

Die Sulfide des Galliums

Von

Alfred Brukl und Gottfried Ortner

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Lecoq de Boisbaudran¹ berichtete, daß Schwefelwasserstoff in einer konzentrierten, schwach essigsauren Galliumlösung einen weißen Niederschlag erzeugt, der wahrscheinlich ein Sulfid sein könnte. R. Schwarz² übernimmt kritiklos diese Angabe und leitet aus ihr die sichere Existenz eines weißen Sulfides ab. Der eine³ von uns hat die Trennungen dieses Metalls von mehreren Begleitelementen durchgearbeitet und ist hiebei zu der Überzeugung gekommen, daß das Lecoq'sche Sulfid ein durch Hydrolyse entstandenes Hydroxyd sei. Diese Erkenntnis wurde bestärkt durch die Möglichkeit, Eisen von Gallium mit Hilfe von Schwefelwasserstoff zu trennen, indem das Gallium in Gegenwart von Ammoniak durch Sulfosalizylsäure in Lösung gehalten, während das Eisen als Sulfid gefällt wird. Zur Klärung dieser Unstimmigkeit wurden die vorliegenden Untersuchungen durchgeführt.

Es standen uns nur wenige Gramm Gallium zur Verfügung, die der eine von uns aus dem südafrikanischen Erz Germanit hergestellt hatte. Das Metall war sehr rein. Es enthielt anfangs eine nur geringe Menge von Platin, das aus der Kathode stammte, jedoch bei der oftmaligen Aufarbeitung der Rückstände ganz entfernt werden konnte, da als Elektrode ein feiner Platindraht mit sehr kleiner Oberfläche verwendet wurde.

Zur Darstellung des Sulfides gingen wir zuerst von den Elementen aus und überschichteten das Metall mit überschüssigem Schwefel. Im luftfreien Kohlensäurestrom wurde auf dunkle Rotglut erhitzt und es konnte bei der Siedetemperatur des Schwefels keinerlei Angriff auf das Metall konstatiert werden. Auch bei 600° trat nur eine oberflächliche Reaktion ein, indem eine harte graue Schichte das Metall vor weiterer Umsetzung schützte. Wir steigerten in einem Quarzrohr die Temperatur und fanden, daß oberhalb 1200° ein einheitliches Produkt erhalten werden kann. Die Apparatur bestand aus

¹ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 93, 1881, S. 815. ² R. Schwarz, Wissenschaftliche Forschungsberichte XVI, Anorganische Chemie 1927, S. 108. ³ Monatsh. Chem. 56, 1928, S. 181; 51, 1929, S. 335; 52, 1929, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 657; 138, 1929, S. 73; 138, 1929, S. 389.

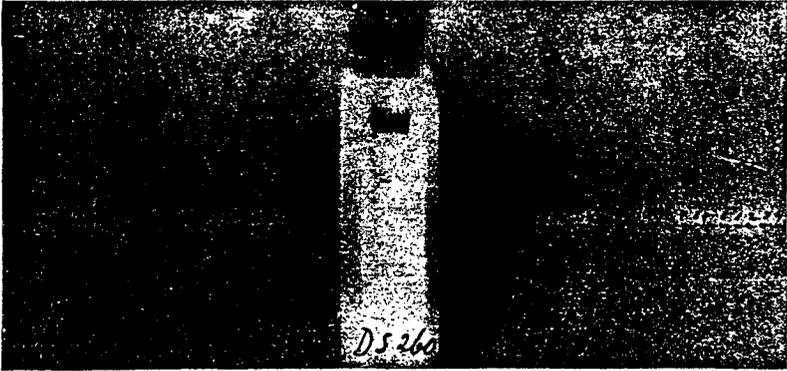


Fig. 1.

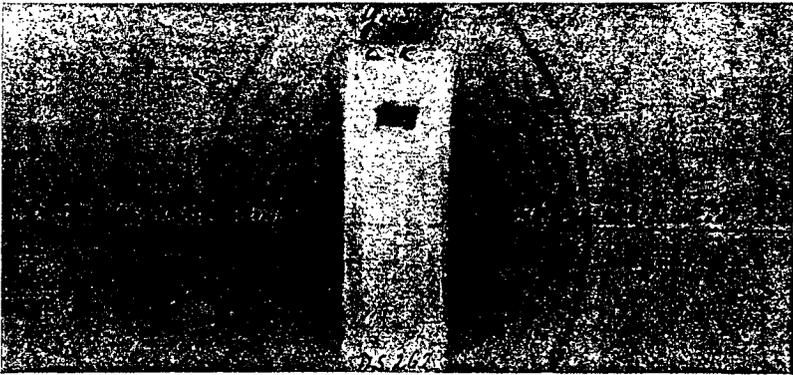


Fig. 2.

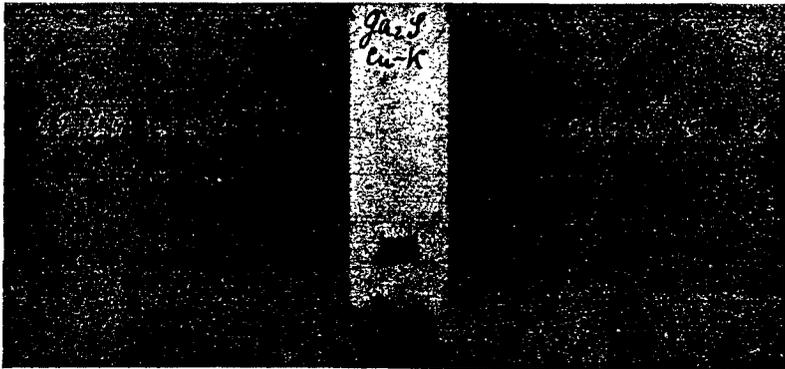


Fig. 3.

einem elektrisch beheizten Quarzrohr, in dem sich an der heißesten Stelle ein Schiffchen mit dem Metall befand. Der im Überschuß angewendete Schwefel war in einem zweiten Schiffchen untergebracht, das mit einer kleinen Flamme erwärmt und der Schwefel erst dann zum Sublimieren gebracht wurde, wenn das Metall auf ungefähr 1200° erhitzt war. Als inertes Gas wurde intensiv gereinigter Stickstoff verwendet. Dreimaliges Überleiten des Schwefeldampfes genügte stets, um ein homogen aussehendes, kristallisiertes Produkt zu liefern.

Die Analyse bereitete uns anfangs große Schwierigkeiten, da konzentrierte Salpetersäure zu heftig einwirkte und hiebei der Schwefel zu Klumpen schmolz, die dann schwer zu Sulfat zu oxydieren waren. Verdünnte Salpetersäure hingegen entwickelte etwas Schwefelwasserstoff. Auch Bromwasser und Bromsalzsäure als Oxydationsmittel befriedigten nicht. Um ein Entweichen von Schwefelwasserstoff zu verhindern, wurde der geschlossene Raum angewendet und als Oxydationsgefäß ein kleiner Fraktionierkolben genommen, dessen Mündung mit einem eingeriebenen Glasstopfen verschlossen werden konnte und dessen Ableitungsrohr nach abwärts gebogen war. Der senkrechte Teil tauchte in eine Eprouvette, die mit ungefähr 2 cm³ Brom, überschichtet mit konzentrierter Salpetersäure, beschickt war. Das abgewogene Präparat wurde durch den Schliff eingebracht. Durch gelindes Erwärmen wird ein Unterdruck erzeugt, worauf beim Abkühlen nach und nach das Brom in den Kolben gelangt. Anfangs ist die Reaktion ziemlich heftig, doch sind keine Schwefelverluste möglich, da das entweichende Gas die Vorlage passieren muß. Andererseits wird eine zu heftige Reaktion durch Drosselung des Bromzuflusses, der sich ja selbständig regelt, vermieden. Hat die Einwirkung nachgelassen, so läßt man einige Kubikzentimeter Salpetersäure in den Kolben eintreten und erwärmt mit Hilfe einer kleinen Flamme oder eines unter den Kolben gestellten Wasserbades, bis das zu analysierende Präparat völlig gelöst ist. Man vereinigt Vorlage und Inhalt des Kolbens und dampft zur Entfernung der freien Säure ein. Die Oxydation ist in ungefähr 20 Minuten beendet.

Die Schwefel- und die Galliumbestimmungen wurden meist aus derselben Einwaage gemacht, indem man die Lösung auf ein bestimmtes Volumen brachte, von der dann Teilmengen verwendet wurden. Beide Elemente lassen sich nebeneinander aus derselben Lösung nicht einwandfrei bestimmen, da das Bariumsulfat beträchtliche Mengen Gallium einschließt; andererseits hält aber auch das mit Gerbsäure gefällte Hydroxyd Sulfationen fest. Vor der Schwefelsäurefällung wurde daher der Großteil des Galliums mit Ammoniak derart gefällt, daß von den Hydroxylionen so viel zugesetzt wurde, daß das Metall als Gallat in Lösung blieb. Nun wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich das Hydroxyd in dichter Form ab-

schied, doch mußte dabei gesorgt werden, daß die Lösung schwach alkalisch reagiere. Nachdem man die Flüssigkeit vom Niederschlag durch Filtration getrennt hatte, wurde mit Salzsäure versetzt und die Sulfatfällung durchgeführt. Das geglähte und ausgewogene Bariumsulfat mußte stets mit verdünnter Säure ausgekocht werden.

Zur Galliumbestimmung wurde ein zweiter Teil der ursprünglichen Lösung herangezogen und die Fällung, wie in der gleichen Zeitschrift⁴ beschrieben, mit Gerbsäure vorgenommen. Auch diese Auswaagen waren stets zu hoch. Das zurückgehaltene Sulfation läßt sich jedoch durch ein- bis zweimaliges Abrauchen mit Ammonkarbonat entfernen.

Analysen vom Gallium-3-sulfid.

Pr. Nr.	Anal. Nr.	Einwaage	Auswaage		Prozente	
			Ga ₂ O ₃	BaSO ₄	Ga	S
1	1	0·0853	0·0680	—	59·30	—
2	2	0·1762	—	0·5238	—	40·83
3	3	0·2053	—	0·6041	—	40·42
4	4	0·0437	0·0348	—	59·24	—
	5	0·0437	0·0347	—	59·07	—
5	6	0·0858	—	0·2551	—	40·835
	7	0·0429	0·0341	—	59·13	—
6	8	0·0415	0·0330	—	59·15	—
	9	0·0830	—	0·2467	—	40·82
			Ber. %		Gef. Mittel	
2 Ga		139·44	59·17		59·18	
3 S		96·21	40·83		40·726	
		<u>235·65</u>	<u>100·00</u>		<u>99·906</u>	

Eigenschaften:

Das kristallisierte Gallium-3-sulfid ist von reingelber Farbe, ziemlich hart und hat die Dichte $3\cdot48 \pm 0\cdot02$; $20^{\circ}/4^{\circ}$ (Pyknometerflüssigkeit: wasserfreies, reinstes Benzol).

Der Schmelzpunkt wurde in einem evakuierten und hierauf abgeschmolzenen durchsichtigen Quarzrohr bestimmt, in dem sich ein ebenfalls durchsichtiges Quarzröhrchen von äußerst dünner Wandstärke mit der Substanz befand. Der Inhalt des äußeren Röhrchens mußte sehr klein gehalten werden, da sich das Sulfid im Hochvakuum unter Schwefelabscheidung zersetzt, wodurch der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Ist nun das Volumen klein und die Menge der Substanz relativ groß, so sind richtige Werte zu erwarten. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement verwendet, das mit

⁴ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 181, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 657.

einem geeichten verglichen wurde. Der Schmelzpunkt wurde mit $1255^{\circ} \pm 10^{\circ}$ gefunden.

Gegen Wasser ist es sehr unbeständig, denn schon in der Kälte läßt sich Schwefelwasserstoff deutlich nachweisen; in der Wärme tritt augenblicklich Schwärzung von Bleiazetatpapier ein. Die gelbe Farbe wird bei der Einwirkung von Feuchtigkeit nur wenig gebleicht, da das gebildete Hydroxyd das Sulfid schützend umhüllt. Säuren sowie starke Alkalien lösen das Sulfid auf, letztere unter Bildung von Gallat und Alkalisulfiden.

Wir suchten nun nach weiteren Darstellungsmethoden und prüften zuerst die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Oxyd. Bei 400° färbt sich das Oxyd schwach gelb und erleidet eine Gewichtszunahme. Nach etwa achtstündigem Erhitzen ist Gewichtskonstanz eingetreten und bei der Analyse zeigte sich, daß noch unverändertes Oxyd vorhanden war, das sich durch seine Unlöslichkeit zu erkennen gab. Aber auch das Verhältnis Ga : S, wie 1 : 3, war nach Abzug des beigemengten Oxydes nicht vorhanden, sondern nahm einen Mittelwert zwischen 1 : 1 und 2 : 3 an. Wurde bei höheren Temperaturen gearbeitet, so erschien an den kälteren Stellen des Quarzrohres bei etwa 800° ein gelbes Sublimat, während der Rückstand sich immer dunkler färbte. Da der Schwefelwasserstoff bei höheren Temperaturen sehr weitgehend in seine Bestandteile dissoziiert ist, so weist er auch entsprechende Reduktionswirkungen auf. Die Farbänderungen, die bei der Behandlung des Trioxydes mit Schwefelwasserstoff auftreten, sind wohl auf diese Eigenschaft zurückzuführen, wobei ein Gemisch von Sulfiden entsteht. Nachdem auf diesem Wege kein einheitliches Präparat, wie es unsere Analysen beweisen, zu erhalten war, und nachdem auch die Einwirkung von Schwefeldampf auf das Gallium-3-oxyd keinen Erfolg brachte, wurde stets das Sulfid aus den beiden Elementen hergestellt.

Gallium-2-Sulfid.

Die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Trisulfid.

Die oben angeführten Versuche machten das Vorhandensein weiterer Sulfide wahrscheinlich, von denen eines durch dunklere Farbe ausgezeichnet ist. Schon die ersten Versuche mit reinstem Wasserstoff zeigten die leichte Reduzierbarkeit des Trisulfides. Bei 400° geht deutlich Schwefelwasserstoff weg. Nach mehreren Stunden hört die Einwirkung auf, ohne daß sich die Farbe geändert hat. Der Gewichtsverlust ist zu gering, um zu einem stöchiometrischen Verhältnis zu führen. Wird jedoch bei 800° reduziert, so tritt bald Sublimation eines gelben Körpers ein, der nach wenigen Stunden die kälteren Stellen

des Rohres pfropfenartig ausfüllt. Zur Reindarstellung wurde nochmals sublimiert, wobei manchmal in äußerst geringen Mengen ein leicht flüchtiger brauner Beschlag zu beobachten war.

Analysen des gelben Sublimates.

Pr. Nr.	Anal. Nr.	Einwaage	Auswaage		Prozente	
			Ga ₂ O ₃	BaSO ₄	Ga	S
1	1	0·02902	0·0267	—	68·45	—
	2	0·05805	—	0·1335	—	31·58
	3	0·04347	0·0401	—	68·615	—
2	4	0·04347	0·0400	—	68·45	—
	5	0·08695	—	0·1987	—	31·39
	6	0·08695	—	0·1996	—	31·53
3	7	0·05333	0·0491	—	68·59	—
	8	0·05333	0·0490	—	68·45	—
	9	0·10666	—	0·2445	—	31·485
	10	0·10666	—	0·2447	—	31·51
			Ber. %		Gef. Mittel	
Ga		69·72	68·5		68·51	
S		32·07	31·5		31·499	
		<u>101·79</u>	<u>100·0</u>		<u>100·009</u>	

Eigenschaften:

Gallium-2-sulfid ist leuchtendgelb gefärbt und besitzt die Dichte von $3\cdot75 \pm 0\cdot03$. Dieselbe wurde mit Hilfe von reinstem Benzol bestimmt und, um die in dem lockeren Produkt enthaltene Luft zu entfernen, im Vakuum ausgekocht. Der Schmelzpunkt liegt bei $965^\circ \pm 10^\circ$, während bei 900° deutliche Sinterung eintritt. Gegen Wasser ist dieses Sulfid beständig und entwickelt erst in der Siedehitze mit 15%iger Essigsäure Schwefelwasserstoff. Beim Erwärmen an der Luft tritt Oxydation unter Erglühen ein, wobei die sich bildende schwefelige Säure deutlich wahrzunehmen ist. Brom zerstört diese Verbindung unter Feuererscheinung.

Gallium-1-Sulfid.

Wohl zeigte es sich, daß der Wasserstoff das Gallium-2-sulfid noch weiter zu reduzieren vermag, doch eine zufriedenstellende Reinheit des grauen, leicht flüchtigen Beschlages konnte nicht erreicht werden. Die Flüchtigkeit legte jedoch eine Sublimation im Hochvakuum nahe und der erste Versuch brachte, wenn auch in geringen Mengen, ein schwarzes, an den Rohrwandungen metallisch glänzendes Produkt. Bald aber mußten wir feststellen, daß die Sublimationstemperatur sehr nahe an der Zersetzungstemperatur liegt. Es konnte ge-

gefunden werden, daß jene Temperatur, bei der ein noch präparativ ausnutzbarer Dampfdruck des Produktes existiert, etwa 100° unterhalb der Zersetzungstemperatur liegt.

Zuerst wurden im Hochvakuum, in einem einseitig geschlossenen, elektrisch geheizten Rohr die Rückstände aus der Gallium-2-sulfidherstellung behandelt, die eine graue Farbe besaßen. Entsprechend der Flüchtigkeit bildeten sich an den kälteren Teilen des Rohres zwei Ringe, von denen der erste und stärkere aus dem schwarzen Produkt, der zweite aus gelbem Gallium-2-sulfid bestand. Als durch Wiederholung der Sublimation die Ringe noch weiter voneinander getrennt werden sollten, zeigte auch das Gallium-2-sulfid eine Zerlegung in schwarzes Sulfid und gelbes Gallium-3-sulfid. Eine Destillation mit reinem Gallium-2-sulfid bestätigte diese Beobachtung und wir müssen die Zerlegung durch die Gleichung



versinnbildlichen. Bisnun waren die Ausbeuten an dem schwarzen Produkt zu gering, um Analysen durchführen zu können. Es mußte daher ein Verfahren gefunden werden, bei dem reines Sulfid in größerer Menge erhalten wird.

Die Synthese aus den Elementen gelang nicht, da ja, wie beim Gallium-3-sulfid beschrieben, die Bildungstemperatur über der Zersetzungstemperatur liegt. Hingegen kann man aus schon vorhandenen Sulfiden durch inniges Verreiben mit der berechneten Menge geschmolzenen Galliummetalls ein Ausgangsmaterial gewinnen, das bei der Hochvakuumsublimation zufriedenstellende Ausbeuten ergibt. Schaltet man in der Nähe des Schiffchens noch einen mit laufendem Wasser beschiekten Quarkühler ein, so setzt sich an diesem bei 700—720° amorphes schwarzes Sulfid ab.

Analysen vom Gallium-1-sulfid.

Pr. Nr.	Anal. Nr.	Einwaage	Auswaage		Prozente	
			Ga ₂ O ₃	BaSO ₄	Ga	S
1	1	0·03686	0·0403	—	81·39	—
	2	0·07372	—	0·1022	—	19·04
2	3	0·02994	0·0327	—	81·25	—
	4	0·01382	0·1517	—	81·66	—
3	5	0·01382	0·1510	—	81·30	—
	6	0·06912	—	0·0954	—	18·95
	7	0·06912	—	0·0941	—	18·699
4	8	0·01646	0·0180	—	81·35	—
	9	0·06172	—	0·0844	—	18·78
			Ger. %		Gef. Mittel	
2 Ga		139·44	81·3		81·38	
S		32·07	18·7		18·86	
		<u>171·51</u>	<u>100·0</u>		<u>100·24</u>	

Eigenschaften:

Das Gallium-1-sulfid ist von grauschwarzer Farbe und hat die Dichte 4.22 ± 0.03 . An der Luft tritt langsam Oxydation und Schwefelwasserstoffabgabe ein, wodurch es ein schmutzig-grünes Aussehen erhält. Der Schmelzpunkt kann nicht bestimmt werden, da bereits in der Nähe von 800° Zersetzung eintritt. Oberhalb 900° findet eine Verfärbung in Dunkelocker statt und bei 1100° sieht man Kügelchen von Galliummetall neben einem gelben Sulfid. Bei 1280° schmilzt das gelbe Produkt, wodurch die Zerlegung



bewiesen erscheint.

Die Oxydierbarkeit des Gallium-1-sulfides bedingt auch eine langsame Einwirkung von Wasser oder verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es wird jedoch von Säuren schwer angegriffen und die Löslichkeit scheint sekundärer Art zu sein, d. h. daß die Zerfallsprodukte ein schnelleres Inlösungsgehen vortäuschen. Brom wirkt sehr heftig ein und selbst dann, als man im Oxydationskölbchen das Sulfid mit reichlich Wasser überschichtete, trat Zerlegung unter Aufblitzen ein.

Röntgenographische Untersuchungen der Präparate.

Von Fr. Halla.

Zwecks Entscheidung, ob die so hergestellten Gallium-sulfidpräparate auch wirklich unterschiedlichen chemischen Individuen entsprechen, wurden mit Cu-K-Strahlung in einer Kamera vom effektiven Radius $r = 28.6 \text{ mm}$ Debye-Diagramme aufgenommen. Sie sind in den Figuren 1—3 wiedergegeben, die der Reihe nach dem Gallium-3-sulfid, Gallium-2-sulfid und Gallium-1-sulfid entsprechen. Die Unterschiede der Interferenzlinien nach Lage und Intensität sind so charakteristisch, daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß hier selbständige Individuen vorliegen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde erstmalig das Gallium-3-sulfid hergestellt und seine Eigenschaften beschrieben.
2. Durch Reduktion desselben wurde das Gallium-2-sulfid erhalten.
3. Im Hochvakuum zerlegt sich das Zweisulfid in das grauschwarze Gallium-1-sulfid und gelbe Trisulfid.
4. Durch Röntgenogramme wurde die Existenz des ein-, zwei- und dreiwertigen Sulfides nachgewiesen.