch vergleichende Versuche festgestellt, daß diese Sulfide zwar alle schon bei 1 Atm. schmelzen, daß aber bei den Erdalkalisulfiden erhöhter Druck für die Erreichung glatt geschmolzener Oberflächen begünstigend wirkt. Die beim Schmelzen des Magnesiumsulfids und ebenso der Erdalkalisulfide abgelesenen Temperaturen des Kohlerohrs betragen über 2000°.

Die Möglichkeit, in unserem Ofen mit kleinen Mengen zu arbeiten, und die Reinheit der resultierenden Sulfide darf besonders hervorgehoben werden.

203. Erich Tiede und Arthur Schleede: Krystallform, Schmelzmittel und tatsächlicher Schmelzvorgang beim phosphoreszierenden Zinksulfid¹⁾. (I. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Luminescenz-Erscheinungen.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1920.)

Die Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz — nach der üblichen physikalischen Nomenklatur als Luminescenz-Erscheinungen schlechthin zusammengefaßt — sind nach Lenards Wort ein »Eingangstor in die Welt der Atome«, und das Studium dieser Probleme darf zurzeit besonderes Interesse beanspruchen. Der Sachlage nach liegt allerdings das Schwergewicht solcher Untersuchungen auf rein physikalischem Gebiet. Für den präparativ arbeitenden Chemiker bleibt aber doch die wichtige Aufgabe, möglichst definiertes, nach

¹⁾ Wir fassen uns hier so kurz wie möglich und verweisen im übrigen auf die Dissertation von Arthur Schleede: »Über die Bereitungsweise der Sidot-Blende und die Darstellung und Phosphorescenz geschmolzenen Zinksulfids«, Berlin 1920.