

Ueber die physikalischen Veränderungen, die gewisse Schwefelverbindungen unter dem Einfluss der Temperatur erleiden.

Von

W. Spring¹⁾.

In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, dass bei den Metallen die ersten Kennzeichen des flüssigen Zustandes weit unterhalb des Schmelzpunktes auftreten, d. h. eines Punktes, bei dem der Stoff aufhört den charakteristischen Bedingungen des festen Zustandes zu entsprechen. Ich zeigte, dass zwei Stücke eines und desselben Metalls, die miteinander in vollkommene Berührung gebracht waren, sich zusammenschweissten, wenn man sie genügend lange Zeit erhöhter Temperatur, die jedoch weit unter dem eigentlichen Schmelzpunkte lag, aussetzte.

Während die Metalle ihre Form und ihren festen Zustand vollständig beibehalten, vereinigen sie sich an den Berührungsstellen so, wie sie es im flüssigen Zustand thun würden. Die Leichtigkeit dieser Vereinigung wechselt jedoch je nach der Art des angewandten Metalles.

Erhitzte ich unter denselben Bedingungen zwei verschiedene sich berührende Metalle, so erhielt ich verschiedenartige Legierungen, ein augenscheinlicher Beweis von der Diffusion fester Körper ineinander bei einer Temperatur, bei der der flüssige Zustand noch nicht erreicht ist. Schliesslich habe ich sogar die Verflüchtigung gewisser nicht geschmolzener Metalle erzielt und z. B. auf Kupfer einen Messingbelag erhalten, nachdem ich Kupfer und Zink in geringer Entfernung voneinander erhitzt hatte.

Ich werde jetzt nicht auf die Erklärungen, die ich für diese That- sachen gegeben habe, zurückkommen, vielmehr wünsche ich analoge Versuchsergebnisse, die ich für einige metallische Schwefelverbindungen erhalten habe, zur Kenntniss zu bringen. In einem folgenden Artikel werde ich mich mit andersartigen Stoffen beschäftigen, und man wird dann

¹⁾ Nach dem französischen Manuskript übersetzt von M. Le Blanc.

²⁾ Diese Zeitschr. 15, 65 (1894).

zu beurteilen im Stande sein, ob man es mit einer allgemeinen Thatsache zu thun hat oder nicht.

Ich kann jetzt sagen, dass meine Versuche zu einem positiven Resultat geführt haben. Ebenso wie die Metalle lassen sich auch die von mir untersuchten Schwefelverbindungen unterhalb ihres Schmelzpunktes zusammenschweissen, doch je nach ihrer Natur mit verschiedener Leichtigkeit. Ich habe sogar eine Verbindung angetroffen, Zinksulfid, deren Teilchen unter denselben Bedingungen, unter denen die andern kompakte Massen bildeten, sich durchaus nicht verbanden. Andererseits sind alle Schwefelverbindungen, die des Zinks und des Arsens angenommen, aus dem amorphen Zustand, oder wenigstens aus einem Zustand, in dem die Krystalle nicht einmal durch das Mikroskop sichtbar waren, in den krystallinischen übergegangen, ohne verflüssigt worden zu sein. Die meisten gaben mikroskopische Krystalle, während andere, z. B. Silbersulfid und Antimonsulfid, Krystalle zeigten, die mit blossen Auge sichtbar waren. Diese Thatsache scheint mir noch deutlicher als die Bildung von Legierungen bei nicht geschmolzenen Metallen zu beweisen, dass in einem festen Körper der Zustand der Ruhe nicht vorhanden ist, und dass, wenigstens bei einer gewissen Temperatur, die Molekeln noch eine genügend grosse Beweglichkeit besitzen, um sich so zu orientieren und zu gruppieren, wie sie es beim Übergang eines Körpers aus dem luftförmigen oder flüssigen in den festen Zustand thun.

Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, ergaben überdies, dass wenigstens bei Wismutsulfid die molekulare Beweglichkeit bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht aufgehört hatte, nur zeigte sie sich mit bedeutend verminderter Geschwindigkeit. So erhielt ich bei einer Temperatur von 265° in 90 Stunden das gleiche Krystallisationsstadium, das eine Probe zeigte, die bei gewöhnlicher Temperatur seit 11 Jahren aufbewahrt war.

Diese Beobachtung scheint mir nicht ohne Folge für gewisse petrographische Theorien. Ist es schon möglich bei einer Masse, die 11 Jahre gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt war, einen Wechsel des physikalischen Zustandes zu beobachten, so ist es in der That denkbar, dass zahlreiche Erscheinungen von Krystallisation, sogar von Bildung von Mineralien aus Bestandteilen der festen Masse in durch Druck zusammengepressten Felsen dem Mangel an vollkommener Starrheit des festen Stoffes zugeschrieben werden können, ohne dass die Wirkung irgend eines Lösungsmittels absolut notwendig wäre.

Ich gehe jetzt zu den Versuchseinzelheiten und den Resultaten über.

Beschreibung der Versuche.

Die Untersuchungen wurden ausschliesslich mit Schwefelverbindungen angestellt, die leicht durch Fällung in amorphem Zustand zu gewinnen sind und die, ohne sich zu verändern, gewaschen und getrocknet werden können. Es wurden ausgewählt Ag_2S , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , CuS , SnS , CdS , PbS und ZnS .

Das gut getrocknete Pulver jeder dieser Verbindungen wurde durch Druck zu Cylindern gepresst, um die Pulverteilchen in Berührung miteinander zu bringen. Der Druck war gering, so dass man die Cylinder leicht zwischen den Fingern zerreiben konnte und kein mehr oder minder starkes Zusammenschweissen eintrat, was bei hohen Drucken der Fall gewesen wäre. Jeder Cylinder wurde in zwei Teile zerschnitten, von denen der eine, der der Wirkung der Wärme ausgesetzt werden sollte, in eine luftleere Glasröhre gebracht wurde, die an der Lampe zugeschmolzen wurde; der andere Teil, der als Probe dienen sollte, wurde aufbewahrt. Schliesslich habe ich auch nicht zusammengepresstes Pulver dieser Verbindungen, das sich gleichfalls in luftleeren Röhren befand, der Wirkung der Wärme ausgesetzt.

Alle Röhren wurden zusammen in demselben Thermostaten auf eine Temperatur von 265° gebracht, mit Ausnahme von As_2S_3 , das nur auf 150° erhitzt wurde, und sämtliche gleich lange, nämlich während neun Tagen je 7–8 Stunden, erhitzt; während der Nacht wurde die Erhitzung unterbrochen.

Resultate.

1. Ag_2S . a. Der zusammengepresste Cylinder hatte sich merklich zusammengezogen und Sprünge erhalten. Die Farbe war stahlgrau mit ausgesprochen metallischem Glanz. An der Oberfläche zeigten sich eckige Auswüchse infolge von Krystallisation. Die Teilchen der Verbindung waren derart zusammengeschweisst, dass es trotz der verschiedenen Sprünge nicht möglich war, den Cylinder mit der Hand zu zerbrechen. Nachdem er mittels einer Zange zerbrochen war, zeigte er einen durchweg krystallinischen Bruch, der vollständig an den eines gehärteten Stückes Stahl erinnerte.

b. Das pulverförmige, nicht zusammengepresste Silbersulfid begann eine Masse zu bilden, die jedoch nicht so fest war, wie die vorhergehende. Das Pulver zeigte unter dem Mikroskop deutliche Spuren von Krystallisation; doch konnten die Krystalle nicht grösser werden, da ihre Ernährung durch den mangelnden Zusammenhang in der pulverförmigen Masse gehemmt war.

Im allgemeinen ruft die Temperaturerhöhung in einer zusammengepressten Masse von Silbersulfid die Bildung von Krystallisationszentren hervor und folglich von Krystallen, die gross genug sind, um an der Bruchstelle mit blossen Auge wahrgenommen zu werden. Das Resultat ist ganz augenscheinlich, wenn man das erhitzte Sulfid mit dem ursprünglichen vergleicht. Letzteres ist schwarz ohne metallischen Glanz, und das Mikroskop zeigt keine wahrnehmbare krystallinische Struktur.

2. Sb_2S_3 . a. Zusammengepresster Cylinder von rotem Sulfür. Diese Verbindung hinterliess ein wenig Wasser; sie enthielt folglich noch eine gewisse Menge Hydrat. Ihre Farbe war nach dem Erhitzen metallisch grau; die Oberfläche bedeckten mit blossen Auge sichtbare Krystalle. Die Masse war vollständig krystallinisch und sehr fest; an den Oberflächen der Risse befanden sich vereinzelte Krystalle.

b. Sb_2S_3 schwarz, zusammengepresst. Das Resultat war dem vorhergehenden ähnlich; der Unterschied bestand in dem Fehlen der vereinzelt Krystalle an der Oberfläche, sowie in dem Fehlen des Wasserdampfes.

c. Sb_2S_3 rot, pulverförmig. Es hätte sich in ein mikrokrystallinisches Pulver verwandelt, das jedoch keine zusammenhängende Masse bildete.

3. As_2S_3 . Diese Verbindung wurde, um ihr Schmelzen zu verhindern, nur bis auf 150° erhitzt. Sie krystallisierte nicht, sondern bildete eine Masse, deren Bruch an geschmolzenes Auripigment erinnerte.

4. Bi_2S_3 . a. Zusammengepresstes Sulfid. Es wurde sehr hart mit metallisch glänzender Oberfläche und krystallisierte in kleinen Krystallen. Nachdem es noch weitere drei Tage im Thermostaten gelassen war, waren die Krystalle ebenso gross geworden, wie die eines Cylinders, der 11 Jahre lang der Zimmertemperatur ausgesetzt worden war (siehe oben).

b. Pulverförmiges Sulfid. Die Farbe war dunkler geworden, doch weniger grau, als bei dem vorhergehenden. Es war in krystallinischen Zustand übergegangen, hatte jedoch das fettige, graphitähnliche Äussere des ursprünglichen Zustandes bewahrt und befleckte beim Anfassen die Finger, während das vorher erwähnte zusammengepresste Sulfid keine Spur auf der Haut zurückliess.

5. CdS . Bei einer ersten Prüfung schien dies Sulfid keine andere Veränderung erlitten zu haben, als dass die Masse fester geworden war. Unter dem Mikroskop erkannte man aber stellenweise deutlich kleine Haufen gelber, durchsichtiger Krystalle mit dreieckigen Flächen, die lebhaft an die Pyramiden von natürlichem Greenokit erinnerten.

Die Schwefelverbindung des Kadmiums krystallisiert also viel schwerer, als die vorhergehenden (As_2S_3 ausgenommen), doch ist aller Grund vorhanden zu der Annahme, dass man bei längerem Erhitzen, oder besser bei höherer Temperatur, bessere Resultate erhalten würde.

6. CuS . a. Zusammengepresstes Sulfid. Das durch Druck zusammengepresste Sulfid war vor dem Erhitzen an der Oberfläche dunkelblau. Nach demselben hatte es sich bedeutend zusammengezogen und war eine schwarze, sehr harte und sehr feste Masse geworden, die aus einer Menge mikroskopischer, schwarzer, glänzender Krystalle bestand.

b. Pulverförmiges Sulfid. Das gefällte und im luftleeren Raume getrocknete Kupfersulfid war dunkelgrün und ohne Spur von Krystallisation. Erhitzt wurde es schwarz, blieb locker und verwandelte sich in mikroskopische Krystalle, die nur bei starker Vergrösserung zu erkennen waren.

7. SnS . a. Zusammengepresstes Sulfür. Dieses Sulfür verhält sich insofern sehr sonderbar, als seine physikalische Veränderung von einer chemischen begleitet wird, die ein Teil der Masse erleidet. Gegen die Hälfte hatte sich in Zinnsulfid und Zinn verwandelt nach der Gleichung $2SnS = SnS_2 + Sn$, eine Reaktion, die an die wohlbekannte Zersetzung von Zinnoxidul unter dem Einfluss der Wärme erinnert.

Das Zinnsulfid sublimierte teilweise in Form feiner Krystalle. Das übriggebliebene Zinnsulfür zeigte schöne rotbraune Krystalle; die sehr feste Masse hatte Sprünge, in denen sich Zinnfitter vorfanden. Die Oberfläche hatte metallischen Zinnglanz, zweifellos infolge der Anwesenheit von Metallteilchen.

b. Pulverförmiges Sulfür. Das Pulver giebt gleichfalls Zinnsulfid und Zinn. SnS_2 sublimierte, während SnS locker zurückblieb; letzteres ist von schwarzblauer Farbe.

8. PbS . Zusammengepresstes Sulfid. Es wurde grauer, ohne eigentlichen metallischen Glanz. Es hatte sich stark zusammengeballt und zeigte unter dem Mikroskop eine Anzahl glänzender Punkte, die ebenso viele Krystallflächen waren. Die Krystallisation hatte in diesem Falle die kleinen Krystalle nicht zu grösseren Individuen vereinigt.

9. ZnS . Zusammengepresstes Sulfid. Es hatte sich wenig verändert und liess nicht mit Gewissheit erkennen, ob Krystallisation stattgefunden hatte oder nicht.

Die Gesamtheit dieser Resultate beweist meiner Meinung nach, dass die Schwefelverbindungen der Metalle, ebenso wie diese selbst, sich zusammenschweissen lassen und selbst im festen Zustande physikalische Veränderungen erleiden. Die Bildung von Krystallen erfordert also nicht immer einen Zustand des Stoffes, in dem die molekulare Beweglichkeit augenscheinlich ist, wie im flüssigen oder gasförmigen. Die Rückkehr des Stoffes zu seinem festen Gleichgewichtszustand erfolgt immer, jedoch um so langsamer, je niedriger die Temperatur, oder besser, je grösser die Festigkeit und die innere Reibung der Molekeln ist¹⁾.

¹⁾ Diese Zeilen waren schon geschrieben, als ich von der Arbeit, die Herr Dr. Schott aus Jena über die Ausdehnung der Gläser gemacht hat, Kenntnis erhielt. In derselben ist ausdrücklich gesagt, dass die Glasteilchen ihre relativen Stellungen bei einer niedrigeren Temperatur ändern können, als die ist, bei der das Glas erweicht (siehe: Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas, von Dr. Schott. Berlin, Druck von L. Simion, 1892, S. 12). Ich freue mich, die Übereinstimmung meiner Ergebnisse mit den Beobachtungen von Dr. Schott feststellen zu können.

Lüttich, Institut für allgemeine Chemie, September 1895.