

chlorids kurz beschrieben und die Art und Weise erwähnt hat, wie er das Berylliumchlorid in sein Wägegglas eingeschoben und darin eingeschlossen hat, ohne daß es mit der Außenluft in Berührung gekommen wäre, fährt er fort: „So gelang es, ein definiertes, geschmolzenes Berylliumchlorid zur genauen Wägung zu bringen.“ Nach einem Beweis für diese Behauptung sucht man auch hier vergebens. Ein solcher Beweis kann nicht durch die einfache Behauptung, daß die Methode der Analyse der wasser-freien Halogenide stets als zuverlässig erkannt sei, ersetzt werden. Es bedarf vielmehr noch des experimentellen Nachweises, daß die Zusammensetzung des betreffenden Halogenids innerhalb eines gewissen Bereichs von den Existenzbedingungen unabhängig ist. Bei dieser Sachlage glauben wir ohne große Überheblichkeit behaupten zu können, daß wir den Beweis für die „Wohldefiniiertheit“ unseres Kupferoxyds ein wenig strenger geführt haben, als es Hönigschmid in solchen Fällen bei seinen eigenen Atomgewichts-Bestimmungen zu tun pflegt.

Aachen, Institut für theoret. Hüttenkunde u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.

268. Erich Tiede und Max Thimann: Pyrogene Darstellung einiger Sulfide, insbesondere von Siliciumdisulfid und Borsulfid, mit Hilfe von Aluminiumsulfid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Bei den in der anschließenden Mitteilung beschriebenen erfolgreichen Versuchen zur Darstellung phosphorescenz-fähigen Siliciumdisulfids stellten wir in Übereinstimmung mit einer kürzlich von W. Biltz auf unsere Bitte hin durchgeführten Nachprüfung¹⁾ fest, daß die früheren Angaben über die Gewinnung von reinem Al_2S_3 durch Sublimation²⁾ nicht zutreffen. Aluminiumsulfid reagiert vielmehr mit dem kieselsäure-haltigen Gefäßmaterial in doppelter Umsetzung, besonders oberhalb 1100° , sobald es geschmolzen ist. Das bei diesen hohen Temperaturen sich bildende Sublimat erwies sich als reines krystallisiertes Siliciumdisulfid. Mit kieselsäure-freiem Gerät konnten wir demgemäß nur bei Zumischung von SiO_2 zum Roh-Aluminiumsulfid ein Sublimat erhalten.

Wir benutzten diese Reaktion mit Al_2S_3 in erster Linie zur Darstellung von Siliciumdisulfid, übertrugen sie aber auch auf die Oxyde von Zink, Bor und Blei, um die entsprechenden Sulfide zu gewinnen. Vorbedingung hierfür war, daß diese Sulfide bei den in Frage kommenden Temperaturen aus dem Reaktionsgemisch absublimeren. Die natürlich besonders schwierige Gefäßfrage war für die Gewinnung von Siliciumdisulfid ohne Belang, und die Sublimations-Temperaturen von Bor- und Bleisulfid liegen genügend weit von der des Siliciumsulfids ab, so daß auch bei Verwendung von kieselsäure-haltigem Gerät die Isolierung dieser Sulfide möglich war. Beim Zinksulfid dagegen waren die sublimeren Krystalle immer mit Siliciumsulfid-

¹⁾ W. Biltz, Z. a. Ch. **146**, 289 [1925].

²⁾ W. Biltz und F. Caspari, Z. a. Ch. **71**, 182 [1911].

Nadeln vermengt. Bei Benutzung von Kohle- oder Graphit-Material findet Reaktion zwischen ZnO und dem Kohlenstoff statt.

Wir machen im Folgenden einige nähere Angaben³⁾ über die Herstellung der obengenannten Sulfide mit Hilfe von Aluminiumsulfid, die vom chemischen Standpunkt wohl nur für Silicium- und Borsulfid einige Bedeutung haben, die aber arbeitsmethodisch vielleicht dann Interesse verdienen, wenn man bestimmte physikalische Eigenschaften der auf diesem neuen Wege gewonnenen Sulfide studieren will. Neben kristallographischen Fragen erwähnen wir hier nur die Phosphoreszenzfähigkeit des Silicium-⁴⁾ und Zinksulfids, sowie die Detektor-Eigenschaften von Bleisulfid⁵⁾.

Siliciumdisulfid.

Die Darstellung des Roh-Aluminiumsulfids geschah nach der Vorschrift von W. Biltz. Etwa 200–300 g Aluminiumgries werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefel im Hessischen Tiegel zusammenschmolzen. Auf die erkaltete Schmelze wird etwas von dem Reaktionsgemisch locker aufgeschichtet und das Ganze mittels eines Magnesiumbandes zur Entzündung gebracht. Die Reaktion verläuft sehr heftig. Das grau bis braun gefärbte Rohsulfid erreicht beim Arbeiten im Hessischen Tiegel einen Schwefelgehalt von etwa 54%, bei Benutzung eines Graphit-Tiegels bis zu 61% (Theorie: 64%).

Das fein gepulverte Rohsulfid wird mit Quarzsand im Überschuß gemengt und in einem Schiffchen aus unglasiertem Porzellan oder Quarz in einem Porzellan- oder Rohquarz-Rohr in einem in der üblichen Weise gereinigten Stickstoff-Strom erhitzt. Als Heizquelle diente ein aufklappbarer Silitstab-Ofen, der sich in dieser neuen Form außerordentlich bewährt hat⁶⁾.

Unter Atmosphären-Druck setzt die Reaktion kurz oberhalb 1100°, dem Schmelzpunkt des Aluminiumsulfids, ein und geht zwischen 1200–1300° mit ausreichender Geschwindigkeit vor sich. Im Gegensatz zu der schnellen Sublimation im Vakuum, bei der nur kleine Nadelchen erhalten werden, bekommt man hier besser und größer ausgebildete Krystalle. Das Sublimat setzt sich im Innern des Rohres etwa am Ofenrand ringförmig ab und verschließt bald völlig als weiße, mehr oder weniger eng verfilzte Masse feiner Krystallnadeln den Rohr-Durchmesser. Das sich gleichzeitig bildende Monosulfid setzt sich amorph an anderer Stelle ab, so daß bei einigermaßen vorsichtigem Hantieren die Isolierung des Disulfids gut gelingt. Natürlich muß man bei der überaus großen Zersetzlichkeit des Produktes schnell und trocken arbeiten. Bei Verwendung kieselsäure-haltigen Materials nehmen die vom Aluminiumsulfid berührten Stellen an der Reaktion Teil. Die Reaktion verläuft nie quantitativ, da sich auch Monosulfid bildet und das Rohsulfid nicht ganz umgesetzt wird.

³⁾ Es wird im übrigen verwiesen auf die Dissertation von Max Thimann: Über die chemischen Bildungsbedingungen des Siliciumdisulfids und die Auffindung seiner Phosphoreszenzfähigkeit, Berlin 1926.

⁴⁾ vergl. die anschließende Mitteilung.

⁵⁾ vergl. auch die Arbeiten Tammanns, Z. Ang. 39, 869 [1926], über Reaktionen zwischen festen Körpern.

⁶⁾ von der Firma Max Uhlen dorff in Berlin-Lichtenberg.

Ber. Si 30.62. Gef. Si 29.40, 29.66, 30.11.
Ber. S 69.38. Gef. S 68.11, 68.39, 69.08.

Die Schwefel-Bestimmungen wurden nach der von E. Tiede und H. Reinicke⁷⁾ beim Natriumsulfid benutzten Methode ausgeführt.

Die schnell abgewogene Sulfidmenge (0.1—0.2 g) wird in einen trocknen, durch einen eingeschliflenen Tropftrichter verschließbaren Erlenmeyer-Kolben gebracht. Den Kolben taucht man sodann bei geschlossenem Tropftrichter-Hahn in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung. Infolge des so erzeugten Unterdruckes wird nach Öffnen des Hahns eine im Trichtergefäß befindliche Mischung von Salzsäure und $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung in den Kolben gesaugt. Man gibt überschüssige Jod-Lösung zu, spült mit Wasser nach und titriert das überschüssige Jod zurück.

Die zur Bestimmung des Silicium-Gehaltes verwandten Sulfid-Krystalle werden mit HCl zersetzt und auf dem Wasserbad 3-mal mit HCl zur Trockne gedampft. Dann wird mit heißer HCl aufgenommen, filtriert und die Kieselsäure im Platin-Tiegel bestimmt. Sie war mit HF vollständig flüchtig.

Zur Krystallform des Siliciumdisulfids.

Hinsichtlich der Angaben über die Krystallform des SiS_2 schien eine neue Untersuchung erwünscht, da die früheren Angaben, auf der Annahme fußend, daß es sich um Al_2S_3 handle, vielfach Beziehungen zwischen der Struktur des Sulfids und der entsprechenden Sauerstoffverbindung, dem Korund, suchen. Dies war natürlich nun hinfällig, und es lag nahe, Vergleiche zum Quarz zu ziehen.

Die HHrn. Prof. Dr. Johnsen und Dr. Seifert vom hiesigen Mineralogisch-petrographischen Institut waren so freundlich, einige Untersuchungen an unseren Präparaten anzustellen, wofür wir auch hier unseren besten Dank sagen möchten. Sie äußerten sich wie folgt:

„Es liegt nahe, an eine Isomorphie von SiS_2 mit SiO_2 als α -Quarz oder β -Quarz zu denken. Einige Beobachtungen scheinen diesen Gedanken zu stützen und lassen eine weitere Verfolgung der Angelegenheit interessant erscheinen. Die langgestreckten feinen Nadelchen, häufig sternförmig gruppiert, zeigen gerade Auslöschung, c // Längsachse, zeigen dabei allerdings anscheinend hohe Doppelbrechung in allen Schnitten // Längsrichtung. An den an der Luft außerordentlich schnell zersetzlichen Krystallen konnten einige ganz rohe Messungen am Reflexions-Goniometer vorgenommen werden. Danach schienen die Nadeln in der Längszone von Flächen begrenzt zu sein, die 60° miteinander bilden (gemessen $60 \pm 3^\circ$); es könnte sich also sehr wohl um hexagonale Prismen handeln, die meist tafelig nach einer Prismenfläche ausgebildet sind. Die früher angegebene Spaltbarkeit ist sehr zweifelhaft. Eine basale Begrenzung der Nadeln ist hier nicht beobachtet, vielmehr eine Zuschärfung an beiden Enden“⁸⁾.

Wir bestimmten ferner die Dichte unserer SiS_2 -Proben nach der auch von W. Biltz benutzten Methode in Übereinstimmung mit seinen Angaben zu 2.02 bei Zimmer-Temperatur. Den Schmelzpunkt, dessen Bestimmung einige besondere apparative Maßnahmen⁹⁾ erforderte, ermittelten wir zu 1090° .

Borsulfid.

Durch anhaltendes Glühen im Platintiegel hergestellte wasser-freie Borsäure wurde in einer dem oben beschriebenen Verfahren analogen Arbeitsweise mit Roh-Aluminiumsulfid gemischt und im N-Strom bei 1200 — 1300°

⁷⁾ B. 56, 666 [1923]; vergl. E. Schmidt, B. 54, 1862 [1921].

⁸⁾ Hr. Privatdozent Dr. Schleede-Greifswald hat eine röntgenographische Untersuchung unserer Präparate freundlichst in Angriff genommen.

⁹⁾ s. die Dissertation Thimann.

gehalten, da für eine einigermaßen rasche Bildung des an sich früher flüchtigen B_2S_3 erst der Schmelzpunkt des Roh-Aluminiumsulfids erreicht sein muß. Das sich bildende Borsulfid sublimierte und setzte sich in schönen Nadeln im vorderen Teil des Rohres ab. Eine Verunreinigung durch SiS_2 -Krystalle, die aus dem Gefäßmaterial sich bildeten, fand nicht statt, da sich beide Sulfide, ihrer verschiedenen Flüchtigkeit entsprechend, in getrennten Zonen absetzen, und das Borsulfid in die vordersten Teile des Rohres wanderte. Jedoch waren die erhaltenen B_2S_3 -Krystalle teilweise mit Silicium-monosulfid schwach verunreinigt und dabei etwas gelblich gefärbt.

Bleisulfid.

Einen ähnlichen Verlauf nahm die Herstellung von Bleisulfid aus Bleioxyd und Aluminiumsulfid. Angesichts der leichteren Flüchtigkeit des gebildeten Bleisulfids gegenüber der des Siliciumsulfids brauchte die Temperatur nicht über 1150° bis etwas über den Schmelzpunkt des Al_2S_3 gesteigert werden, so daß die Bildung des SiS_2 möglichst hintangehalten wurde. Das entstandene Bleisulfid haftete als schwarzer Beschlag an der Rohrwandung.

Zinksulfid.

Bei etwa 1400° wurden in sonst ganz entsprechender Weise aus Zinkoxyd und dem Rohsulfid weiße bis gelblich gefärbte, gut krystallisierte Sublimate erhalten. Die in der Wurtzit-Form vorliegenden Zinksulfid-Krystalle waren stark mit SiS_2 -Krystallen durchsetzt, die aus der Porzellan-Unterlage stammten, ohne daß etwa Mischkrystalle entstanden waren, wie die mikroskopische Untersuchung ergab. Die Bildung von SiS_2 konnte mangels geeigneten kieselsäure-freien Gefäßmaterials nicht verhindert werden. Bei Benutzung von Graphit-Schiffchen findet von 1100° an Reduktion des ZnO statt. Magnesia reagiert unter teilweiser Bildung von MgS , das sich nicht durch Sublimation entfernen läßt.

Unter bestimmten Bedingungen zeigte die erhaltene Krystallmasse die dem ZnS , Cu -Phosphor eigene, starke, grüne, langanhaltende Phosphoreszenz, die erhalten blieb, wenn man durch Behandeln mit Wasser das Siliciumsulfid zu Siliciumoxyd umsetzte.

269. Erich Tiede und Max Thimann: Über phosphoreszenzfähiges, mit Kohlenstoff aktiviertes Siliciumdisulfid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Vorgetragen in d. Sitzung am 14. Juni 1926 von Hrn. E. Tiede;
eingegangen am 19. Juni 1926.)

Eines der vielen, noch der Lösung harrenden Probleme der sog. Phosphoreszenz-Chemie ist die Frage, welche Gesetzmäßigkeiten der charakteristischen Wirkung einzelner Elemente in bestimmten Grundsubstanzen als Erreger der Phosphoreszenz zu Grunde liegen. Warum also, um einige Beispiele zu nennen, Bi im CaS und MgS , Cu im BaS und besonders im ZnS , Sm im CaS , SrS und MgS so entscheidende Rollen spielen.

Nur eine äußerst sorgfältige präparative Herstellung der Phosphore kann bei den hier in Frage kommenden, zum Teil in sehr geringen Konzentrationen wirkenden, phosphoreszenz-erregenden Elementen Irrwege ver-