

305. W. Spring: Ueber die Mengen der bei wiederholtem Druck entstehenden Sulfide ¹⁾.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt habe ich die Einwirkung des Drucks auf die festen Körper in Pulverform nur qualitativ untersucht; ich begnügte mich zu untersuchen, ob die festen Körper sich überhaupt mit einander vereinigen. Nunmehr gedachte ich die Arbeit durch das Studium dieser Frage in quantitativer Richtung zu vervollständigen, wenigstens soweit Messungen bei der Schwierigkeit der Arbeit möglich sind.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich bestimmt, in welchem Grade sich die Menge des gebildeten Sulfides bei Anwendung verschiedener Metalle vermehrt, wenn man bei gleich bleibendem Druck die Kontaktfläche von Metall und Schwefel vergrössert. Meine Untersuchungen beziehen sich bis jetzt auf die Bildung von Silber-, Kupfer- und Bleisulfid; über die Resultate, welche ich bezüglich der in verdünnten Säuren löslichen Sulfide, wie Schwefelzink, Schwefeleisen u. s. w. erhalten habe, werde ich demnächst berichten.

Die Metalle wurden mit Schwefel zusammengepresst, dessen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff durch einen besonderen Versuch zuvor festgestellt war und zwar führte ich die Pressungen so aus, wie es früher von mir angegeben ist ²⁾. Zur Analyse verwandelte ich die durch Druck erhaltenen Blöcke in feines Pulver, welches auf dem Filter mit reinem, ohne Rückstand flüchtigen Schwefelkohlenstoff vollkommen ausgewaschen wurde und nahm dann die Analysen, sobald der Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel mehr aufnahm, auf die gewöhnliche Weise vor.

Die erlangten Resultate ergibt die folgende Tabelle; hieraus ist die Menge der aus 100 Theilen der Metall- und Schwefelmischung gemäss den Formeln Ag_2S , PbS , CuS (oder Cu_2S) erzielten Sulfide ersichtlich.

	Einmalige Pressung	Zwei Pressungen	Vier Pressungen	Sechs Pressungen
Silbersulfid	4.51	12.43	46.74	69.41
Bleisulfid	1.32	19.34	28.08	45.54
Kupfersulfid CuS . .	8.49	16.95	24.02	34.60
Kupfersulfür Cu_2S .	14.09	28.20	40.08	56.89

¹⁾ Ausführlich: Bulletin de la Société chimique de Paris. Bd. XLI, S. 492.

²⁾ Diese Berichte XVI, 999 a.

[Das Schwefelkupfer habe ich mit beiden Formeln aufgeführt (CuS und Cu_2S); weil es mir noch zweifelhaft erscheint, welche der beiden Verbindungen sich durch den Druck bilden, oder ob nicht alle beide entstehen.]

Diese Tabelle zeigt, mit welcher Schnelligkeit sich die Menge der gebildeten Sulfide bei Anwendung starken Druckes vermehrt, wenn man das Pulverisiren wiederholt, d. h. die Berührungspunkte zwischen Metall und Schwefel vervielfältigt.

Ich untersuchte nun, ob die Vermehrung des Sulfides auch wirklich durch die wiederholten Pressungen und nicht etwa durch den Akt der Pulverisirung veranlasst wird, wobei der Schwefel und das Metall sich aneinander reiben. Eine gewisse Menge des Blocks von Schwefelsilber, welcher 12.43 pCt. Sulfid enthielt, zerrieb ich zu dem Zwecke noch auf einer matten Glasplatte mit einem Mörser fünf Minuten hindurch. Die graue Farbe des Pulvers schien sich hierbei nicht geändert zu haben, doch zeigte die Analyse, dass das Pulver jetzt 13.60 pCt. Sulfid enthielt. Also bewirkt schon der blosse Druck der Hand eine Vereinigung zwischen Schwefel und Silber, indessen findet diese Vereinigung unverhältnissmässig viel langsamer statt, als wenn man sie durch starken Druck veranlasst.

Die von mir angeführte Thatsache ist nicht neu; jeder weiss, dass sich beim Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel Schwefelquecksilber bildet; weniger bekannt dürfte indessen die gleichwohl sehr interessante Thatsache sein, dass Hr. C. Böttinger auch Schwefelquecksilber beim Zusammenreiben von Ultramarin mit Quecksilber erhalten hat ¹⁾. Er hat sogar Schwefelblei und Schwefelsilber beim Verreiben von Ultramarin mit Bleiacetat resp. Silbernitrat erhalten.

Ich analysirte auch Blöcke, welche ich früher herstellte, um mich zu überzeugen, ob die Berührungsdauer zwischen Schwefel und Metall einen fühlbaren Einfluss auf die Menge des gebildeten Sulfides ausübt, und fand hierbei, dass ein Block aus Silber und Schwefel nach zweimaliger Pressung nach Verlauf von ungefähr einem Jahre 41.63 pCt. Sulfid an Stelle von 12.43 pCt. ergab. Ebenso lieferte ein Block von Kupfer und Schwefel nach nur einmaliger Pressung nach Verlauf von etwa 4 Jahren 20.86 pCt. Kupfersulfid (CuS) oder 34.69 pCt. Kupfersulfür (Cu_2S) an Stelle von 8.49 pCt. resp. 14.09 pCt.

Die Zeit spielt also eine beträchtliche Rolle bei der Sulfurirung eines Metalles, wenn dasselbe in Berührung mit dem Schwefel zuvor einem energischen Druck ausgesetzt wird. Das Studium dieser Thatsache werde ich fortsetzen, um die sich hieraus ergebenden Schlüsse zu ziehen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 315.

Die vorstehenden Experimente beweisen demnach, dass der Druck die Verbindung der festen Körper unter sich stark beeinflusst; die Menge der erzeugten Verbindung hängt sowohl von der Grösse der Berührungsflächen wie auch von der Dauer der Berührung selbst ab. Man würde also, mit anderen Worten, bereits nach der ersten Pressung ein völlig zur Bildung der Sulfide führendes Resultat erreichen, wenn es möglich wäre, zuvor eine genügend innige Mischung zwischen Metall und Schwefel zu gestalten.

Die Erscheinungen der chemischen Vereinigung unter Druck kann man mit langsamen Verbrennungen vergleichen, welche unter gewissen Bedingungen statthaben, wenn auch die Temperatur unterhalb des eigentlichen Entflammungspunktes liegt.

Aus Vorstehendem erhellt, dass man ein unvollkommenes Resultat zu erwarten hat, wenn man ein Gemisch verschiedener fester Körper nur einer einzigen Pressung während einer kurzen Zeitdauer aussetzt. Dies hat Hr. Jannettaz gethan¹⁾. So erkläre ich es mir vollkommen, dass er nicht im Stande war, durch Druck eine schmelzbare Legirung zu erhalten; würde er den erhaltenen Metallblock wieder in Feilspäne zerschnitten und von Neuem comprimirt haben und derart dieselben Bedingungen eingegangen sein wie ich, so würde er sich leicht von der Genauigkeit meiner Beobachtungen überzeugt haben.

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass ich vor einigen Tagen das Vergnügen hatte, Hrn. Oechsner de Coninck zu Lüttich in meinem Laboratorium das Resultat dieser Experimente zu zeigen. Er comprimirte eine Mischung von Wismuth, Blei, Zinn und Cadmium in Form von Feilspänen in den bestimmten Verhältnissen, und hat sich davon überzeugt, dass das erhaltene Produkt bereits nach der zweiten Pressung in heissem Wasser schmolz.