

Prom. Nr. 2271

**Ueber die
Löslichkeit von Antimon(3) sulfid**

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

RUDOLF AKERET

dipl. Ing. Chem.

VON NUSSBAUMEN (TG.)

REFERENT: HERR PROF. DR. W. D. TREADWELL
KORREFERENT: HERR PROF. DR. G. TRÜMPLER

ZÜRICH 1953
BRUNNER & BODMER

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W.D. Treadwell

möchte ich für seine vielseitigen Anregungen
uns sein stetes Interesse an dieser Arbeit herzlich
danken.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

INHALT

Einleitung	7
I. Literaturbesprechung	8
A. Physiko-chemische Messungen und Berechnungen	8
B. Direkte Löslichkeitsbestimmungen	12
II. Struktur und Modifikationen von Antimon (3)sulfid	15
1. Ergebnisse der Strukturaufklärung	15
2. Umwandlungsbedingungen	16
3. Umwandlungswärme	16
4. Eine Hypothese über die Natur des roten Antimonsulfids	17
III. Thermodynamische Daten	19
1. Die Bildungswärme	19
2. Das Reduktionsgleichgewicht mit Wasserstoff	19
3. Das Normalpotential von Antimon	22
IV. Die Berechnung der Löslichkeit	24
1. Reaktionsgleichungen	24
2. Die Berechnung von K und Lp	25
3. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Modifikation	27
4. Der Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit	29
V. Die Bestimmung der Löslichkeit	31
A. Die Durchführung der Versuche	31
1. Darstellung von rotem Antimonsulfid	31
2. Die Pufferlösungen	31
3. Die Flockung von Antimonsulfidsolen	32
4. Der Einfluss von Schwefelwasserstoff auf die Azidität	34
5. Die Apparatur	34
6. Darstellung des Schwefelwasserstoffs	34

B.	Die Resultate	35
1.	Das stark saure Gebiet	35
2.	Das schwach saure Gebiet	37
3.	Das alkalische Gebiet	41
VI.	Diskussion der Resultate	46
1.	Zustand des Sulfidschwefels in den Pufferlösungen	46
2.	Die Löslichkeit in starken Säuren	48
3.	Die Löslichkeit zwischen p_H 2 und 11	52
4.	Löslichkeitsgleichgewichte im stark alkalischen Gebiet	54
VII.	Untersuchungen an Polythioantimoniten	61
1.	Bildungsweise	61
2.	Kolloidale Lösungen	62
3.	Die Form der Kolloidteilchen	63
4.	Chemische Eigenschaften	63
5.	Die analytische Untersuchung	64
6.	Charakterisierung	65
VIII.	Die quantitative Bestimmung kleiner Antimonkonzentrationen	68
1.	Die Titration mit Kaliumbromat	68
2.	Die Mitfällung an Cadmiumsulfid	68
3.	Die kolorimetrische Bestimmung	68
4.	Die polarographische Bestimmung	71
	Zusammenfassung	74
	Literaturverzeichnis	76

EINLEITUNG

Die grosse Bedeutung der Schwermetallsulfide liegt in ihrem Vorkommen als Mineralien (Erze), die für die technische Gewinnung der Metalle verwendet werden.

Die analytische Chemie nützt ihre geringe und von der Azidität abhängige Löslichkeit zur Trennung der Metalle aus.

Dennoch sind die in der Literatur angegebenen Werte der Löslichkeit vielfach umstritten. Dies hängt mit den mannigfaltigen Zustandsformen zusammen, in denen die Sulfide auftreten können, sowie mit der Verschiedenartigkeit der Methoden, die zur Lösung dieses Problems herangezogen wurden.

Hierbei kann man direkte analytische Methoden unterscheiden und andererseits physiko-chemische Messungen von Eigenschaften der Lösung, welche durch Gleichgewichte mit dem Bodenkörper in Verbindung stehen. (Messung von Leitfähigkeit und von Konzentrationsketten mit dem Sulfid als Bodenkörper.)

Während bei direkten Methoden die Richtigkeit der Resultate nur von der Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode abhängt, muss bei den indirekten Methoden das Vorhandensein der erforderlichen Gleichgewichte sorgfältig geprüft werden.

In der vorliegenden Arbeit soll die Löslichkeit von Antimon (3) sulfid aus den thermodynamischen Daten berechnet und als Funktion der Sulfidkonzentration der Lösung genauer untersucht werden.

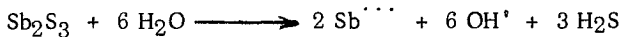
LITERATURBESPRECHUNG

A. PHYSIKO-CHEMISCHE MESSUNGEN UND BERECHNUNGEN

Die Löslichkeit von schwarzem Antimon(3)sulfid in reinem Wasser wurde von WEIGEL (1) konduktometrisch bestimmt. Er erhielt

$$5,2 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/Lit.}$$

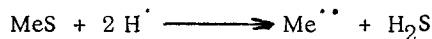
Dabei wurde der Einfluss der Kohlensäure aus der Luft vernachlässigt und vollständige Hydrolyse des Sulfidions angenommen, nach der Gleichung :



Bei der Auflösung von $5,2 \cdot 10^{-6}$ Mol Antimonsulfid würden dann $3,12 \cdot 10^{-5}$ Mol Hydroxylionen entstehen, entsprechend einem p_{H} -Wert von ca. 8,5. Bei dieser Azidität hydrolysiert aber das Sulfidion vorwiegend zum Sulfhydrat. Auch liegt das gelöste Antimon nicht als $\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$ vor, sondern ist weitgehend hydrolysiert.

Die Messungen WEIGELS an verschiedenen anderen Sulfiden wurden durch die direkten Löslichkeitsbestimmungen von BILTZ (2) der Grössenordnung nach bestätigt. BILTZ liess verdünnte Lösungen von Metallsalzen und von Schwefelwasserstoff reagieren und beobachtete im Ultramikroskop, bei welcher Konzentration Kristallkeime eben auftraten.

Später wurde die Löslichkeit der Schwermetallsulfide mit anderen indirekten Methoden untersucht, so durch elektrometrische Messungen und durch die Untersuchung des Gleichgewichts



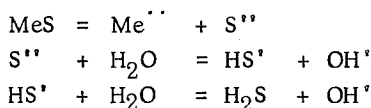
Diese Untersuchungen führten im allgemeinen zu Resultaten, die viele Zehnerpotenzen tiefer lagen als die von WEIGEL und BILTZ.

Dies veranlasste KOLTHOFF (3) zu einer Kritik an den Messungen dieser Autoren. Die Resultate von BILTZ können durch die zu geringe Empfindlichkeit der Beobachtungsmethode und durch die erhöhte Löslichkeit kolloidaler Teilchen verfälscht sein.

Die von WEIGEL gemessenen Leitfähigkeiten können sehr wohl von Oxydationsprodukten (Sulfaten) oder andern Verunreinigungen herrühren.

Die zu erwartende Leitfähigkeit ist nach Ansicht KOLTHOFFS viel kleiner als die durch die Kohlensäure der Luft bedingte. Es wird daher vorgeschlagen, die Löslichkeiten aus Gleichgewichten oder aus potentiometrischen Messungen zu berechnen. Dabei ist der Einfluss der Alterung und der Kristallform zu berücksichtigen.

Es werden ferner Formeln angegeben, um die Löslichkeit in reinem Wasser aus dem Löslichkeitsprodukt zu berechnen und um den Kohlensäuregehalt des Wassers zu berücksichtigen. Diesen Berechnungen werden die folgenden Reaktionen zugrunde gelegt :



Sie gelten daher nur, wenn das gelöste Metall als Metallion $\text{Me}^{\cdot\cdot}$ vorliegt, unter Ausschluss jeder Komplexbildung. (Wenigstens mit den Ionen, die bei der Bestimmung des Normalpotentials nicht auch anwesend sind).

Später hat KAPUSTINSKI (4) die Löslichkeitsprodukte verschiedener Metallsulfide, darunter auch des Antimonsulfids, aus der Freien Bildungsenergie der Sulfide und aus den Ionisationsarbeiten des Metall- und des Sulfidions berechnet. Die zugrunde gelegten Werte der Freien Energie entstammen teils seinen eigenen Messungen, teils der Zusammenstellung von KELLEY (5).

Für das Antimonsulfid werden die (in der Folge von KELLEY übernommenen) Werte der Bildungswärme und der Freien Bildungsenthalpie angenommen :

$$\Delta G_{298^{\circ}} = -36^{\circ}930 \text{ cal} \qquad \Delta H_{298^{\circ}} = -38^{\circ}200 \text{ cal}$$

Daraus wird das Löslichkeitsprodukt berechnet :

$$L_p = (\text{Sb}^{\cdot\cdot})^2 \cdot (\text{S}^{\cdot\cdot})^3 = 2,9 \cdot 10^{-59}$$

KAPUSTINSKI gibt leider nicht an, was für ein Normalpotential für Antimon angenommen wurde. Führt man jedoch die Berechnung rückwärts durch, so sieht man, dass ein (gegen die Normalwasserstoffelektrode) negatives, d.h. unedles Potential von etwa -0,2 Volt angenommen wurde, während in der Literatur Werte von +0,2 bis +0,24 angegeben werden (siehe Kap. III, 3).

KAPUSTINSKI gibt ferner Vorschriften für die Berechnung der Löslichkeit aus dem Löslichkeitsprodukt bei verschiedener Azidität, unter Berücksichtigung des Hydrolyse des Sulfidions. Dabei werden, wie bei KOLTHOFF, keine weiteren Reaktionen des Metallions angenommen. Insbesondere wird beim Antimon der amphotere Charakter des Sulfids nicht berücksichtigt.

Die direkten Löslichkeitsbestimmungen von SCHAUFELBERGER (6) am Quecksilbersulfid und von HEPENSTRICK (7) am Silbersulfid und Arsen(3)-sulfid im hiesigen Laboratorium ergaben Resultate, die weit über den aus dem Löslichkeitsprodukt berechneten lagen. Dies führte zur Annahme einer Komplexbildung zwischen dem Metallion und dem Schwefelwasserstoff.

In der folgenden Tabelle 1 sind für verschiedene Metallsulfide die nach den Angaben von verschiedenen Autoren berechneten Löslichkeitsprodukte angegeben. Die Werte von KNOX (8), BRUNER und ZAWADSKI (9), MOSER und BEHR (10), sowie BERNFELD (11) stammen aus der Zusammenstellung von KOLTHOFF. Bei den Werten von KAPUSTINSKI für Antimon- und Wismuthsulfid wurde nebst dem offenbar irrtümlichen Originalwert ein korrigierter Wert angegeben, berechnet auf Grund eines Normalpotentials + 0,2 Volt (statt -0,2 Volt) für die beiden Elemente, im übrigen unter Verwendung der gleichen Daten.

Beim Wismuthsulfid ist ferner der von KOLTHOFF abgelehnte und nicht in seine Zusammenstellung aufgenommene Wert von BRUNER und ZAWADSKI angegeben.

Es sei nochmals daran erinnert, dass die Werte in der Zusammenstellung von KOLTHOFF aus elektrischen und Gleichgewichtsmessungen berechnet wurden, diejenigen von KAPUSTINSKI und von HEPENSTRICK dagegen aus thermodynamischen Daten.

Nebst dem Löslichkeitsprodukt ist die Konstante

$$K = \frac{(\text{Me}^{\cdot\cdot}) (\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^{\cdot})^2} \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{(\text{Me}^{\cdot})^2 (\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^{\cdot})^2} \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{(\text{Me}^{\cdot\cdot\cdot})^2 (\text{H}_2\text{S})^3}{(\text{H}^{\cdot})^6}$$

angegeben, sowie die Gleichgewichtskonzentration des Metallions in 1 m, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Säure, wenn $(\text{H}^{\cdot}) = 1$ und $(\text{H}_2\text{S}) = 0,1..$

Im allgemeinen stimmen die thermodynamisch berechneten Werte ziemlich gut mit den andern überein.

Da HEPENSTRICK die von H. KUBLI (12) neu bestimmten Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffs verwendete, liegen seine Löslichkeitsprodukte höher als diejenigen von KAPUSTINSKI, während die Konstanten K oft nahezu übereinstimmen (ausser beim Zink, bei welchem für die Freie Bildungsenthalpie Werte von -40 370 cal bis -47 200 cal angegeben werden).

TABELLE 1

Löslichkeitsprodukte der wichtigsten Metallsulfide

Sulfid	Lp	K	(Me)	Autor
Cu ₂ S	2,6.10 ⁻⁴⁹	2,4.10 ⁻²⁷	1,55.10 ⁻¹³	Kapustinski
CuS	1,2.10 ⁻⁴²	1,1.10 ⁻²⁰	1,1.10 ⁻¹⁹	Knox
CuS	3,2.10 ⁻³⁸	3.10 ⁻¹⁶	3.10 ⁻¹⁵	Kapustinski
CuS	9,8.10 ⁻³⁶	3,1.10 ⁻¹⁶	3,1.10 ⁻¹⁵	Hepenstrick
Ag ₂ S	1.10 ⁻⁵⁰	9.10 ⁻²⁹	3.10 ⁻¹⁴	Mittelwert nach Kolthoff
Ag ₂ S	5,9.10 ⁻⁵²	6,3.10 ⁻³⁰	8.10 ⁻¹⁵	Kapustinski
Ag ₂ S	6,9.10 ⁻⁴⁹	2.10 ⁻²⁹	1,4.10 ⁻¹⁴	Hepenstrick
MgS	2,0.10 ⁻¹⁵	1,87.10 ⁷	1,87.10 ⁸	Kapustinski
ZnS	6,9.10 ⁻²⁶	6,3.10 ⁻⁴	6,3.10 ⁻³	Moser und Behr
ZnS	7,4.10 ⁻²⁷	6,9.10 ⁻⁵	6,9.10 ⁻⁴	Kapustinski
ZnS	2,82.10 ⁻¹⁹	9	90	Hepenstrick
CdS aus CdCl ₂	7,1.10 ⁻²⁸	6,5.10 ⁻⁶	6,5.10 ⁻⁵	Bruner u. Zawadski
CdS aus CdSO ₄	5,1.10 ⁻²⁹	4,6.10 ⁻⁷	4,6.10 ⁻⁶	Bruner u. Zawadski
CdS	1,2.10 ⁻²⁸	1,1.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁵	Kapustinski
HgS	3.10 ⁻⁵⁴	2,7.10 ⁻³²	2,7.10 ⁻³¹	Knox
Zinnober	0,79.10 ⁻⁵²	2,5.10 ⁻³³	2,5.10 ⁻³²	Schaufelberger
Metacinnabarit	2,5.10 ⁻⁵²	7,9.10 ⁻³³	7,9.10 ⁻³²	Schaufelberger
Tl ₂ S	7,0.10 ⁻²³	6,4.10 ⁻¹	2,5	Bruner u. Zawadski
Tl ₂ S	1,2.10 ⁻²⁴	1,1.10 ⁻²	0,33	Moser und Behr
SnS	1.10 ⁻²⁷	0,93.10 ⁻⁵	0,93.10 ⁻⁴	Kapustinski
PbS	3,4.10 ⁻²⁸	3,1.10 ⁻⁶	3,1.10 ⁻⁵	Bruner u. Zawadski
PbS	6,8.10 ⁻²⁹	6,4.10 ⁻⁷	6,4.10 ⁻⁶	Kapustinski
PbS	8,3.10 ⁻²⁸	2,6.10 ⁻⁸	2,6.10 ⁻⁷	Hepenstrick
Sb ₂ S ₃	2,9.10 ⁻⁵⁹	2,44.10 ⁷	1,56.10 ⁵	Kapustinski
Sb ₂ S ₃	4.10 ⁻¹⁰⁰	3,26.10 ⁻³⁴	5,66.10 ⁻¹⁶	Kapustinski korr.
Bi ₂ S ₃	1,6.10 ⁻⁷²	3,5.10 ⁻³	3,5.10 ⁻²	Bernfeld
Bi ₂ S ₃	2,3.10 ⁻⁹¹	1,9.10 ⁻²⁵	1,38.10 ⁻¹¹	Bruner u. Zawadski

Fortsetzung der Tabelle 1 siehe nächste Seite.

Tabelle 1 , Fortsetzung

Sulfid	Lp	K	(Me)	Autor
Bi ₂ S ₃	7,1.10 ⁻⁶¹	5,7.10 ⁵	2,38.10 ⁴	Kapustinski
Bi ₂ S ₃	8 . 10 ⁻¹⁰¹	6,5.10 ⁻³⁵	2,54.10 ⁻¹⁶	Kapustinski korr.
MnS rosa	7,0.10 ⁻¹⁶	6,3.10 ⁶	6,3 . 10 ⁷	Bruner u. Zawadski
MnS grün	6,2.10 ⁻²²	5,6	56	Moser und Behr
MnS	1,1.10 ⁻¹⁵	1 . 10 ⁷	1 . 10 ⁸	Kapustinski
MnS	2,88.10 ⁻¹³	0,91.10 ⁷	0,91.10 ⁸	Hepenstrick
FeS	3,7.10 ⁻¹⁹	3,4.10 ³	3,4 . 10 ⁴	Bruner u. Zawadski
FeS	2,6.10 ⁻²²	2,4	24	Moser und Behr
FeS	3,8.10 ⁻²⁰	3,5.10 ²	3,5 . 10 ³	Kapustinski
FeS	1,15.10 ⁻¹⁷	2,75.10 ²	2,75.10 ³	Hepenstrick
CoS	1,9.10 ⁻²⁷	1,7.10 ⁻⁵	1,7 . 10 ⁻⁴	Moser und Behr
CoS	3,1.10 ⁻²³	0,29	2,9	Kapustinski
NiS	1,1.10 ⁻²⁷	1,0.10 ⁻⁵	1,0 . 10 ⁻⁴	Moser und Behr

B. DIREKTE LÖSLICHKEITSBESTIMMUNGEN VON ANTIMON (3) SULFID

J. LANG (13) untersuchte die Löslichkeit von Antimon (3)sulfid in starker Salzsäure mit und ohne Sättigung mit Schwefelwasserstoff.

In einer Versuchsreihe wirkte Salzsäure verschiedener Konzentration bei 15-18^o auf überschüssiges gefälltes Antimonsulfid ein. Nach 4 Monaten wurde der Gehalt der Lösung an Antimon und an Schwefelwasserstoff bestimmt. Es wurden u. a. die folgenden Resultate erhalten :

4,7 n HCl	2,2.10 ⁻⁴	Grammatom Sb / Liter	H ₂ S nicht nachweisbar
5,6 n HCl	3,2.10 ⁻³	" " "	5,9.10 ⁻⁴ Mol H ₂ S / Lit.
7 n HCl	1,35.10 ⁻²	" " "	6,8.10 ⁻³ " " "

In einer weitem Versuchsreihe wurden Lösungen von Antimontrichlorid in Salzsäure verschiedener Konzentration mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Es seien hier nur einige bei Zimmertemperatur erhaltene Resultate wiedergegeben :

Temperatur °C	HCl Normalität	Sb Grammatom/Lit.
20	6	$1,75 \cdot 10^{-4}$
20	7,2	0,029
23	7,8	0,16
14	8,5	0,37
11,5	9,8	ca. 2

Bei zunehmender Säurekonzentration steigt die Löslichkeit sehr steil an.

Ch. SORUM (14) hat die Löslichkeit von Antimonsulfid ebenfalls in Salzsäure ohne Schwefelwasserstoff bestimmt. Seine Löslichkeitswerte liegen viel höher als diejenigen von LANG : in 5,6 n Salzsäure bei 26° bereits 0,73 Grammatom Antimon pro Liter, also rund 200 mal mehr als nach LANG.

P.A. EPIK (15) untersuchte die Löslichkeit in Ammoncarbonat- und Ammoniaklösungen. In Ammoncarbonat ist das Antimonsulfid unlöslich, in Ammoniak gehen, besonders bei Siedehitze, merkliche Mengen in Lösung. Zur quantitativen Bestimmung der Löslichkeit wurde Antimonsulfid mit Ammoniak verschiedener Konzentration 5 Minuten lang gekocht.

NH ₃ (Normalität)	Sb Grammatom/Liter
0,5	$7,5 \cdot 10^{-3}$
1	$1,21 \cdot 10^{-2}$
2,4	$2,5 \cdot 10^{-2}$
4,3	$4,3 \cdot 10^{-2}$
7,9	$7,5 \cdot 10^{-2}$

N. KONOPIK und R. FIALA (16) untersuchten das Dreistoffsystem Sb₂S₃-Na₂S - H₂O. Es treten darin die folgenden Bodenkörper auf :

- E) Sb₂S₃ (schwarz)
- D) Na₂Sb₄S₇ · 2 H₂O (rot bis rotbraun)
- D') Mischkristalle aus Na₂Sb₄S₇ · 2 H₂O und NaSbS₂ (braun)
- C, C') NaSbS₂ (braun oder schwarz)
- B) Na₃SbS₃ · 8 H₂O
- A) Na₂S · 9 H₂O

In sehr verdünnten Lösungen von Natriumsulfid kann keine Umwandlung des ursprünglich vorhandenen schwarzen Antimonsulfids festgestellt werden. In etwas konzentrierteren Lösungen wandelt es sich allmählich in das Dinatrium-tetrathioantimonit um. Die Zusammensetzung der Lösung strebt im Bereich der kleinen Konzentrationen, unterhalb 2 % Natriumsulfid, gegen das Verhältnis $\text{Na}_2\text{S} : \text{Sb}_2\text{S}_3 = 3$, entsprechend einer Lösung von Na_3SbS_3 . Bei grösseren Konzentrationen, im Existenzbereich von D, D' und C, liegt das Verhältnis zwischen 3 und 2, entsprechend einer Zusammensetzung zwischen Na_3SbS_3 und $\text{Na}_4\text{Sb}_2\text{S}_5$. Beim Tripelpunkt mit B) und C) entspricht die Zusammensetzung des Gelösten wiederum der Formel Na_3SbS_3 ; bei noch grösserem Gehalt an Natriumsulfid wird die Lösung an Antimon ärmer, bis A) als Bodenkörper auftritt.

Der Körper D wird durch die Kohlensäure der Luft zersetzt; es bilden sich dabei braune amorphe Niederschläge.

II. STRUKTUR UND MODIFIKATIONEN VON ANTIMON(3) SULFID

Antimon(3)sulfid findet sich in der Natur als Grauspiessglanz (auch Antimon-
glanz genannt) in Form von grauen, nadelförmigen Kristallen. Bei der Fällung
des dreiwertigen Antimons aus saurer Lösung entsteht eine orangerote, flockige
Fällung, die in der Wärme und in Gegenwart von Salzsäure sich in die graue Modi-
fikation umwandelt.

1. ERGEBNISSE DER STRUKTURAUFKLÄRUNG

Die Struktur des natürlichen Antimonglanzes ist von W. HOFFMANN (17) mit Hilfe der Röntgeninterferenzen aufgeklärt worden. Antimonglanz bildet einen eigenen Gittertyp $D5_8$; die Symmetrie entspricht der Raumgruppe D_{2h}^{16} . Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle Sb_2S_3 , die in Doppelketten angeordnet sind. Die Antimon- und Schwefelatome einer Elementarzelle sind untereinander nicht gleichwertig, sondern auf 2 bzw. 3 verschiedene Lagen verteilt. Ein Antimonatom ist von 6-7 Schwefelatomen in verschiedenen Abständen bis zu 4 \AA umgeben; Antimon hat somit im Antimonglanz die heterogene Koordinationszahl 7 gegenüber dem Schwefel. Dabei verdient Erwähnung, dass zur Koordinations-sphäre eines Antimonatoms einer Kette auch Schwefelatome der benachbarten Kette gehören.

Das synthetische schwarze Antimonsulfid, das durch Erhitzen der roten Modifikation auf 115° erhalten wird, gibt nach den Angaben von KLUG und HEING (18) beim Bestrahlen mit Röntgenstrahlen das gleiche Interferenzspektrum wie der natürliche Antimonglanz.

Das rote Antimonsulfid zeigt nach den gleichen Autoren bei Bestrahlung mit Cu_K und Fe_K -Strahlung bei Zimmertemperatur keine Andeutung einer Kristallstruktur. FRICKE und DÖNGES (19) erhielten mit monochromatischer Cu-Strahlung im Vakuum vier Interferenzbanden, die mit Interferenzen des Antimonglanzes übereinstimmten.

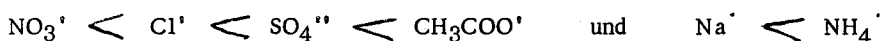
Der sog. Antimonzinner, der früher für eine Oxysulfid gehalten wurde, ist nach Untersuchungen von FRICKE und DÖNGES mit dem orangeroten Antimonsulfid identisch und unterscheidet sich davon nur durch die Korngröße.

2. UMWANDLUNGSBEDINGUNGEN

Die Umwandlung des roten Antimonsulfids in die schwarze Modifikation erfolgt beim Erhitzen auf Temperaturen über 100°C : hochgereinigte Präparate können sich schon bei Zimmertemperatur spontan umwandeln.

Die Umwandlung wird durch die Gegenwart geeigneter Elektrolyte beschleunigt. Nach WILSON und Mc CROSKY (20) geht die Umwandlung in 1 bis 12 n Salzsäure in 0,5 bis 10,5 Tagen. Dagegen tritt in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure sowie in Aethersalzsäure innert zwei Monaten keine Umwandlung ein. Die Umwandlungsgeschwindigkeit in Salzsäure nimmt mit steigender Temperatur sehr stark zu.

Der Einfluss verschiedener Salze auf die Umwandlungszeit wurde von LEHMAN (21) untersucht. H^+ und S^{2-} beschleunigen die Umwandlung, die andern Ionen verzögern sie in der Reihenfolge :



Umgekehrt lässt sich aus dem schwarzen Antimonsulfid das rote herstellen, wenn man es in einem Strom von trockenem Kohlendioxyd schmilzt und die entstehenden Dämpfe abschreckt (H. ROSE) (22).

3. UMWANDLUNGSWÄRME

Die Wärmetönung der Umwandlung der roten in die schwarze Modifikation beträgt nach GUINCHANT und CHRÉTIEN (23) $5,6 \text{ Kcal/Mol}$, nach FRICKE und DÖNGES (19) $7,5 \pm 0,1 \text{ Kcal/Mol}$.

Die Lösungswärmen von Antimonzinnobor und von orange-rotem Antimonsulfid in 2 n Natriumsulfid betragen nach FRICKE und DÖNGES $23,58$ bzw. $23,88 \text{ Kcal/Mol}$. Aus der elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchengrösse ergibt sich für die molare Oberfläche die Grössenordnung von 1000 bzw. $10\,000 \text{ m}^2$. Aus den Differenzen der Lösungswärmen und der molaren Oberflächen wurde für die Oberflächenenergie von rotem Antimonsulfid die Grössenordnung von 140 erg/cm^2 bei ca. 36°C berechnet.

Eine weitere Verkleinerung der molaren Oberfläche von 1000 auf 0 m^2 (Grenzfall des unendlich grossen Teilchens) würde dementsprechend nur noch einen Wärmeeffekt von $0,03 \text{ Kcal/Mol}$ zur Folge haben, viel weniger als die Umwandlungswärme der roten in die schwarze Modifikation.

4. EINE HYPOTHESE ÜBER DIE NATUR DES ROTEN ANTIMONSULFIDS

Die mit der Umwandlung der roten in die schwarze Modifikation verbundene Wärmetönung ist zu gross, als dass sie durch den Unterschied der Teilchengrössen erklärt werden könnte.

Vielmehr dürfte eine andere Art der chemischen Bindung vorliegen. Dafür spricht auch der Unterschied der Farbe. Rotes Antimon(3)sulfid ist ähnlich gefärbt wie Antimon(3)jodid. Dieses ist eine Molekülverbindung mit vorwiegend homöopolarem Bindungscharakter. Es ist leicht sublimierbar und in organischen Lösungsmitteln löslich. Wenn man nun annimmt, um ein Antimonatom herum seien die Koordinationsverhältnisse und die Elektronenkonfiguration gleich, muss man sich das rote Antimonsulfid folgendermassen vorstellen :

Ein Antimonatom ist durch drei anteilige Elektronenpaare mit drei Schwefel-
atomen verbunden. Die homöopolare Bindung bewirkt eine Färbung, die bei einer reinen Ionenverbindung zweier farbloser Ionen nicht auftreten könnte.

Wegen der Zweiwertigkeit muss jedes Schwefelatom zwei Antimonatomen zugehören. Es entsteht dann kein einkerniges Molekül mehr, sondern ein ketten-, netz- oder gitterartiger Atomverband, oder ein mehrkerniges Molekül. Die geringe Flüchtigkeit und die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln sprechen dabei für einen sich ins Unendliche fortsetzenden Atomverband.

Die Bausteine dieses Atomverbandes sind ungeordnet oder nur sehr locker an ihre Lage gebunden : es sind starke Wärmeschwingungen möglich. Gewisse Atomabstände sind im Mittel gleich wie beim Antimonglanz. So lässt sich das Fehlen scharfer Röntgeninterferenzen und das Auftreten einiger diffuser Interferenzbanden verstehen.

Der homöopolare Bindungscharakter bewirkt, dass rotes Antimonsulfid vom Wasser schlecht benetzt wird, leichter von organischen Lösungsmitteln. Es lässt sich auch tatsächlich mit Paraffinöl oder Isoamylalkohol flotieren. Im Gegensatz zu amorphen Niederschlägen mit hydrophilem Charakter lässt es sich nach der Fällung leicht ausflocken und filtrieren.

Bei der Umwandlung des roten in das schwarze Antimonsulfid ordnen sich die Bausteine so, dass Schwefelatome von benachbarten Bausteinen in die Koordinationssphäre eines Antimonatoms eintreten. Die Erhöhung der Koordinationszahl von 3 auf 7 bedingt eine weitgehende Veränderung der Elektronenkonfiguration. Eine vorwiegend homöopolare Bindung ist nicht mehr möglich und wird durch eine metallische Bindung abgelöst. Schwarzes Antimonsulfid zeigt metallischen Glanz, leitet den elektrischen Strom und absorbiert das Licht sehr stark.

Die Annahme eines fest-amorphen Aggregatzustandes wird durch die Bildungsweise des roten Antimonsulfids unterstützt. Sowohl bei der raschen Abkühlung des

Dampfes wie bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff in schwach saurer Lösung erfolgt die Bildung rasch aus einer stark übersättigten Phase. Das sich bildende Sulfid wird in einem metastabilen Zustand eingefroren und hat keine Zeit, sich in die stabile schwarze Form umzulagern.

Bei einem wenig geordneten Festkörper ist die Möglichkeit der Einlagerung von geladenen Teilchen in Lockerstellen gegeben. Rotes Antimonsulfid neigt daher zur Peptisation und zur Bildung von Solen. Auch lagert es sehr leicht Alkalisulfide ein und geht dabei in Poly-thioantimonit über.

III. THERMODYNAMISCHE DATEN VON ANTIMON (3) SULFID

1. DIE BILDUNGSWÄRME

Es sind Werte der Bildungswärme von Antimonsulfid verschiedener Modifikationen bekannt.

BERTHELOT (24) erhielt für das durch Fällung erhaltene rote, feuchte Antimonsulfid den Wert :

$$\Delta H = - 34\ 400$$

Unter Annahme dieses Wertes erhielten GUINCHANT und CHRETIEN (23) aus den Differenzen in den Lösungswärmen die Werte :

$$\Delta H = - 32\ 600 \text{ für die rote, bei tiefen Temperaturen getrocknete Form}$$

$$\Delta H = - 33\ 900 \text{ für eine lilafarbene Form}$$

$$\Delta H = - 38\ 200 \text{ für die schwarze Form.}$$

2. DAS REDUKTIONSGLEICHGEWICHT MIT WASSERSTOFF

Das Reduktionsgleichgewicht von Antimonsulfid mit Wasserstoff wurde von verschiedenen Autoren gemessen.

In KELLEY's Zusammenstellung "The thermodynamic properties of sulphur and its inorganic compounds" (5) sind Messungen von PÉLABON (25), JELLINEK und ZAKOWSKI (26), sowie von BRITZKE und KAPUSTINSKI (27) angeführt. Neuere Messungen stammen von SCHENK und Mitarbeitern (28), (29).

Aus diesen Messungen hat KELLEY die Aenderung der Enthalpie und der freien Energie bei der Reduktion berechnet, sowie die Bildungswärme und die freie Bildungsenthalpie von schwarzem Antimon (3) sulfid in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

a) Voraussetzungen :

Die von GUINCHANT und CHRÉTIEN bestimmte Bildungswärme wird auf die Temperatur von 298,1° K bezogen und als Normalwert verwendet :

$$\Delta H_{298,1} = -38\,200 \text{ cal}$$

Für die spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe gelten die Werte :

$$\text{H}_2 : C_p = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{S}_{\text{rh}} : C_p = 3,58 + 6,24 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{H}_2\text{S}_{\text{g}} : C_p = 7,15 + 3,32 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{Sb} : C_p = 5,51 + 1,78 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{KELLEY, Bull } \underline{371}, \text{ Bur. of Mines } 1935)$$

$$\text{Sb}_2\text{S}_3 : C_p = 24,2 + 13,2 \cdot 10^{-3} T$$

Wärmetönung und reversible Arbeit der Reaktion



betragen :

$$\Delta H_{\text{I}} = -3725 - 3,05 T - 1,865 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$\Delta G_{\text{I}} = -3725 + 7,02 T \log T + 1,865 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,82 T$$

$$\Delta H_{298,1} = -4800 \quad \Delta G_{298,1} = -7865 \quad \Delta S_{298,1} = 10,28$$

b) Reduktionswärme und Bildungswärme von Antimonsulfid :

Aus den angeführten C_p -Werten ergibt sich für die Reduktion von Sb_2S_3 :

$$\Delta C_p = -11,59 - 2,11 \cdot 10^{-3} T$$

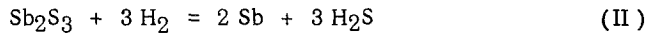
$$\Delta H = \Delta H_{\text{O}} - 11,59 T - 1,06 \cdot 10^{-3} T^2$$

Setzt man darin für $T = 298,1$ den Wert

$$\Delta H_{298,1} = 3(-4800) + 38200 = 23800$$

ein, so erhält man den Wert für $\Delta H_{\text{O}} = 27350$.

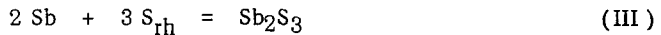
Der Ausdruck für die Wärmetönung der Reaktion :



lautet dann :

$$\Delta H_{\text{II}} = 27350 - 11,59 T - 1,06 \cdot 10^{-3} T^2$$

Für die Bildungsreaktion des Antimonsulfids



gilt dann :

$$\Delta H_{\text{III}} = 3 \Delta H_{\text{I}} - \Delta H_{\text{II}} = -38520 + 2,44 T - 4,54 \cdot 10^{-3} T^2$$

Den gleichen Ausdruck erhält man auch, wenn man zuerst das $\Delta C_{p, \text{III}}$ berechnet und durch Einsetzen des für $T = 298,1^\circ$ bekannten Wertes der Bildungswärme das $\Delta H_{\text{O, III}} = 38520$ bestimmt.

c) Die chemische Konstante der Reduktion :

Die Kenntnis von ΔC_p und ΔH_{O} der Reaktion II erlaubt, aus den experimentellen Werten des Reduktionsgleichgewichts die chemische Konstante J der Reduktion zu berechnen. Bekanntlich gilt die Beziehung :

$$-R \ln K_p = \frac{\Delta G}{T} = \int_0^T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \cdot dT = - \int_0^T \frac{\Delta H dT}{T^2} + J$$

Setzt man darin für ΔH den gefundenen Ausdruck für ΔH_{II} ein, so findet man

$$-R \ln K_p = \frac{27350}{T} + 26,69 \log T + 1,06 \cdot 10^{-3} T + J$$

In der folgenden Tabelle ist die Berechnung von J aus den in der Literatur angegebenen Reduktionsgleichgewichten angegeben. Darin sind neben den von KELLEY angeführten Werten auch die neueren Messungen von SCHENK (28) enthalten.

TABELLE 2

T	$\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$	- R ln K	-26,69 log T	$-1,06 \cdot 10^{-3} T$	$\frac{27350}{T}$	J	Autor
673	0,754	1,67	-75,48	-0,714	39,88	-114,30	Sch.
673	0,618	2,275	-75,48	-0,714	39,88	-113,80	Sch.
713	0,754	1,68	-76,15	-0,75	38,36	-113,58	P.
783	0,945	0,34	-77,24	-0,83	34,93	-112,66	P.
788	1,10	-0,57	-77,31	-0,83	34,71	-113,42	J. u. Z.
796	1,12	-0,68	-77,43	-0,84	34,36	-113,32	B. u. K.

Die Freie Enthalpie beträgt dann :

$$\Delta G_{\text{II}} = 27350 + 26,69 T \log T + 1,06 \cdot 10^{-3} T^2 - 113,37 T$$

$$\Delta G_{\text{II}, 298,1} = 13340 \text{ cal}$$

wenn man für die chemische Konstante den Mittelwert der beiden letzten, am besten übereinstimmenden Werte nimmt.

d) Die freie Bildungsenthalpie von Antimon (3) sulfid :

Durch Kombination mit der Freien Bildungsenthalpie des Schwefelwasserstoffs erhält man die Freie Bildungsenthalpie des Antimon (3) sulfids nach der Reaktion (III) :

$$\Delta G_{\text{III}} = 3\Delta G_{\text{I}} - \Delta G_{\text{II}} = -38520 - 5,62 T \log T + 4,54 \cdot 10^{-3} T^2 + 17,89 T$$

$$\Delta G_{\text{III}, 298,1} = -36930 \text{ cal}$$

3. DAS NORMALPOTENTIAL VON ANTIMON

Für die Berechnung der Löslichkeit von Antimon (3) sulfid ist die Kenntnis des Normalpotentials erforderlich. Das Normalpotential von Antimon ist jedoch nicht mit Sicherheit bekannt.

Der in älteren Zusammenstellungen angegebene Wert + 0,1 Volt geht auf die Messung von NEUMANN (30) zurück. Dabei wurde eine Lösung als normal an Antimon angenommen, die durch Auflösen von 1 Aequivalent Antimonchlorid in 1 Liter Wasser dargestellt wurde.

JELLINEK (31) nahm willkürlich an, dass in einer 0,1-m Lösung von Antimonchlorid in 2 n Salzsäure das Antimon zu 1 % als Antimonion Sb^{+++} vorliegt. Aus dem Potential einer Antimonelektrode gegen diese Lösung berechnete er das Normalpotential:

$$N_{\xi} \text{ Sb/Sb}^{+++} = \underline{\underline{+0,244 \text{ Volt}}}$$

In der Folge wurde von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft und damit auch in den Tabellen von Landolt und Börnstein, der Wert

$$N_{\xi} \text{ Sb/Sb}^{+++} = \underline{\underline{+0,2 \text{ Volt}}}$$

als Normalpotential angenommen.

SCHUHMANN (32) fand, dass die Löslichkeit von Antimontrioxyd in Perchlorsäure angenähert proportional der Säurekonzentration ist und schloss daraus, dass Antimon in nicht komplexbildenden Säuren als Antimonylion SbO^+ in Lösung geht. Bei konstanter, genügend hoher Azidität kann SbO^+ zum potentialbestimmenden Ion der Lösung gemacht werden, gemäss der Gleichung:



Für das Normalpotential gibt Schuhmann:

$$N \text{ Sb/SbO}^+ = \underline{\underline{+0,212 \text{ Volt}}}$$

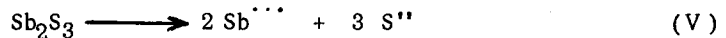
IV DIE BERECHNUNG DER LÖSLICHKEIT VON ANTIMON(3)SULFID

1. REAKTIONSGLEICHUNGEN

Angenommen, die Auflösung von Antimon(3)sulfid in Säuren verlaufe wie bei den Sulfiden der unedleren Metalle, kann die Reaktion wie folgt formuliert werden :



Durch Kombination mit den Dissoziationsgleichungen des Schwefelwasserstoffs erhält man :



Der Reaktion IV) entspricht die Gleichgewichtskonstante K

$$K = \frac{(\text{Sb}^{3+})^2 (\text{H}_2\text{S})^3}{(\text{H}^+)^6}$$

Für die Reaktion V) erhält man das Löslichkeitsprodukt des Antimonsulfids :

$$L_p = (\text{Sb}^{3+})^2 (\text{S}^{2-})^3 = \frac{(\text{Sb}^{3+})^2 (\text{H}_2\text{S})^3}{(\text{H}^+)^6} \cdot \frac{(\text{H}^+)^3 (\text{HS}^-)^3}{(\text{H}_2\text{S})^3} \cdot \frac{(\text{H}^+)^3 (\text{S}^{2-})^3}{(\text{HS}^-)^3}$$

$$L_p = K \cdot (K_1 \cdot K_2)^3$$

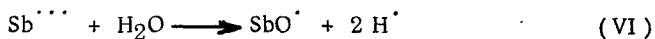
wobei K_1 und K_2 die erste und zweite Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs bedeuten.

Ihre Werte betragen nach KUBLI (12) :

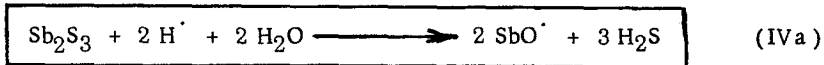
$$K_1 = 0,873 \cdot 10^{-7} \quad p_{K_1} = 7,059$$

$$K_2 = 0,363 \cdot 10^{-12} \quad p_{K_2} = 12,44$$

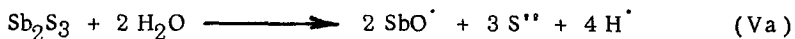
Um die Hydrolyse des Ions Sb^{+++} zum Antimonylion SbO^+ zu berücksichtigen, kann man die Gleichungen IV und V mit der Hydrolysgleichung:



kombinieren. So erhält man die Gleichungen:



und



Aus dem Hydrolysegleichgewicht:

$$\frac{(SbO^+) (H^+)^2}{(Sb^{+++})} = K' \quad Sb^{+++} = \frac{(SbO^+) (H^+)^2}{K'}$$

ergibt sich durch Einsetzen des Ausdrucks für Sb^{+++}

$$K = \frac{1}{K'^2} \frac{(SbO^+)^2 (H_2S)^3}{(H^+)^2}$$

und

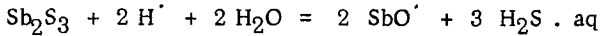
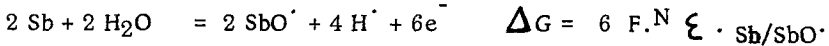
$$Lp = \frac{1}{K'^2} (SbO^+)^2 (H^+)^4 (S^{''})^3 = K (K_1 \cdot K_2)^3$$

Da die Bildungsarbeit der Wasserstoffionen konventionell gleich Null ist, macht es keinen Unterschied, ob man der Berechnung die Reaktionen IV und V oder IVa und Va zugrundelegt.

2. DIE BERECHNUNG VON K UND Lp

Die Berechnung erfolgt in Anlehnung an die Methode von W.D. TREADWELL und O. GÜBELI (33).

Die Reaktion IVa lässt sich in folgende Teilreaktionen zerlegen:



Bei jeder Teilreaktion ist die damit verbundene molare Änderung der freien Enthalpie angegeben.

Für die erste Reaktion wird der ΔG -Wert von KELLEY angenommen.

Bei der zweiten Teilreaktion ist :

$$L_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{S}, \text{Lsg}}}{P_{\text{H}_2\text{S}, \text{Gas}}} = 0,1018 \quad (\text{WINKLER, 34})$$

$$RT \ln L_{\text{H}_2\text{S}} = -1354 \text{ cal}, \quad \Delta G = -3 RT \ln L_{\text{H}_2\text{S}} = 4062 \text{ cal}$$

Für die Bildung von Antimonylion aus Antimon wird das Normalpotential von SCHUHMANN angenommen.

$$N \xi_{\text{Sb/SbO} \cdot} = + 0,212 \text{ Volt} \quad \Delta G = 29340 \text{ cal}$$

Durch Summierung dieser Energiebeträge erhält man :

$$\Delta G_{\text{IV}, 298} = -RT \ln K = 46\,742 \text{ cal}$$

daraus

$$\log K = \frac{46\,742}{-2,3026 RT} = -34,28$$

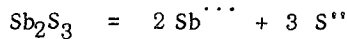
$$\log L_p = -34,28 - 3 (7,06 + 12,44) = -92,78$$

Es werden also gefunden

$K = 5,3 \cdot 10^{-35}$ $L_p = 1,7 \cdot 10^{-93}$

Die vorausgesetzten Gleichgewichte können die tatsächliche Löslichkeit bestenfalls in nicht komplexbildenden Säuren darstellen. Im neutralen und alkalischen Gebiet wird die Löslichkeit von andern Gleichgewichten bestimmt.

Zum gleichen Resultat kommt man, wenn man die Aenderung der Freien Enthalpie bei der Reaktion V) bzw. Va)



direkt aus der Freien Bildungsenthalpie von Antimonsulfid ΔG_{III} und den Normalpotentialen

$${}^N \epsilon_{\text{Sb} / \text{Sb}^{\cdots}} \cong {}^N \epsilon_{\text{Sb} / \text{SbO}^{\cdots}} = + 0,212 \text{ Volt}$$

und

$${}^N \epsilon_{\text{S}^{\cdots} / \text{S}} = - 0,433 \text{ Volt} \quad (\text{Wert von KUBLI}) \quad (12)$$

berechnet. Es gilt dann :

$$\begin{aligned} -RT \ln L_p &= \Delta G_V = 6 F {}^N \epsilon_{\text{S} / \text{SbO}^{\cdots}} - 6 F {}^N \epsilon_{\text{S}^{\cdots} / \text{S}} - \Delta G_{\text{III}} = \\ &= 29\,340 + 59\,920 + 36\,930 \text{ cal} = 126\,190 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$\log L_p = - \frac{126\,190}{2,3026 RT} = - 92,55$$

in guter Uebereinstimmung mit dem vorher erhaltenen Wert.

Die experimentellen Daten, von denen ausgegangen wurde, sind in beiden Fällen dieselben. ΔG_{III} wurde von KELLEY aus dem Reduktionsgleichgewicht berechnet (siehe voriges Kapitel); das Normalpotential von Sulfid gegen Schwefel wurde von SCHAUFELBERGER aus den von KUBLI bestimmten Dissoziationskonstanten berechnet. Dabei wurde der gleiche Wert der Freien Bildungsenthalpie von Schwefelwasserstoff angenommen wie bei den Berechnungen von Kelley.

3. DIE ABHÄNGIGKEIT DER LÖSLICHKEIT VON DER MODIFIKATION

Bei der Umwandlung des roten in das schwarze Antimon (3) sulfid tritt eine Wärmetönung

$$\Delta H = - 7500 \text{ cal}$$

auf. Zwischen der Umwandlungsarbeit ΔG und den Löslichkeitsprodukten L_{Prot} und $L_{\text{Sch.}}$ der beiden Modifikationen besteht die Beziehung

$$-RT \ln \frac{L_{\text{Prot}}}{L_{\text{Sch.}}} = \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔH ist bekannt. Für ΔS können wir nur die Grenzen angeben, zwischen welchen der tatsächliche Wert liegen muss.

Wenn die Umwandlung reversibel, d.h. in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes durchgeführt würde, dann wäre

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev.}}}{T}$$

Da bei der Umwandlung eines Festkörpers in einen andern bei Normaldruck nur eine vernachlässigbar kleine Volumenarbeit geleistet wird, kann man setzen

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad \text{und somit} \quad \Delta G = 0$$

Tatsächlich ist die Umwandlung des roten Antimonsulfids in das schwarze ein irreversibler Vorgang. Es muss dann gelten

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{irrev.}}}{T}$$

Eine Umwandlung mit negativer Wärmerötung (exotherme Umwandlung) ist dann vollständig irreversibel, wenn die reversible Umwandlungstemperatur unendlich hoch ist. Für diesen Grenzfall ist

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev.}}}{\infty} = 0 \quad \text{und} \quad \Delta G = \Delta H$$

Der tatsächliche Vorgang muss zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen; die endlich hohe reversible Umwandlungstemperatur mag dabei über dem Schmelzpunkt, über dem Siedepunkt oder gar über der kritischen Temperatur liegen, so dass die umgekehrte Umwandlung nicht realisierbar ist. Wir können somit schreiben

$$0 > \Delta G > -7500 \text{ cal}$$

und daraus

$$0 < \log \frac{L_{\text{Prot}}}{L_{\text{Sch.}}} < \frac{-7500}{-1364} = 5,5$$

$$1 < \frac{L_{\text{Prot}}}{L_{\text{Sch.}}} < 3,5 \cdot 10^5$$

Ist S^{**} in konstantem Ueberschuss vorhanden, so gilt für die Konzentration des Antimons in der Lösung :

$$(\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}) = K \cdot L_p^{1/2}$$

Das Verhältnis der Löslichkeiten ist somit höchstens $35^{1/2} \cdot 10^2$, also höchstens 590. Wird für die Umwandlungswärme nur der Wert von GUINCHANT und CHRÉTIEN (23) $\Delta H = -5600 \text{ cal}$ genommen, so ist das Verhältnis höchstens 110.

Das Verhältnis der Löslichkeiten ist umso kleiner, je grösser der reversible Anteil an der Umwandlung ist.

4. EINFLUSS DER KORNGRÖSSE AUF DIE LÖSLICHKEIT

Die Oberflächenenergie des roten Antimonsulfids wurde von FRICKE und DÖNGES (19) bestimmt. Sie beträgt ungefähr

$$\sigma = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cal. cm}^{-2} = 140 \text{ erg. cm}^{-2}$$

Die Zunahme der molaren Oberflächenenergie bei abnehmender Teilchengrösse führt zu einer Erhöhung der Löslichkeit. Wird von einer grossen Zahl Teilchen vom Radius r ein Mol Substanz weggelöst und an einer ebenen Fläche wieder gefällt, so ändert die Oberfläche um den Betrag

$$*O = V_M \frac{dO}{dV} = V_M \frac{\frac{dO}{dr}}{\frac{dV}{dr}} = \frac{M}{D} \cdot \frac{8\pi r \, dr}{4\pi r^2 \, dr} = \frac{2M}{Dr}$$

Das Formelgewicht M von rotem Antimonsulfid beträgt 340, die Dichte ungefähr 4. Man erhält dann:

$$*O = \frac{2 \cdot 340}{4} \cdot \frac{1}{r} = \frac{170}{r} \text{ cm}^2/\text{Mol}$$

Die Erhöhung der Löslichkeit wird ausgedrückt durch das Verhältnis der Löslichkeit eines Teilchens vom Radius r (L_r) zur Löslichkeit eines unendlich grossen Teilchens mit der molaren Oberfläche null (L_∞). Es gilt dann, in Gegenwart eines konstanten Sulfidüberschusses bei 25°C :

$$\ln \frac{L_r}{L_\infty} = \frac{\sigma \cdot *O}{2RT} \quad \text{oder} \quad \log \frac{L_r}{L_\infty} = \frac{\sigma \cdot *O}{2728}$$

In der folgenden Tabelle ist die Ausrechnung für einige Werte von r wiedergegeben

TABELLE 3

r cm	*O m ²	σ *O cal	$\log \frac{L_r}{L_\infty}$	$\frac{L_r}{L_\infty}$
1	0,017	5,6 · 10 ⁻⁴		
10 ⁻⁴	170	5,6	0,00205	1,005
10 ⁻⁵	1 700	56	0,0205	1,05
10 ⁻⁶	17 000	560	0,205	1,60
10 ⁻⁷	170 000	5 600	2,05	112

Aus diesen Werten ersieht man, dass bei submikroskopischen Teilchen von 10⁻⁶ bis 10⁻⁷ cm Radius die Löslichkeit merklich gesteigert wird.

Eine analoge Erscheinung ist von W.D. TREADWELL, S. JANETT und M. BLUMENTHAL (35) beim Silberchlorid nachgewiesen worden. Auch hier wird beim Uebergang von der grobdispersen in die kolloidale Form die Löslichkeit etwa auf das Doppelte gesteigert.

V. BESTIMMUNG DER LÖSLICHKEIT VON ROTEM ANTIMONSULFID

Zur direkten Bestimmung der Löslichkeit wurde rotes Antimon (3) sulfid mit Pufferlösungen geschüttelt, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt waren (im sauren Gebiet), oder Alkalisulfid im Ueberschuss enthielten (im alkalischen Gebiet).

Die Untersuchung des roten Antimonsulfids erlaubt, das Gleichgewicht wenn nötig von beiden Seiten her einzustellen, das heisst sowohl das Sulfid zu fällen wie auch es aufzulösen.

Zudem entwickelt das rote Antimonsulfid eine grössere Oberfläche als das schwarze und verteilt sich beim Schütteln besser in der ganzen Lösung, was die Einstellung des Gleichgewichts erleichtert.

A. DIE DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von rotem Antimon (3) sulfid

Eine Lösung von 10 g Brechweinstein in 250 ccm Wasser wurde mit 10 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert. Die dabei entstandene weisse Trübung verschwand nach Zusatz von Weinsäure.

In die kalte Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Fällung fast vollständig war. Dann wurde die Lösung, immer unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff, zum Sieden erhitzt, 15 Minuten gekocht und erkalten gelassen.

Der Niederschlag wurde abgenutscht, mehrmals mit verdünnter Säure und zuletzt mit dest. Wasser gewaschen. Er wurde im Dampftrockenschrank oder im Vakuumexsikkator getrocknet.

Wenn die Verwendung im alkalischen Gebiet vorgesehen war, wurde zur Entfernung von beigemengtem freiem Schwefel im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert.

2. Die Pufferlösungen

Bei der Auswahl der Pufferlösungen waren die folgenden Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

Die Beeinflussung der Löslichkeit durch das Anion des Puffers.

Die Flockung des roten Antimonsulfids.

Die Verschiebung der Azidität durch den Schwefelwasserstoff.

Die Löslichkeit soll von der Azidität, nicht aber von der Art der Pufferlösung abhängen. Es sind daher alle Puffer zu vermeiden, welche das dreiwertige Antimon komplex binden oder in die fünfwertige Stufe überführen könnten. Von den anorganischen Säuren sind es die Halogenwasserstoffsäuren, die in stark saurer Lösung Antimon-3-komplexe bilden. Die organischen α -oxy-carbonsäuren (Weinsäure, Citronensäure) geben im neutralen und alkalischen Gebiet starke Komplexe, die erst in stark saurer Lösung zerfallen.

Einfache Carbonsäuren und anorganische Sauerstoffsäuren bilden dagegen mit Antimon keine Komplexe in verdünnter Lösung.

In der folgenden Tabelle sind die in den verschiedenen Aziditätsbereichen verwendeten Puffer zusammengestellt. Die genaue Zusammensetzung und die am Ende des Versuches gemessenen p_H -Werte sind weiter unten, mit den Resultaten der Löslichkeitsbestimmung, angegeben.

TABELLE 4

p_H Bereich	Puffer
0 - 2	Perchlorsäure + Perchlorat
2	Chloressigsäure
3	Chloressigsäure + Chloracetat
4 - 6	Essigsäure + Acetat
	Mono- + Dikaliumphthalat
6 - 8	Mono- + Dialkaliphosphat
8 - 10	Borsäure + Borat
9 - 11	Carbonat + Bicarbonat
11 - 12	Sulphydrat + Sulfid

3. Die Flockung von Antimonsulfid-solen

Von den Pufferlösungen muss ferner verlangt werden, dass sie genügend Elektrolyten enthalten, um Antimonsulfidsole zu koagulieren, bzw. die Peptisation von Antimonsulfid zu unterdrücken.

Es wurden daher die Flockungswerte von Antimonsulfid-sol für verschiedene Elektrolyten bestimmt.

Bei einer Versuchsreihe wurde die Flockung in der Wärme vorgenommen. Eine ungefähr 0,002 molare Lösung von Brechweinstein wurde pro Liter mit 0,01 bis 0,1 Mol eines starken Elektrolyten (Perchlorsäure) versetzt, in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet, zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten durch gewöhnliches Filterpapier filtriert.

Resultate :

Konzentration der Perchlorsäure	Niederschlag	Filtrat
0,01 m	sehr gering	orange, klar
0,02 m	sehr gering	gelb, sehr trübe
0,03 m	unvollständig	gelb, trübe
0,04 m	fast vollständig	hellgelb, trübe
0,05 m	vollständig	farblos, klar

Die aus dem Brechweinstein entstehenden Kalium- und Tartrationen können gegen die Perchlorsäure vernachlässigt werden.

Es sind also bei Siedehitze 50 Millimol Perchlorsäure im Liter erforderlich, um eine vollständige Flockung des Antimonsulfids zu bewirken.

Weitere Versuche wurden in der Kälte durchgeführt. In eine 0,002 m Lösung von Brechweinstein wurde in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das so erhaltene Antimonsulfidsol zeigte auch nach mehreren Monaten keine Flockung. Je 10 ml dieses Sols wurden mit variablen Mengen verschiedener Elektrolyte versetzt.

Um eine vollständige Flockung zu erzielen, waren die folgenden Konzentrationen erforderlich (ausgedrückt in Millimol pro Liter):

Perchlorsäure	50
Natriumperchlorat	70
Salzsäure	50
Kaliumchlorid	50

Für Antimonsulfidsol mit einem Gehalt von 0,55 g im Liter gibt W. PAULI (36) folgende Flockungswerte :

Natriumchlorid	Bariumchlorid	Aluminiumchlorid
50,0	0,29	0,041

Der Wert für Natriumchlorid zeigt gute Uebereinstimmung mit den anderen 1-1-wertigen Elektrolyten.

4. Der Einfluss von Schwefelwasserstoff auf die Azidität

Nach H. KUBLI (12) betragen die Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffs :

$$\begin{aligned} K_1 &= 0,873 \cdot 10^{-7} & pK_1 &= 7,05 \\ K_2 &= 0,363 \cdot 10^{-12} & pK_2 &= 12,44 \text{ bei } 20^\circ \text{ C} \end{aligned}$$

Im sauren Gebiet liegt der Schwefelwasserstoff vorwiegend in der undissoziierten Form (H_2S) vor und beeinflusst somit die Azidität von Pufferlösungen genügender Konzentration nicht merklich.

Im Gebiet von p_{H} 7-12 dissoziiert der Schwefelwasserstoff vorwiegend zu Sulphydrat (HS'). Die Dissoziation der schwächeren Säuren wird zurückgedrängt, und die Azidität wird durch das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}'$ bestimmt. Ist die Lösung etwa 0,1 n an Salzen sehr schwacher Säuren, stellt sich bei der Sättigung mit Schwefelwasserstoff (Löslichkeit ca. 0,1 Mol pro Liter) $p_{\text{H}} \cong 7$ ein, unabhängig von der ursprünglichen Azidität des Puffers.

In diesem Gebiet war daher die Sättigung mit Schwefelwasserstoff nicht brauchbar ; statt dessen wurde überschüssiges Sulfid oder Sulphydrat zugesetzt.

5. Die Apparatur

Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgte in Rundkolben von 250-300 ccm Inhalt, die in einem Wasserbehälter geschüttelt wurden. Das Wasser wurde durch einen Thermostaten auf einer Temperatur von 25°C gehalten. Jeder Kolben war mit einem verstellbaren Gaseinleitungsrohr ausgerüstet und mit einem Ableitrohr, durch das ein Filterstäbchen in die Lösung hineingedrückt werden konnte.

Um eine Oxydation des dreiwertigen Antimons zum fünfwertigen zu verhindern, wurden die Pufferlösungen mit einem gereinigten Stickstoffstrom ausgespült, dann das rote Antimon(3)-sulfid zugegeben, einige Stunden lang Schwefelwasserstoff durchgeleitet und über Nacht unter einem Ueberdruck von Schwefelwasserstoff geschüttelt. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde die Lösung vom Ueberdruck durch das Filterstäbchen gepresst, aufgefangen und der Analyse zugeführt.

6. Darstellung des Schwefelwasserstoffs

Der Schwefelwasserstoff wurde entweder nach dem herkömmlichen Verfahren aus Schwefeleisen und Salzsäure dargestellt oder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Natriumsulfid. Darauf wurde er in einer mit Trockeneis und

Aceton gekühlten Spiralvorlage kondensiert ($K_p -60^{\circ} \text{C}$). Beim Wiederverdampfen war der Druck gross genug, um den Schwefelwasserstoff gegen eine Wassersäule von 1 m in ein Gasometer eintreten zu lassen. Damit wurde der notwendige Ueberdruck erzielt. Der nicht zur Füllung des Gasometers benötigte Schwefelwasserstoff wurde langsam verdampft und durch die Lösung geleitet.

B. DIE RESULTATE

1. Das stark saure Gebiet

Das stark saure Gebiet sei als Sonderfall vorweggenommen. In den nicht komplexbildenden Säuren gingen bei Sättigung mit Schwefelwasserstoff keine nachweisbaren Mengen Antimon in Lösung. Versuche ohne Sättigung mit Schwefelwasserstoff gaben sehr stark gestreute Resultate, die von allerlei Zufällen abhingen.

So kann rotes Antimonsulfid bei längerem Stehen an der Luft oxydiert werden. Das Oxyd täuscht dann eine merkliche, über einen weiten p_{H} -Bereich konstante Löslichkeit vor. Eine Suspension von solchem oxydiertem Antimonsulfid in Wasser reagiert sauer und enthält nachweisbare Mengen Sulfat. Ausserdem kann der bei der Zersetzung des Sulfids gebildete Schwefelwasserstoff durch die Luft oxydiert werden oder aus der Lösung verdampfen, wodurch weiteres Sulfid in Lösung geht.

Antimon (3) sulfid wird nur von mindestens 6 n Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff gelöst. In starker Schwefel- oder Salpetersäure erfolgt die Zersetzung nur unter gleichzeitiger Oxydation. Aus diesem Grunde wurde vor allem die Löslichkeit in Salzsäure untersucht.

Es wurde geprüft, ob die Fällung des Antimonsulfids und dessen Auflösung reversibel erfolgt oder ob das einmal gefällte Antimonsulfid durch Alterung schwerer löslich wird.

5 ccm 2prozentige Lösung von Brechweinstein wurden mit 100 ccm starker Salzsäure versetzt, Schwefelwasserstoff eingeleitet bis zur Fällung des Sulfids, hierauf im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, bis sich das Sulfid wieder löste, und wieder erkalten gelassen, bis sich das Sulfid erneut bildete. Dabei wurden die Temperaturen notiert, bei denen die Lösung klar oder wieder undurchsichtig rot wurde.

Konzentration der Salzsäure	Auflösung bei °C	Fällung bei °C	Temperatur- intervall
4 n	76	70	6
4 n, etwas eingeeengt	84	74	10
3 n	96-98	89-90	7-8
2,5 n	Siedehitze	unmittelbar unter Siede- hitze	2-3

Aus diesen Resultaten darf man schliessen, dass bei rotem Antimonsulfid keine wesentliche Verminderung der Löslichkeit durch Alterung eintritt.

Dagegen wird die Umwandlung in die schwarze Modifikation durch die Chlorionen stark beschleunigt. Wird z.B. rotes Antimonsulfid mit Schwefelsäure 1:2 gekocht, so ist die Löslichkeit gering und es erfolgt keine Umwandlung. Sättigt man dagegen die Schwefelsäure mit Kaliumchlorid, so wird die Löslichkeit gross und die Umwandlung in die schwarze Modifikation erfolgt rasch. Sie gelingt sogar in 0,2 n Perchlorsäure, die mit Kaliumchlorid gesättigt ist.

Die Löslichkeit wurde bestimmt :

- in 3 bis 6 n Salzsäure
- in mit Kaliumchlorid gesättigter Schwefelsäure
- in Gemischen von Schwefelsäure und Salzsäure.

TABELLE 5

(H ⁺)	(Cl ⁻)	(Sb)	Bemerkung
3	3	$1,5 \cdot 10^{-7}$	Salzsäure
4	4	$1,87 \cdot 10^{-6}$	"
5	5	$8,9 \cdot 10^{-6}$	"
6	6	$2,85 \cdot 10^{-4}$	"
9	KCl gesättigt	$1,6 \cdot 10^{-5}$	H ₂ SO ₄ + KCl
6	KCl "	$1,5 \cdot 10^{-6}$	"
9	3	$2,1 \cdot 10^{-4}$	H ₂ SO ₄ + HCl
9	4,5	$2,25 \cdot 10^{-3}$	"
12	1,2	$3 \cdot 10^{-4}$	"
12	3	$2,2 \cdot 10^{-2}$	"
12	6	0,255	"

In Fig. 1 ist der Logarithmus der Antimonkonzentration in der Lösung in Funktion des Logarithmus der Säurenormalität dargestellt.

Der Kurvenast I stellt die Werte für 3 bis 6 n Salzsäure dar.

Im Kurvenast II ist die Chlorionenkonzentration konstant und gleich 3 n.

Im Kurvenast III ist die Konzentration der Chlorionen gleich 6.

(Fig. 1 siehe nächste Seite)

Die mittleren Steigungen für die drei Kurvenäste betragen :

Kurvenast I	11,05
" II	8,6
" III	9,8

Auch wenn die Konzentration der Chlorionen konstant gehalten wird, steigt die Löslichkeit des Antimonsulfids bei zunehmender Säurekonzentration sehr steil an und zwar viel steiler, als man nach der Theorie erwarten könnte.

Die Funktion

$$(\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}) = K \cdot (\text{H}^{\cdot})^3$$

woraus

$$\text{Log} (\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}) = \text{Log} K + 3 \cdot \text{Log} (\text{H}^{\cdot})$$

gibt nämlich in bilogarithmischer Darstellung eine Gerade mit der Steigung 3.

2. Das schwach saure Gebiet

Im schwach sauren und neutralen Gebiet besteht der Bodenkörper immer aus rotem Antimon(3)sulfid.

Die p_{H} -Werte wurden mit Hilfe der Glaselektrode in den frisch aus dem Reaktionsgefäß herausgedrückten Lösungen bestimmt.

Wenn keine Messung erfolgte und der p_{H} -Wert nur aus Analogie mit gleichartigen Versuchen geschätzt wurde, so ist dies in der folgenden Tabelle 6 mit dem Vermerk (gesch.) angegeben.

Die Lösungen wurden in allen Versuchen mit Schwefelwasserstoff von etwa 0,1 Atmosphäre Ueberdruck gesättigt.

Fig.1

Löslichkeit in starken Säuren

• Eigene Werte

○ Werte von Lang

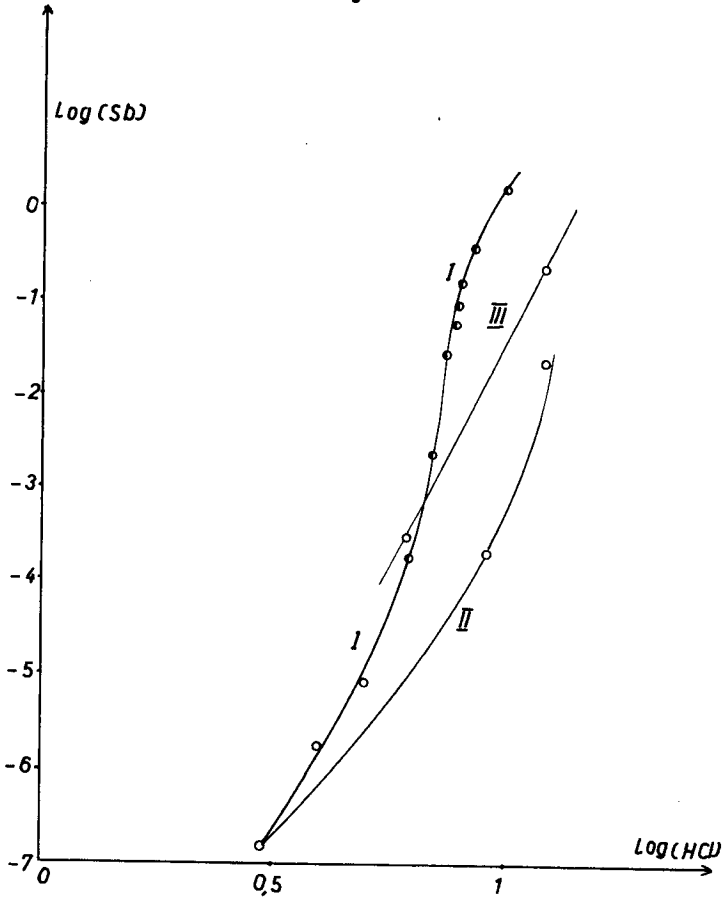


TABELLE 6

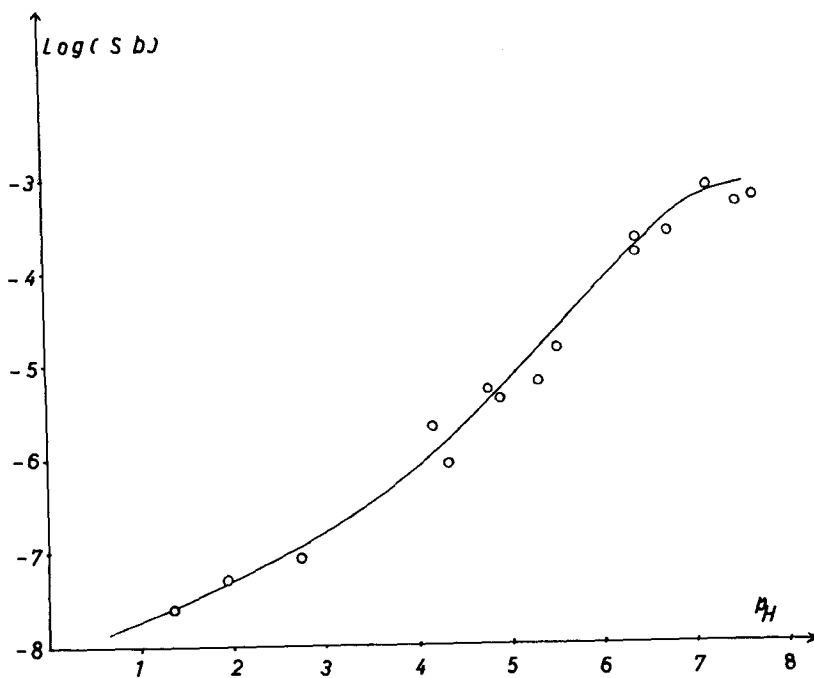
Löslichkeit von rotem Antimon (3) 'sulfid

Nr.	Zusammensetzung der Lösung	pH	Löslichkeit in Grammatom Sb pro Liter
1	1 n H ₂ SO ₄ + 0,00125 n Alaun	0,6	1,5 · 10 ⁻⁸
2	0,1 n H ₂ SO ₄ + 0,00125 n Alaun	1,35	2,5 · 10 ⁻⁸
3	0,1 n ClCH ₂ COOH + 0,05 n MgSO ₄	1,93	5 · 10 ⁻⁸
4	0,1 n ClCH ₂ COOH + 0,05 n NaOH	2,76	8 · 10 ⁻⁸
5	0,05 n CH ₃ COOH + 0,025 n NaOH + + 0,1 n NaClO ₄	4,2	2 · 10 ⁻⁶
6	wie Nr. 5	4,34	0,8 · 10 ⁻⁶
7	0,05 n CH ₃ COOH + 0,05 n NaOH + + 0,1 n NaClO ₄	4,8	5 · 10 ⁻⁶
8	0,05 m K-H-Phthalat + + 0,025 n NaOH + 0,1 n NaClO ₄	4,90	4 · 10 ⁻⁶
9	0,05 m KH ₂ PO ₄ + 0,005 n NaOH + + 0,1 n NaClO ₄	5,33	6,05 · 10 ⁻⁶
10	0,05 m K-H-Phthalat + + 0,045 n NaOH + 0,1 n NaClO ₄	5,55	1,43 · 10 ⁻⁵
11	0,05 m KH ₂ PO ₄ + 0,025 n NaOH + + 0,1 NaClO ₄	6,4 gesch.	1,4 · 10 ⁻⁴
12	wie Nr. 11	6,39	1,95 · 10 ⁻⁴
13	0,05 m H ₃ BO ₃ + 0,025 n NaOH + + 0,1 n NaClO ₄	6,75	2,4 · 10 ⁻⁴
14	0,05 m NaHCO ₃ + 0,025 n NaOH + + 0,1 n NaClO ₄	7,22	7,2 · 10 ⁻⁴
15	0,05 m NaHCO ₃ + 0,025 n NaOH + + 0,1 n NaClO ₄	7,5	4,8 · 10 ⁻⁴
16	0,1 m NaHCO ₃ + 0,05 n NaOH + + 0,1 n NaClO ₄	7,67	5,7 · 10 ⁻⁴

Fig. 2

Löslichkeit in schwach sauren und neutralen

Puffern nach Tabelle 6



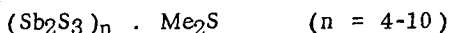
3. Das alkalische Gebiet

Wie bereits dargelegt, musste für das alkalische Gebiet eine andere Versuchstechnik angewandt werden als für das schwach saure und neutrale Gebiet. Da an Stelle der Sättigung mit Schwefelwasserstoff die Zugabe von verdünnten Sulfidlösungen trat, war die Konzentration an Sulfidschwefel kleiner als bei den vorangehenden Versuchen. Die Werte der Löslichkeit sind daher nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar.

Da keine für das Gebiet über $p_H = 10$ verwendbare Glaselektrode zur Verfügung stand, sind die höheren p_H -Werte entweder der Literatur entnommen oder aus der zweiten Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs, unter Annahme des Wertes von KUBLI (12) berechnet.

Letztere können jedoch nur für den ursprünglichen Zustand der Lösung Gültigkeit beanspruchen, nicht aber für die mit Antimonsulfid gesättigte Lösung: in dieser muss man sich nämlich den Schwefel hauptsächlich an das Antimon gebunden denken, und die Azidität wird durch die Dissoziation der Thioantimonigen Säure beherrscht.

Bei p_H -Werten über 10 wandelt sich das rote Antimon(3)sulfid in einen braunen Körper um. Bildungsweise und Untersuchung derartiger Körper soll in einem folgenden Kapitel besprochen werden. Es sei nur vorweggenommen, dass diese Körper die allgemeine Zusammensetzung



aufweisen.

Die bei fast allen Versuchen verwendete Kaliumsulfidlösung wurde folgendermassen hergestellt: 12 g Kaliumhydroxyd wurden in 200 ccm dest. Wasser gelöst und im gereinigten Stickstoffstrom ausgekocht. Die eine Hälfte dieser Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt. (Bildung des Sulphydrates). Dann wurde die andere Hälfte der Kalilauge zugegeben und die Lösung mit ausgekochtem Wasser verdünnt. Die Lösung wurde unter Stickstoff aufbewahrt. Sie war nahezu farblos, gab beim Ansäuern mit Salzsäure keine Opaleszenz. Gegenüber der Formel K_2S war ein Schwefelüberschuss von weniger als 1% enthalten.

TABELLE 7

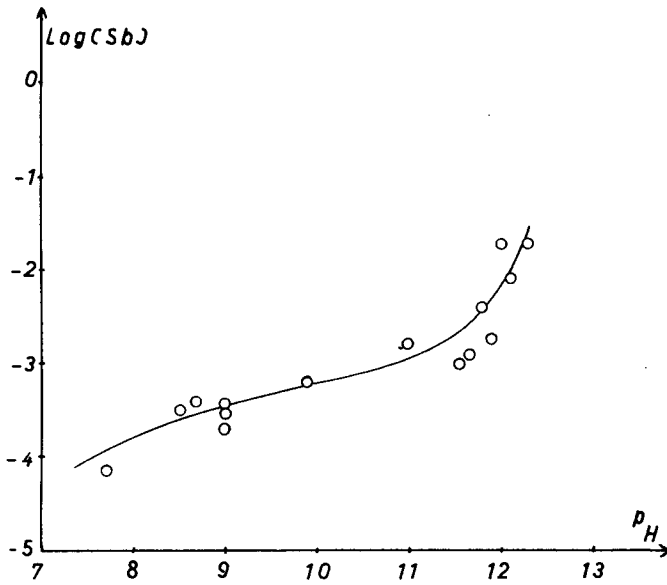
Löslichkeit von rotem Antimon (3) sulfid und seiner Umwandlungsprodukte
in alkalischen, sulfidhaltigen Pufferlösungen

Nr.	Zusammensetzung der Lösung	P _H		(S ^{''})		(Sb)
		ber.	gem.	Anfang	Ende	
17	0,05 m KH ₂ PO ₄ + 0,025 m K ₂ S	-	7,7	0,025	-	7,0 · 10 ⁻⁵
18	0,05 m KH ₂ PO ₄ + 0,020 m NaOH + + 0,02 m K ₂ S	-	8,53	0,02	-	3,2 · 10 ⁻⁴
19	0,05 m KH ₂ PO ₄ + 0,035 m K ₂ S	-	8,69	0,035	-	3,9 · 10 ⁻⁴
20	0,05 m H ₃ BO ₃ + 0,02 m NaOH + + 0,005 m K ₂ S	-	9,005	0,005	-	2,05 · 10 ⁻⁴
21	0,05 m H ₃ BO ₃ + 0,0125 m NaOH + + 0,0125 m K ₂ S	-	9,01	0,0125	-	3,1 · 10 ⁻⁴
22	0,05 m H ₃ BO ₃ + 0,005 m NaOH + + 0,0225 m K ₂ S	-	9,00	0,0225	-	3,3 · 10 ⁻⁴
23	0,05 m NaHCO ₃ + 0,025 m K ₂ S	-	9,9	0,025	-	6,55 · 10 ⁻⁴
24	0,022 m K ₂ S + 0,02 m HCl + + 0,1 m NaClO ₄	11	-	0,022	-	1,62 · 10 ⁻³
25	0,0045 m K ₂ S + 0,0005 m HCl + + 0,1 m NaClO ₄	11,55	-	0,0045	-	1 · 10 ⁻³
26	0,012 m K ₂ S + 0,006 m HCl + + 0,15 m NaClO ₄	11,63	-	0,006	0,0062	1,2 · 10 ⁻³
27	0,022 m K ₂ S + 0,011 m HCl + + 0,2 m NaClO ₄	11,8	-	0,022	0,0143	3,8 · 10 ⁻³
28	0,011 m K ₂ S + 0,001 m HCl + + 0,1 m NaClO ₄	11,9	-	0,011	-	1,8 · 10 ⁻³
29	0,044 m K ₂ S + 0,022 m HCl + + 0,2 m NaClO ₄	12	-	0,044	0,0663	0,0195
30	0,022 m K ₂ S + 0,002 m HCl + + 0,1 m NaClO ₄	12,1	-	0,022	-	8,3 · 10 ⁻³
31	0,044 m K ₂ S + 0,004 m HCl + + 0,1 m NaClO ₄	12,3	-	0,044	-	0,019

Fig.3

Löslichkeit in alkalischen Puffern

nach Tabelle 7



Ferner wurde die Löslichkeit von Antimon(3)sulfid in verdünnter Alkalilauge und in alkalischen Pufferlösungen ohne Zusatz von Alkalisulfid bestimmt. Es wurden auch einige Versuche mit schwarzem Antimonsulfid durchgeführt. In Kalilauge über 0,2 n entsteht aus dem roten Antimonsulfid nicht das braune Polythioantimonit, sondern ein ockergelber Körper, bei welchem das Verhältnis Sb : S ungefähr 2 : 1 beträgt. Die Bildungsweise, die Farbe und das Verhältnis Sb : S zeigen, dass es sich dabei um das als "Crocus Antimonii" bekannte Kaliumthiooxyantimonit der ungefähren Zusammensetzung $K_3Sb_5O_7S_2$ handelt.

TABELLE 8

Löslichkeit in alkalischen Pufferlösungen
ohne Zusatz von Alkalisulfid

Rotes Antimonsulfid

Nr.	Zusammensetzung der Lösung	pH	(Sb)
32	0,2 n $(NH_4)_2CO_3 + KCl$	8,87	$1,2 \cdot 10^{-3}$
33	0,2 n $Na_2B_4O_7 + KCl$	9,2 ber	$6 \cdot 10^{-4}$
34	0,2 n $K_2CO_3 + KCl$	10,12	$2 \cdot 10^{-3}$
35	2,0 n NH_4OH	11,8 ber	$5,7 \cdot 10^{-3}$

Schwarzes Antimonsulfid

36	2 n $(NH_4)_2CO_3$	8,9 ber	$5 \cdot 10^{-4}$
37	2 n Na_2CO_3	11 ber	$2,7 \cdot 10^{-3}$
38	2 n NH_4OH	11,8 ber	$3,5 \cdot 10^{-3}$

(Tabelle 9 siehe nächste Seite)

Die Normalität der Lauge am Ende des Versuches wurde durch Titration mit Salzsäure auf Methylorange bestimmt. Dabei werden auch die Antimonite und Thioantimonite zersetzt, und rotes Antimonsulfid fällt aus. Um den Endpunkt zu erkennen, war es nötig, auf Indikatorpapier zu tüpfeln, oder es wurde ein Säureüberschuss zugegeben, das Antimonsulfid nach Erwärmen abfiltriert und im Filtrat der Säureüberschuss zurücktitriert.

Das bei einigen Versuchen zugegebene Cadmiumhydroxyd sollte die entstehenden Sulfidionen binden, doch erfüllte es diese Aufgabe nur zu einem geringen Teil.

TABELLE 9

Löslichkeit von Antimon (3) sulfid in
verdünnter Alkalilauge

Nr.	Zusammensetzung der Lösung am Anfang des Versuches	Normalität d. Lauge (Ende)	(Sb) Grammatom/Lit.
39	0,01 n KOH + 0,1 n NaClO_4 + $\text{Cd}(\text{OH})_2$	0,01	$1,8 \cdot 10^{-3}$
40	0,02 n KOH + 0,1 n NaClO_4 + $\text{Cd}(\text{OH})_2$	0,017	$2,75 \cdot 10^{-3}$
41	0,02 n KOH + KCl	0,012	$2,5 \cdot 10^{-3}$
42	0,05 n KOH + 0,1 n NaClO_4 + $\text{Cd}(\text{OH})_2$	0,020	$5,1 \cdot 10^{-3}$
43	0,1 n KOH + KCl	0,07	$2,05 \cdot 10^{-2}$
44	0,2 n KOH + KCl	0,20	$6,0 \cdot 10^{-2}$
45	0,42 n KOH	0,38	$7,7 \cdot 10^{-2}$
46	1 n KOH	0,97	$4,9 \cdot 10^{-2}$
47	1 n NaOH	0,95	$9,1 \cdot 10^{-2}$

Bei den Versuchen No. 41 und 43 war der Bodenkörper braun (Poly-Thioantimonit), bei No. 44 bis 47 war er gelb (Thiooxyantimonit). Mit der Bildung des letzteren nimmt die Löslichkeit wieder ab: die Kaliumverbindung ist schwerer löslich als die auf analoge Weise sich bildende Natriumverbindung.

VI. DISKUSSION DER RESULTATE

1. DER ZUSTAND DES SULFIDSCHWEFELS IN DEN PUFFERLÖSUNGEN

Die für die Bestimmung der Löslichkeit von Antimon(3)-sulfid verwendeten Pufferlösungen enthielten im allgemeinen 0,01 bis 0,1 m Sulfidschwefel im Liter; dieser kann als gelöster Schwefelwasserstoff, als Sulfhydrat oder als Sulfidion vorliegen. Die Konzentrationen dieser drei Stoffe sind durch die Dissoziationsgleichgewichte miteinander verknüpft.

Nimmt man die gesamte Konzentration des Sulfidschwefels als konstant an und setzt sie gleich 0,1 Mol/Liter, so erhält man das Gleichungssystem:

$$\left\{ \begin{array}{l} (H_2S) + (HS') + (S'') = 0,1 \\ \frac{(HS') (H^+)}{(H_2S)} = 10^{-7,06} \\ \frac{(S'') (H^+)}{(HS')} = 10^{-12,44} \end{array} \right.$$

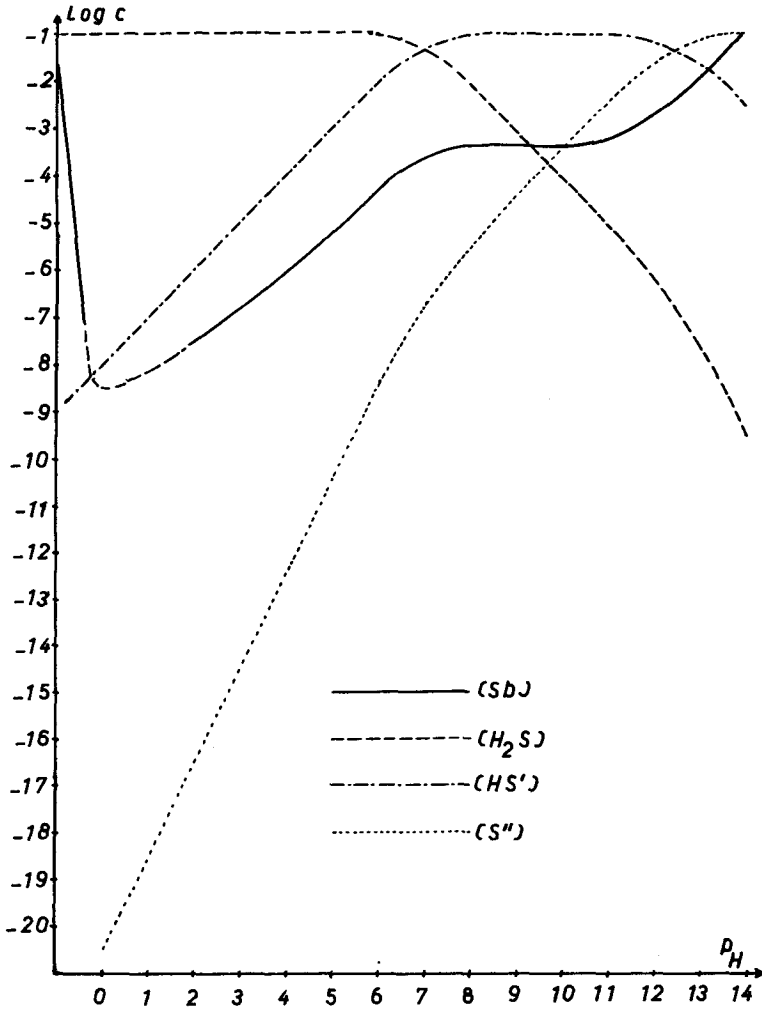
Die Lösung dieses Gleichungssystems ist in Figur 4 graphisch dargestellt. Die vier Kurven stellen in logarithmischem Masstab die Konzentrationen von Schwefelwasserstoff, Sulfhydrat und Sulfidion, sowie die Löslichkeit von Antimon-sulfid in Abhängigkeit vom p_H dar.

Die Löslichkeitskurve fällt von negativen p_H -Werten bis $p_H = 0$ sehr steil ab, bis zu einem Minimum, dessen Lage nicht genau festgestellt werden kann, weil die Löslichkeit unter der Grenze der Nachweisbarkeit des Antimons liegt.

Von diesem Minimum bis zu $p_H = 7$ steigt die Löslichkeit an und bleibt dann bis $p_H = 11$ ungefähr gleich. In diesem ganzen Bereich ($p_H 2 - 11$) verläuft die Löslichkeitskurve ungefähr parallel zur (HS'') -Kurve. Bei $p_H = 11$ beginnt ein neuer Anstieg, parallel zur (S'') -Kurve.

Fig. 4

Zustand des Sulfidschwefels und Verlauf
der Löslichkeit



2. DIE LÖSLICHKEIT IN STARKEN SÄUREN

Eine direkte Ueberprüfung des berechneten Löslichkeitsproduktes wäre nur möglich durch Untersuchung der Löslichkeit in ideal verdünnten, nicht komplexbildenden starken Säuren. Dies ist jedoch beim Antimonsulfid nicht einmal angenähert durchführbar, weil die Löslichkeit viel zu klein ist für die analytische Bestimmung.

Nimmt man für die Konstante

$$K = \frac{(\text{Sb}^{\cdots})^2 (\text{H}_2\text{S})^3}{(\text{H}^+)^6}$$

den von uns berechneten Wert $5,3 \cdot 10^{-35}$ an, so müsste die Löslichkeit in 1 n Perchlorsäure ohne überschüssigen Schwefelwasserstoff wie folgt berechnet werden :

$$\text{Löslichkeit } L = (\text{Sb}^{\cdots}) \quad (\text{H}_2\text{S}) = \frac{3}{2} (\text{Sb}^{\cdots}) = \frac{3}{2} L$$

$$L^5 \left(\frac{3}{2}\right)^3 = 5,3 \cdot 10^{-35}$$

$$L = \left(\frac{5,3 \cdot 8}{27}\right)^{1/5} \cdot 10^{-7} = 1,1 \cdot 10^{-7} \quad \begin{array}{l} \text{Grammatom} \\ \text{Sb / Liter} \end{array}$$

Die Versuche ergaben stark gestreute Resultate in der Grössenordnung von 10^{-6} bis 10^{-5} , wobei die höhere Löslichkeit von einem Oxydgehalt des verwendeten Antimonsulfids oder von einer Oxydation durch den Luftsauerstoff herrühren kann.

Wird die Lösung dagegen mit Schwefelwasserstoff von Atmosphärendruck gesättigt, so ergibt sich die zu erwartende Löslichkeit aus folgender Rechnung :

$$(\text{H}_2\text{S}) = 0,1018 \approx 10^{-1} \quad (\text{Sb}^{\cdots})^2 = 5,3 \cdot 10^{-32} \cdot (\text{H}^+)^6$$

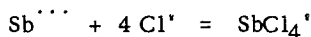
$$L = (\text{Sb}^{\cdots}) = 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot (\text{H}^+)^3$$

oder, wenn man die Bildung von Antimonylion annehmen will

$$L = (\text{SbO}^{\cdot}) = 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot (\text{H}^+)$$

Die Versuche in 0,1 - 10 n Perchlorsäure oder Schwefelsäure ergaben keine sich von den Blindeffekten der Analyse abhebenden Resultate, lagen doch die zu erwartenden Löslichkeitswerte um 6 bis 10 Grössenordnungen unter der Grenze der analytischen Bestimmbarkeit. Man kann daraus einzig schliessen, dass das von KAPUSTINSKI ursprünglich berechnete Löslichkeitsprodukt unhaltbar ist.

Bei den Versuchen in starker Salzsäure und in Gemischen von Salz- und Schwefelsäure liegen die Resultate um viele Grössenordnungen höher, als nach der Berechnung für nicht komplexbildende Säuren zu erwarten wäre. Es muss daher eine Komplexbildung angenommen werden, etwa nach der Gleichung :



Es gilt dann nach dem Massenwirkungsgesetz :

$$(\text{SbCl}_4') = K \cdot (\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}) (\text{Cl}')^4 = 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot K \cdot (\text{H}')^3 (\text{Cl}')^4$$

oder, wenn man $(\text{H}') = (\text{Cl}') = (\text{HCl})$ setzt :

$$(\text{SbCl}_4') = 2,3 \cdot 10^{-6} K (\text{HCl})^7$$

Wie bereits dargelegt, steigt jedoch die Löslichkeit von Antimonsulfid in 3 bis 6 n Salzsäure ungefähr mit der elften Potenz der Salzsäurekonzentration. Nach den Resultaten von LANG (13) ist der Anstieg in Salzsäure über 6 n noch steiler.

In den hier in Frage stehenden recht konzentrierten Lösungen ist es nicht mehr möglich, die Aktivitätskoeffizienten nach dem Debye-Hückel'schen Grenzgesetz zu berechnen. Man befindet sich vielmehr in dem Gebiet, wo der Aktivitätskoeffizient mit zunehmender Ionenstärke der Lösung zunimmt.

Da die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen nicht bekannt sind, werden die Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure der folgenden Berechnung zugrundegelegt. Sie wurden von RANDALL und YOUNG (37) aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und des Dampfdruckes berechnet.

Setzt man

$$f_{\text{H}'} = f_{\text{Cl}'} = f_{\text{HCl}}^{1/2}$$

kann man die obige Gleichung umformen :

$$\begin{aligned} f_{\text{SbCl}_4'} (\text{SbCl}_4') &= 2,3 \cdot 10^{-16} K (\text{H}')^3 (\text{Cl}')^4 f_{\text{HCl}}^{7/2} = \\ &= 2,3 \cdot 10^{-16} K (\text{HCl})^7 f_{\text{HCl}}^{7/2} \end{aligned}$$

In der folgenden Tabelle 10 wird für verschiedene Salzsäurekonzentrationen das Produkt :

$$2,3 \cdot 10^{-16} (\text{HCl})^7 f_{\text{HCl}}^{7/2} = \frac{f_{\text{SbCl}_4'} \cdot (\text{SbCl}_4')}{K} = A$$

berechnet und mit dem experimentell gefundenen Wert von (SbCl_4') verglichen. Das Verhältnis

$$\frac{(\text{SbCl}_4')}{A} = \frac{K}{f_{\text{SbCl}_4'}}$$

gibt ein Mass für die Stärke der Komplexbildung durch die Salzsäure, wenn man das berechnete Löslichkeitsprodukt des Antimonsulfids als richtig betrachtet.

TABELLE 10

(HCl)	$\log f_{\text{HCl}}$	A	(SbCl_4')	$\frac{K}{f_{\text{SbCl}_4'}}$
3	0,1205	$1,33 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$11,3 \cdot 10^4$
4	0,246	$2,78 \cdot 10^{-11}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$6,73 \cdot 10^4$
5	0,3757	$1,46 \cdot 10^{-10}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^4$
6	0,5078	$3,81 \cdot 10^{-9}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^4$

Werte von Lang :

6	0,5078	$3,81 \cdot 10^{-9}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^4$
7,2	0,659	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^5$
7,8	0,751	$1,71 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$9,35 \cdot 10^5$
8,5	0,820	$5,38 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$6,9 \cdot 10^5$
9,8	1,0	$6,35 \cdot 10^{-6}$	2	$3,14 \cdot 10^5$

Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass der Quotient $K : f_{\text{SbCl}_4}'$ in 3-6 n Salzsäure angenähert konstant bleibt, obwohl die Löslichkeit um drei Grössenordnungen zunimmt. Die Werte von LANG sind in der Originalarbeit in Gewichtprozenten ausgedrückt, ohne dass die Dichte der Lösungen angegeben wurde. Die Umrechnung in Molaritäten konnte daher nur schätzungsweise erfolgen, was vielleicht gewisse Abweichungen zu erklären vermag.

Offenbar wird in starker Salzsäure auch noch die Bildung höherer Komplexe des Antimons begünstigt.

Auch dürfte die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs bei zunehmender Konzentration der Salzsäure abnehmen, was die Löslichkeit des Antimonsulfids erhöht.

Nimmt man für $K/f_{\text{SbCl}_4'}$, den Mittelwert der ersten vier Werte, nämlich $7,9 \cdot 10^4$, so erhält man für die Löslichkeit von Antimonsulfid in Salzsäure den Ausdruck :

$$L = (\text{SbCl}_4') = \frac{5,75 \cdot 10^{-13}}{(\text{H}_2\text{S})^{3/2}} (\text{HCl})^7 f_{\text{HCl}}^{7/2}$$

Für das Mass der Komplexbildung durch die Salzsäure ergibt sich dann :

$$\frac{(\text{SbCl}_4')}{a_{\text{Sb} \dots}} = \frac{K}{f_{\text{SbCl}_4'}} (\text{Cl}')^4 f_{\text{HCl}}^2$$

In 2 n Salzsäure ist $f_{\text{HCl}} = 1$. Es ergibt sich dann :

$$\frac{(\text{SbCl}_4')}{a_{\text{Sb} \dots}} = 7,9 \cdot 10^4 \cdot 16 = 1,26 \cdot 10^6$$

Gewöhnlich wird jedoch eine weit schwächere Komplexbildung angenommen. Für die gleiche Löslichkeit müsste dann ein höherer Wert des Löslichkeitsproduktes angenommen werden. Wäre z.B. in 2 n Salzsäure

$$\frac{(\text{SbCl}_4')}{a_{\text{Sb} \dots}} = 1,26 \cdot 10^2$$

so müsste man ein 10^8 mal grösseres Löslichkeitsprodukt annehmen.

Die Löslichkeit in nicht komplexbildenden Säuren ohne überschüssigen Schwefelwasserstoff wäre $10^{8/5} = 14,5$ mal grösser, in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelwasserstoff 10^4 mal grösser. Diese Werte würden auch nicht im Widerspruch stehen zu den experimentellen Löslichkeiten.

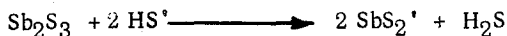
Es wäre dann :

$$\begin{aligned} L_{\text{P}_{\text{Sb}_2\text{S}_3}} &= 1,7 \cdot 10^{-85} \\ K &= \frac{(\text{Sb} \dots)^2 (\text{H}_2\text{S})^3}{(\text{H}')^6} = 5,3 \cdot 10^{-27} \end{aligned}$$

3. DIE LÖSLICHKEIT ZWISCHEN p_H 2 UND 11

Im Bereich zwischen p_H 2 und 11 verläuft die Löslichkeitskurve des Antimon-sulfids angenähert parallel der Konzentration des Sulfhydrations; von p_H 2 bis 7 steigt sie an, um dann bis gegen p_H 11 horizontal zu verlaufen.

Die Reaktionsgleichung :



kann den Verlauf von p_H 2 bis 7 befriedigend darstellen, weil dort die Schwefelwasserstoffkonzentration in den gesättigten Lösungen konstant bleibt. Bei höheren p_H -Werten nimmt sie wegen der Dissoziation zum Sulfhydrat ab, sodass die Löslichkeit weiter ansteigen müsste, wenn auch nicht mehr so steil.

Es ist möglich, dass dieser Anstieg durch die mit der beginnenden Umwandlung des Bodenkörpers verbundenen Verminderung der Löslichkeit kompensiert wird.

Auch kann der entstehende Schwefelwasserstoff an das eine Metasulfoantimonion angelagert werden und drängt das Gleichgewicht nicht mehr zurück.

Unter dieser Annahme wurde in der folgenden Tabelle 11 die Konstante :

$$K = \frac{(\text{SbS}_2')}{(\text{HS}')}$$

berechnet.

(SbS_2') wurde der experimentell bestimmten Löslichkeit gleichgesetzt.

(HS') wurde bei Lösungen, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt waren, aus der Löslichkeit und der ersten Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs berechnet; bei den übrigen Versuchen wurde es der Konzentration des zugesetzten Sulfhydrats gleichgesetzt, ausser bei No. 17, wo eine Korrektur für die Hydrolyse des Sulfhydrates zum Schwefelwasserstoff gemacht wurde.

Von den K-Werten aus den Versuchen No. 4 bis 23 wurde das geometrische Mittel berechnet. Die Versuche 24 und 25 fallen aus der Reihe, weil hier bereits die Bildung von Orthosulfoantimonit beginnt.

Der niedrigste der gefundenen K-Werte zwischen p_H 2,7 und 10 beträgt $3 \cdot 10^{-3}$ (No. 9), der höchste $4 \cdot 10^{-2}$ (No. 20).

In einem Bereich von 7 p_H -Einheiten bleibt somit K innerhalb einer Zehnerpotenz konstant. Doch fällt auf, dass bei den Versuchen No. 20 bis 22, wo bei sonst gleichen Bedingungen nur der Sulfhydratgehalt variiert wurde, K ziemlich stark ändert. Die Löslichkeit des Antimonsulfids nimmt bei steigender Konzentration des Sulfhydrats nur wenig zu, viel weniger als bei Annahme einer direkten Proportionalität zu erwarten wäre.

TABELLE 11

$$\text{Berechnung der Konstante } K = \frac{(\text{Sbs}_2^{\circ})}{(\text{HS}^{\circ})}$$

Versuch Nr	pH	(Sbs ₂ [°])	(HS ['])	K	log K
4	2,76	8.10 ⁻⁸	5,5.10 ⁻⁶	1,45.10 ⁻²	0,16 - 2
5	4,2	2.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻⁴	1,25.10 ⁻²	0,10 - 2
6	4,34	8.10 ⁻⁷	2.10 ⁻⁴	4.10 ⁻³	0,60 - 3
7	4,8	5.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁴	8,3.10 ⁻³	0,92 - 3
8	4,9	4.10 ⁻⁶	8.10 ⁻⁴	5.10 ⁻³	0,70 - 3
9	5,33	6.10 ⁻⁶	2.10 ⁻³	3.10 ⁻³	0,48 - 3
10	5,55	1,4.10 ⁻⁵	3,5.10 ⁻³	4.10 ⁻³	0,60 - 3
11	6,4	1,4.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	7.10 ⁻³	0,85 - 3
12	6,4	1,95.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	9,75.10 ⁻³	0,99 - 3
13	6,75	2,4.10 ⁻⁴	3,5.10 ⁻²	6,85.10 ⁻³	0,83 - 3
14	7,22	7,2.10 ⁻⁴	6.10 ⁻²	1,2.10 ⁻²	0,08 - 2
15	7,5	4,8.10 ⁻⁴	7.10 ⁻²	6,85.10 ⁻³	0,83 - 3
16	7,67	5,7.10 ⁻⁴	8.10 ⁻²	7,1.10 ⁻³	0,85 - 3
17	7,7	7.10 ⁻⁵	2.10 ⁻²	3,5.10 ⁻³	0,54 - 3
18	8,5	3,2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	1,6.10 ⁻²	0,20 - 2
19	8,69	3,9.10 ⁻⁴	3,5.10 ⁻²	1,1.10 ⁻²	0,04 - 2
20	9	2.10 ⁻⁴	5.10 ⁻³	4.10 ⁻²	0,60 - 2
21	9	3,1.10 ⁻⁴	1,25.10 ⁻²	2,5.10 ⁻²	0,40 - 2
22	9	3,3.10 ⁻⁴	2,25.10 ⁻²	1,54.10 ⁻²	0,19 - 2
23	9,9	0,55.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻²	2,62.10 ⁻²	0,42 - 2
24	11	1,62.10 ⁻³	2,2.10 ⁻²	7,35.10 ⁻²	
25	11,55	1.10 ⁻³	4,5.10 ⁻³	0,22	

Total 19,38 - 60

log K = 0,969 - 3

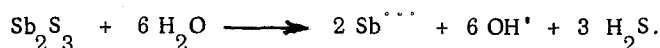
$$K = 9,3.10^{-3} = 10^{-2,03}$$

Zudem liegen bei den Versuchen No. 4 bis 17 nur vier Werte von K über dem geometrischen Mittelwert, bei den Versuchen No. 18 bis 25 kein einziger darunter.

Es ist somit möglich, dass die Löslichkeit von Antimonsulfid auch noch durch andere Reaktionen beeinflusst wird. Hierzu kommen vor allem die im folgenden Abschnitt behandelten Reaktionen des Hydroxyl- und des Sulfidions in Frage.

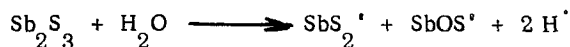
Da dreiwertiges Antimon gegenüber Schwefel die Koordinationszahl 3 besitzt, ist die Existenz des Ions SbS_2^+ in monomerer Form unwahrscheinlich. Die koordinative Absättigung des Antimons ist auf zwei Wegen denkbar: durch Polymerisation oder durch Anlagerung eines dritten Teilchens, z.B. eines Wassermoleküls.

WEIGEL bestimmte die Löslichkeit von grauem Antimonsulfid in reinem Wasser auf konduktometrischem Wege und fand dafür den Wert $5,2 \cdot 10^{-6}$ Mol Sb_2S_3 im Liter, entsprechend $1,04 \cdot 10^{-5}$ Grammatom Antimon. Weigel machte Annahmen über die Natur der bei der Auflösung entstehenden Ionen, die ziemlich sicher nicht zutreffen (KOLTHOFF (3)). Auch spricht der ganze Verlauf der Löslichkeitskurve gegen die Reaktion



Eine Auflösung nach dieser Gleichung würde nämlich durch ein saures Milieu begünstigt, durch ein alkalisches zurückgedrängt.

Eher könnte man die Reaktion so schreiben:



Bei Annahme der von Weigel gefundenen Löslichkeit wäre $\text{pH} = 5$, und die Löslichkeit würde in der von uns gefundenen Größenordnung liegen.

4. LÖSLICHKEITSGLEICHGEWICHTE IM STARK ALKALISCHEN GEBIET

a) Die Reaktionsgleichungen

Es soll im Folgenden versucht werden, die Auflösung von Antimon(3)sulfid in Alkalisulfid und in Alkalilauge zu formulieren und aus den experimentell gefundenen Löslichkeiten die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen zu berechnen.

Zunächst war die Frage zu beantworten, ob sich das Antimon in alkalischer Lösung eher mit Schwefel oder mit Sauerstoff verbindet, ob also leichter Thioantimonit oder Antimonit gebildet wird.

Wenn Thioantimonit in Alkalilauge weitgehend in Antimonit und Alkalisulfid zerfallen würde, dann müsste in der Lösung suspendiertes Eisen(3)hydroxyd in schwarzes Eisensulfid umgewandelt werden. Der Versuch zeigte, dass dies nicht der Fall ist.

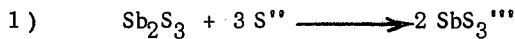
Umgekehrt konnte Eisen(3)sulfid, das in Natronlauge suspendiert war, durch Zusatz von Antimonit in das Eisen(3)-hydroxyd übergeführt werden.

Wird jedoch statt des Eisens das $\text{Cd}(\text{OH})_2$ verwendet, wobei das entsprechende Sulfid viel schwerer löslich ist, so bildet sich im ersten Falle das gelbe Cadmiumsulfid, das sich bei Zusatz von überschüssigem Antimonit nicht mehr verändert.

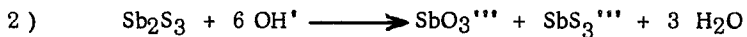
Daraus lässt sich schliessen, dass dreiwertiges Antimon in Gegenwart von Sulfidionen und Hydroxylionen sich vorzugsweise mit ersteren zu Thioantimonit verbindet. Antimonit in alkalischer Lösung hat eine grössere Affinität zum Sulfidion als das Eisen(3)hydroxyd, aber eine kleinere als das Cadmiumhydroxyd.

Die Auflösung von Antimon(3)sulfid lässt sich daher wie folgt formulieren :

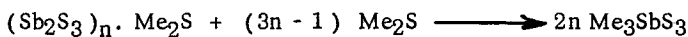
in Alkalisulfidlösung :



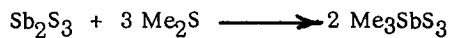
in Alkalilauge :



Um auch die Umwandlung des roten Antimonsulfids in braune Polythioantimonit zu berücksichtigen, kann man schreiben :



Summiert man diese beiden Gleichungen und dividiert durch n, so erhält man die Gleichung :



welche der Gleichung 1) entspricht.

Analog lässt sich auch die Umwandlung in das gelbe Thiooxyantimonit berücksichtigen.

Den Gleichungen 1) und 2) entsprechen die Gleichgewichtskonstanten :

$$K_1 = \frac{(\text{SbS}_3''')^2}{(\text{S}'')^3} \quad \text{und} \quad \frac{1}{4} K_2 = \frac{(\text{SbO}_3''') \cdot (\text{SbS}_3''')}{(\text{OH}')^6}, \quad K_2 = \frac{(\text{Sb})}{(\text{OH}')^3}$$

b) Berechnung von K_1

Zur Berechnung von K_1 wird angenommen, alles in Lösung befindliche Antimon liege als SbS_3''' vor. Die Konzentration des freien Sulfidions (S'') wird berechnet nach der Gleichung :

$$(S'') = (S^{-2}) - 3 (Sb)$$

(S^{-2}) bedeutet darin die Konzentration des freien und des als Thioanion gebundenen Sulfidschwefels, also der analytisch bestimmte Gehalt an Sulfid.

TABELLE 12

(S^{-2})	(Sb)	(S'')	K_1	Log K_1
$5,7 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	403	2,606
$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	22,5	1,352
$1,65 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	56,7	1,754
$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	14,2	1,153
$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	100	2,000
Total				$8,865 : 5 = 1,773$

Das geometrische Mittel der gefundenen K_1 -Werte beträgt somit :

$$K_{1 \text{ Mittel}} = 10^{1,773} = 59,3$$

c) Berechnung von K_2

Bei der Titration mit Salzsäure auf Methylorange werden Antimonite und Thioantimonite zersetzt und das daran gebundene Alkali wird mittitriert. Der Gehalt der Lösung an überschüssiger Alkalilauge (OH') lässt sich aus dem Ergebnis der Titration und dem Antimongehalt berechnen :

$$(OH') = (Alkali) - 3 (Sb)$$

TABELLE 13

(Alkali)	(Sb)	(OH')	$K_2 = \frac{(Sb)}{(OH')^3}$	Log K_2
10^{-2}	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^4$	4,264
$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^4$	4,689
$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^3$	3,613
$2 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$4,85 \cdot 10^4$	4,685
$7 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^4$	4,140
0,2	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^3$	3,870
Total				25,261 : 6 = 4,315

Das geometrische Mittel der gefundenen Werte beträgt somit :

$$K_{2 \text{ Mittel}} = 10^4,315 = 2,06 \cdot 10^4$$

Die Versuche No. 45 - 47 wurden bei der Berechnung von K_2 nicht berücksichtigt, weil hier das Auftreten eines neuen Bodenkörpers die Löslichkeit stark erniedrigt.

Die Löslichkeitsgleichgewichte in Alkalisulfid und Alkalilauge sind in den folgenden Diagrammen dargestellt.

Die Punkte stellen die in den Tabellen angeführten Werte dar. Die Kurven sind mit Hilfe der mittleren Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 berechnet : sie nähern sich asymptotisch den Geraden :

$$(Sb) = \frac{1}{3} (\text{Alkali}) \quad \text{bzw.} \quad (Sb) = \frac{1}{3} (S^{-2})$$

Die Reaktionsgleichungen 1) und 2) werden also den tatsächlichen Verhältnissen gerecht.

(Siehe Fig. 5 und 6)

Diese Resultate zeigen gute Uebereinstimmung mit denen von KONOPIK und FIALA in verdünnten Natriumsulfidlösungen. Berechnet man aus ihren Resultaten (Punkte 21, 1, 42, 43, 5, 15, 16 der Originalarbeit) die Konstante K_1 , so erhält man als geometrisches Mittel den Wert :

$$K_1 = 157.$$

Fig. 5

Löslichkeit in Alkalisulfid

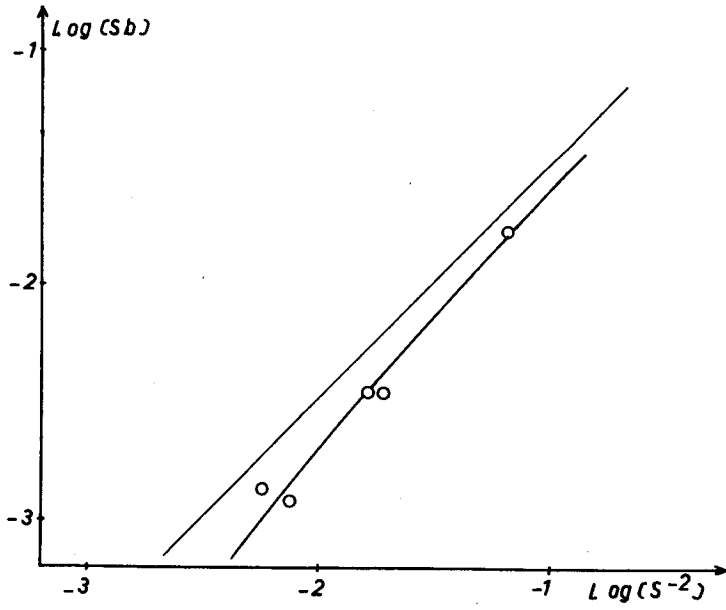
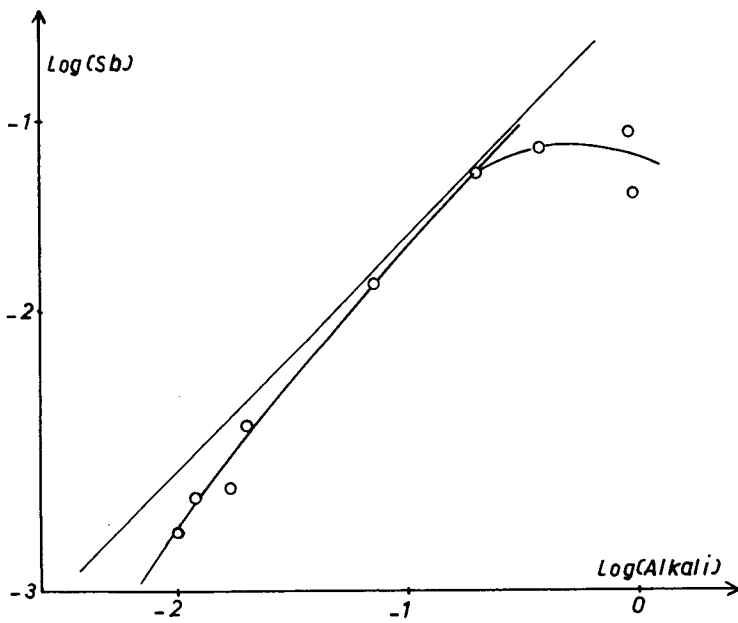


Fig. 6

Löslichkeit in Alkalilauge



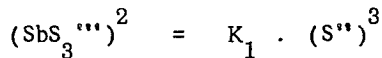
Auch hier ist die Streuung der einzelnen Werte ziemlich gross. Der Mittelwert ist grösser als der von uns gefundene, die Punkte liegen im Durchschnitt näher bei der Geraden $Sb : S = 1 : 3$. Dieser Unterschied mag davon herrühren, dass KONOPIK und FIALA Lösungen von reinem Natriumsulfid verwendeten und nicht Puffergemische aus Sulfid und Sulphydrat.

Der Bodenkörper bestand bei den Versuchen von KONOPIK und FIALA aus schwarzem Antimonsulfid (Punkte 21, 1), aus Dinatriumtetrathioantimonit $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2 H_2O$ (Punkte 5, 15, 16) oder aus einem Gemisch von beiden (Punkte 42, 43). Die Verschiedenheit der Bodenkörper bewirkt keine Aenderung von K_1 über die Fehlergrenzen hinaus. Bei höheren Sulfidkonzentrationen jedoch ist

$$1 : 3 < Sb : S < 2 : 5$$

und man kann keinen positiven K_1 -Wert mehr berechnen.

Die Gleichung 1) und das entsprechende Gleichgewicht :



gelten somit nur bis zu einer Konzentration von 0,25 Grammatom Sulfidschwefel im Liter.

VII. UNTERSUCHUNGEN AN POLYTHIOANTIMONITEN

Wird rotes Antimonsulfid mit Pufferlösungen behandelt, deren p_H über 10 liegt, so wandelt es sich in einen braunen Körper um. Dieser war bei allen Löslichkeitsbestimmungen im Gebiet über p_H 10 als Bodenkörper anwesend. Es wurden daher Versuche unternommen, um ihn nach Bildungsweise, Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften zu charakterisieren. Dabei konnte er als ein Polythioantimonit erkannt werden.

1. BILDUNGSWEISE

Es lassen sich Polythioantimonite mit verschiedenen Kationen darstellen : es wurden diejenigen von Natrium und Ammonium untersucht.

Die Natriumverbindung wurde auf folgenden Wegen erhalten :

- a) Aus rotem Antimonsulfid, durch Suspensieren in Sodalösung und Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte.
- b) Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Brechweinstein, Soda und überschüssigem Tartrat, oder in eine Lösung von Brechweinstein in Natronlauge.
- c) Aus Natriumthioantimonit durch Behandeln mit Säuren.
Sehr schwache Säuren, z.B. Kohlensäure, kann man im Ueberschuss anwenden.

Enthält die Lösung viel Natriumsulfid im Ueberschuss und tropft man Salzsäure zu, so fällt der braune Niederschlag aus, sobald das Natriumsulfid ins Sulfhydrat übergeführt ist. Wenn die Lösung Natronlauge im Ueberschuss enthält, so tritt beim Zutropfen von Phosphorsäure die Fällung auf, wenn die Natronlauge zum Dinatriumphosphat neutralisiert ist.

- d) Durch Zugabe einer Lösung von Brechweinstein zu einer z.B. mit Dinatriumphosphat auf p_H 10 gepufferten Sulfid-Lösung.
- e) Durch Auflösen von Antimonsulfid in kochender Sodalösung, Filtrieren und Erkaltenlassen. Dieses alte Verfahren liefert ein als "Mineralkermes" bekanntes Produkt, das früher als Arzneimittel verwendet wurde. Nach dem ursprünglichen Verfahren hergestellt, enthält das Produkt ziemlich viel Antimonoxyd oder Natriumantimonit. Aus Lösungen, die überschüssiges Natriumtartrat enthalten, fällt das reine Natriumpolythioantimonit aus.

Die analoge Ammoniumverbindung wird erhalten :

f) Aus rotem Antimonsulfid, durch Suspension in einer Lösung von Ammoniumchlorid und Ammoniak und Einleiten von Schwefelwasserstoff.

g) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von Brechweinstein, die Ammoniumchlorid und Tartrat enthält.

h) Aus Ammoniumthioantimonit (erhalten durch Auflösen von Antimonsulfid in farblosem Ammonsulfid) bei Zugabe von Ammoniumchlorid oder verdünnter Salzsäure bis p_H 10.

Wird das Antimonsulfid dagegen in gelbem Ammoniumsulfid gelöst, so fällt erst in saurer Lösung ein Gemisch von Antimonpentasulfid, Antimontrisulfid und Schwefel aus.

i) Durch längeres Behandeln von rotem Antimonsulfid mit Ammoniak.

Allen diesen Bildungsweisen ist gemeinsam, dass die Fällung des Polythioantimonits aus einer Lösung erfolgt, die Antimon, Sulfid sowie Alkali oder Ammonium enthält und deren p_H bei 10 liegt. Unter diesen Bedingungen liegt der Sulfidschwefel vorwiegend als Sulphydrat HS' vor.

2. KOLLOIDALE LÖSUNGEN

Nach dem Auswaschen der Hauptmenge der Elektrolyten zeigen die Polythioantimonite in reinem Wasser eine merkliche Tendenz zur Peptisation : doch lassen sich auf diese Weise nur hellgelbe oder hellbraune, sehr verdünnte Solen herstellen.

Wesentlich konzentriertere, tief rotbraun gefärbte Sole erhält man, wenn man in verdünnte Lösungen von Brechweinstein in Natronlauge Schwefelwasserstoff einleitet. Die Natronlauge kann dabei 0,01 - 0,025 n sein, und 0,002 - 0,003 Mol Brechweinstein im Liter enthalten.

Je nach der Konzentration und nach dem Gehalt an Elektrolyten koagulieren die Solen in einigen Minuten bis einigen Wochen. Konzentrierte Solen sind braunschwarz gefärbt und koagulieren in kurzer Zeit zu gallertigen Massen.

Polythioantimonit-Sole lassen sich auch mit Säure koagulieren. Dabei entsteht zunächst ein brauner Niederschlag von Polythioantimonit, der durch die Säure langsam zersetzt wird, wobei rotes Antimonsulfid entsteht. Das Polythioantimonit ist also bereits im Sol vorgebildet und bildet sich nicht erst bei der Koagulation durch alkalisch reagierende Elektrolyten.

Diese Sole sind somit verschieden von den in schwach saurer Lösung hergestellten Antimonsulfidsolen.

3. DIE FORM DER KOLLOIDTEILCHEN

Es war nicht möglich, die Sole auf Strömungsdoppelbrechung zu prüfen, weil die Koagulation zu rasch und die Färbung zu dunkel war.

Dagegen wurden durch das Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern elektronenmikroskopische Aufnahmen der Koagulationsprodukte gemacht. *) Sie zeigen meist einzelne, seltener zusammenhängende Flocken, doch treten keine eigentlichen Faserkristalle auf.

4. CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER POLYTHIOANTIMONITE

a) Verhalten beim Trocknen

In der Kälte gefällttes Polythioantimonit hält auch beim Absaugen auf der Nutsche sehr viel Wasser fest, das beim Trocknen an der Luft bereits bei Zimmertemperatur langsam abgegeben wird. Die Masse schrumpft beim Trocknen auf einen Bruchteil ihres Volumens zusammen. Der ausgetrocknete Niederschlag ist schwarz, peptisiert nicht mehr und wird nur noch von konzentrierter Salzsäure und von heisser Natronlauge gelöst.

Wandelt man das rote Antimonsulfid direkt ins Polythioantimonit um oder führt man die Fällung bei Siedehitze durch, so erhält man eine braune krümelige Masse, die nur wenig Wasser enthält, beim Trocknen kaum schrumpft und in Wasser nicht peptisiert.

b) Verhalten gegen Wasser

In der Kälte gefällte Niederschläge sedimentieren nur in elektrolytreichen Lösungen gut. Nach mehrmaligem Dekantieren wird die Sedimentation langsamer; die Waschwässer sind von kolloidal gelöstem Bodenkörper braun gefärbt. Ein weiteres Auswaschen ist nur dann noch möglich, wenn man die Sedimentation mit Hilfe der Zentrifuge durchführt.

Wird nach jedem Auswaschen das Verhältnis $Sb : Na$ im Bodenkörper bestimmt, so findet man, dass der Natriumgehalt keineswegs nach einer Verdünnungsreihe abnimmt. Vielmehr bleibt er nach 4 - 5 Waschungen annähernd konstant oder nimmt nur noch sehr langsam ab, wie folgendes Beispiel zeigt :

*) Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden durch die Vermittlung von Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht ermöglicht, dem ich hier bestens danken möchte.

Zahl der Waschungen	1	2	3	4	5	6
Verhältnis Sb : Na	3,1	4,8	4,6	4,7	4,6	4,7

Dies zeigt, dass ein Teil des Natriums (bezw. Ammoniums) chemisch mit dem Antimon verbunden ist.

c) Verhalten gegen Säure

Das Polythioantimonit wird durch verdünnte Salzsäure langsam, durch Salzsäure 1 : 1 rasch in rotes Antimonsulfid umgewandelt und löst sich in konz. Salzsäure vollständig auf.

Konz. Salpetersäure oxydiert den Niederschlag zu Antimonsäure und Schwefel.

Gegen schwache Säuren ist Polythioantimonit ziemlich beständig. Eine Probe, die mit verdünnter Essigsäure gekocht und 14 Tage stehen gelassen wurde, zeigte keine merkliche Abnahme des Natriumgehaltes.

d) Verhalten gegen Lauge

In verdünnter Alkalilauge ist Polythioantimonit vollständig löslich : alte, ausgetrocknete Niederschläge lösen sich erst beim Kochen. Beim Behandeln mit Kalilauge entsteht manchmal zuerst ein gelbes Kaliumthiooxyantimonit der ungefähren Zusammensetzung $K_3Sb_5S_2O_7$, das "Crocus Antimonii".

Es löst sich ferner in Alkali- oder Ammoniumsulfid unter Bildung von Thioantimonit, und in Polysulfiden unter Bildung von Thioantimoniat.

5. DIE ANALYTISCHE UNTERSUCHUNG

Zur Analyse der braunen Körper wurden die Verhältnisse Sb : Na (bezw. Sb : NH_4) und Sb : S bestimmt. Die Bestimmung des Antimons erfolgte durch Titration mit Kaliumbromat in salzsäurer Lösung.

Für die Bestimmung des Verhältnisses Sb : Na wurden die Proben in einem elektrisch auf 250 - 350° geheizten Rohr einem Strom von Salzsäuregas ausgesetzt. Dabei destillierte das Antimon als Trichlorid über und wurde in Wasser aufgefangen und titriert.

Das zurückbleibende Natriumchlorid wurde mit Silbernitrat titriert, wobei der Endpunkt mit Chromat oder elektrometrisch festgestellt wurde.

Das Verhältnis Sb : Na schwankt je nach der Darstellungsweise zwischen 3 : 1 und 8 : 1, wobei Werte um 5 : 1 herum bevorzugt werden.

Die Ammoniumverbindung wurde in Natronlauge gelöst, das Ammoniak destilliert und acidimetrisch titriert. Im Rückstand der Destillation wurde das Antimon bestimmt.

Das Verhältnis $Sb : NH_4$ lag ebenfalls zwischen 5 : 1 und 8 : 1.

Zur Bestimmung des Verhältnisses $Sb : S$ wurde die Substanz in Natronlauge gelöst. In einem Teil der Lösung wurde das Antimon, in einem andern der Schwefel bestimmt.

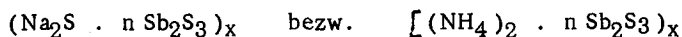
Die Bestimmung des Sulfidschwefels neben Antimon erfolgte nach dem Verfahren von KONOPIK und FIALA (16) durch Oxydation zum Sulfat in alkalischer Lösung mit Bromlauge. Das überschüssige Brom und das gebildete fünfwertige Antimon werden in saurer Lösung mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Bei zahlreichen Bestimmungen lagen die Verhältnisse $Sb : S$ immer zwischen 1 : 1,56 und 1 : 1,7. Es ist also gegenüber dem Antimon(3) sulfid ein deutlicher Schwefelüberschuss vorhanden : dieser ist jedoch zu gering, als dass man daraus auf das Verhältnis $Sb : Na$ schliessen könnte. In der folgenden Tabelle sind für verschiedene Formeln die Verhältnisse $Sb : S$ berechnet.

$Na_2Sb_4S_7$	(ziegelrote Nadeln)	1 : 1,75
$NaSb_3S_5$		1 : 1,665
$NaSb_5S_8$		1 : 1,60
$NaSb_9S_{14}$		1 : 1,56

Der gefundene Schwefelüberschuss liegt somit in der Grössenordnung, die nach dem Verhältnis $Sb : Na$ zu erwarten war. Wenn man einen teilweisen Ersatz von Natrium durch Wasserstoff in Betracht zieht, so muss der Schwefelüberschuss nicht zwangsweise dem Natriumgehalt proportional sein.

Die untersuchten Körper sind somit Polythioantimonite der allgemeinen Formel :



n liegt dabei zwischen 3 und 8, meistens bei 5, und x ist ein Mass für den Polymerisationsgrad dieser hochmolekularen Verbindungen.

6. CHARAKTERISIERUNG

Die Polythioantimonite unterscheiden sich durch ihre Zusammensetzung deutlich von den übrigen, in der Literatur beschriebenen Thioantimoniten. Sie sind weder mit dem ziegelroten Dinatriumtetrathioantimonit $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2 H_2O$,

noch mit dem braunen, unlöslichen Mononatriumthioantimonit (Natriummetathioantimonit) identisch, noch mit den braunen, faserförmigen Mischkristallen dieser beiden Verbindungen, wie sie von KONOPIK und FIALA beobachtet wurden. Dagegen bildet Polythioantimonit den Hauptbestandteil des Mineralkernes.

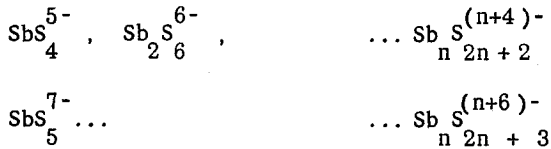
In dem von KONOPIK und FIALA untersuchten Dreistoffsystem $Sb_2S_3-Na_2S-H_2O$ tritt kein Polythioantimonit auf, bei welchem das Verhältnis $Sb : Na$ grösser als 2 : 1 wäre. Dies dürfte davon herrühren, dass selbst verdünnte Sulfidlösungen zu alkalisch sind. Dagegen bilden sich braune Niederschläge bei der Einwirkung von Kohlensäure aus der Luft auf Lösungen von Antimon-sulfid in verdünntem Natriumsulfid. Dies entspricht der Bildung von Natrium-polythioantimonit nach 3). Diese Zersetzungsprodukte dürften daher höhere Polythioantimonite gewesen sein.

Die Existenzmöglichkeit und die Eigenschaften der Polythioantimonite sind von EBERT (38) vorausgesagt worden.

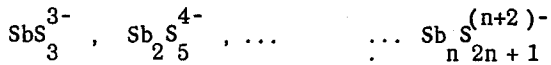
Unter der Annahme, die Koordinationszahl des dreiwertigen Antimons gegenüber dem Schwefel sei 3, und es sei nur Heterokoordination möglich, entwickelt dieser Autor eine einfache Systematik der Anionkomplexe des Antimon(3)-sulfids.

Seine Einteilung ist die folgende :

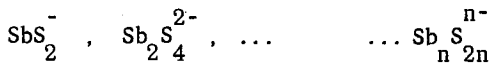
1. Koordinativ unmöglich sind Verbindungen der Reihen :



2. Anionenkomplexe begrenzter, nicht vervielfachbarer Molgrösse sind die Glieder der Reihe :



3. Anionenkomplexe begrenzter, aber beliebig vervielfachbarer Molgrösse liegen in oder zwischen den Reihen :



und



Wenn die Zahl der negativen Ladungen im Verhältnis zu den Antimonatomen klein wird, so gelangt man allmählich ins Gebiet der negativen Antimonsulfidsole.

Nomenklatur :

EBERT empfiehlt, die Komplexe nach der Zahl der negativen Ladungen und der Antimonatome eindeutig zu benennen. Sie wird in dieser Arbeit angewandt.

Im Sinne der Ueberlegungen EBERT's gehören die Polythioantimonite in die Gruppe der Anionkomplexe begrenzter, aber beliebig vervielfachbarer Molgrösse. Die geringe Löslichkeit und die Bildung kolloidaler Lösungen sprechen für sehr grosse Moleküle.

VIII. DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG KLEINER ANTIMONKONZENTRATIONEN

1. DIE TITRATION MIT KALIUMBROMAT

Antimonkonzentrationen bis hinunter zu 10^{-4} m wurden durch Titration mit 0,1 - 0,01 n Kaliumbromat bestimmt. Bei der Titration verdünnter Lösungen mit 0,01 n Kaliumbromat ist es vorteilhaft, bei 60 - 70° zu arbeiten, weil dann die Zerstörung des Indikators (Methylrot) am Endpunkt rascher erfolgt. Vergl. JANDER und BRÜLL (39).

2. DIE MITFÄLLUNG AN CADMIUMSULFID

Wenn das Antimon in sehr grosser Verdünnung vorlag, wurde es durch Mitfällung an Cadmiumsulfid angereichert.

Die Mitfällung an Cadmiumsulfid wurde durch VAN SOMEREN (40) angewandt, um aus Lösungen von Nickelsulfat kleine Mengen Kupfer, Blei, Arsen und Antimon anzureichern, die dann im Bogenspektrum bestimmt wurden. Dabei wurden mit 4 Millimol Cadmiumsulfat pro Liter Antimonmengen von $2 \cdot 10^{-6}$ m gefällt und bestimmt.

Es wurde versucht, die Methode auf noch verdünntere Lösungen anzuwenden.

In Lösungen von $1,5 - 5 \cdot 10^{-7}$ m konnten mit 0,5 - 1 Millimol Cadmiumsulfat 75 - 85 % des Antimons gefällt werden. Bei Verwendung von 5 - 8 Millimol Cadmiumsulfat erfolgte die Mitfällung in 1 n Schwefelsäure innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse quantitativ.

Selbst wenn das Antimon in einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-8}$ m vorlag, konnte es auf diese Weise noch angereichert und polarographisch bestimmt werden.

3. DIE KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG DES ANTIMONS ALS JODIDKOMPLEX

a) Literatur

L. FAUCHON (41) beschrieb als erster die kolorimetrische Bestimmung des Antimons mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung. Nach seiner Vorschrift soll

die Lösung 4 % Kaliumjodid enthalten und etwa 1,5 n an Schwefelsäure sein.

SANDELL (42) empfahl die Anwendung von 20 % Kaliumjodid in 1 n Schwefelsäure, unter Zusatz von Natriumhypophosphit, um eventuell gebildetes Jod zu reduzieren.

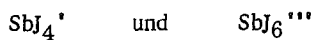
Die Vorschrift von MC CHESNEY (43), die von SANDELL in der 2. Auflage seines Werkes übernommen wurde, ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von Wismuth. Die Bestimmung von Antimon (zusammen mit Wismuth) erfolgt mit 5,6 % Kaliumjodid in 3 n Schwefelsäure. Mit 1,6 % Kaliumjodid wird Wismuth allein bestimmt und von der Summe abgezogen.

b) Die Konstitution des Komplexes

Das Absorptionsspektrum einer sauren Kaliumjodidlösung, die Antimon enthält, zeigt bei 4250 Å ein Absorptionsmaximum, welches bei Lösungen von Antimonjodid in organischen Lösungsmitteln nicht auftritt. Es liegt also eine andere, durch Komplexbildung mit dem Jodid entstandene Struktur vor.

Der Komplex wurde von MC CHESNEY (43) als KSbJ_4 formuliert, ohne nähere Begründung.

Die kolorimetrische Untersuchung der Stöchiometrie nach der Methode von JOB (44) in Lösungen, bei welchen die Summe der Molaritäten von Antimon und Jodid konstant war, ergab ein Maximum der Farbintensität bei Molverhältnissen, die stark nach der Seite des Jodids verschoben waren. Doch war das Maximum zu flach, und zudem seine Lage von der Konzentration abhängig, sodass zwischen den Formeln :



nicht entschieden werden konnte.

c) Auswahl der günstigsten Bedingungen

Es wurden die Extinktionen von Lösungen gemessen, welche 0,005 mg Antimon im ccm, sowie Kaliumjodid und Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen enthielten.

Die Messung der Extinktion erfolgte in einem "Spekker" Absorptiometer der Firma Hilger, unter Verwendung einer Glühfadenslampe, der Glasfilter OB₁ (Maximum der Durchlässigkeit bei 4200 Å) und einer Küvette von 2 cm Schichtdicke.

TABELLE 14

Vol %	Schwefelsäure ungefähre Normalität	Extinktion bei einem Kaliumjodidgehalt von		
		5 %	10 %	20 %
2,5	1	0,043	0,153	0,176
5	2	0,130	0,166	0,174
8	3	0,155	0,173	0,175
10	4			0,176
15	6			0,178

Bei einem Gehalt von 20 % Kaliumjodid ist die Extinktion am wenigsten empfindlich gegen Schwankungen der Säurekonzentration.

Ausserdem ist die bleichende Wirkung der Chlorionen bei hoher Jodidkonzentration viel geringer als bei niedriger.

TABELLE 15

Aenderung der Extinktion bei Zusatz von Kaliumchlorid

KCl in %	Extinktion in	
	20 % KJ, 2n H ₂ SO ₄	5,6 KJ, 3 n H ₂ SO ₄
0	0,174	0,155
10	0,165	0,094
20	0,154	0,056

Es wurde daher die Bestimmung mit 20 % Kaliumjodid in 2 n Schwefelsäure den andern Ausführungsformen vorgezogen.

d) Ausführung

Lösungen, welche 0,001 - 0,01 mg Antimon im ccm enthielten, entsprechend einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-4} m Antimon im Liter, konnten kolorimetrisch direkt untersucht werden. Dabei wurden 10 ccm Lösung mit 10 ccm einer Reagenslösung vermischt, welche in 100 ccm 40 g Kaliumjodid, 4 g Natriumhypophosphit und 10 ccm konz. Schwefelsäure enthielt.

War der Antimongehalt geringer oder enthielt die Lösung viel Perchlorat, so wurde das Antimon an Cadmiumsulfid mitgefällt.

Der Niederschlag wurde in einem elektrisch geheizten Rohr mit Salzsäuregas zersetzt, und das überdestillierte Antimontrichlorid in der aufs doppelte Volumen verdünnten Reagenslösung aufgefangen. Da das Sulfidgemisch nur in feuchtem Zustande zersetzt wird, darf die Temperatur nur allmählich auf 350° gesteigert werden.

4. DIE POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG

a) Literatur

LINGANE (45) untersuchte das polarographische Verhalten von dreiwertigem Antimon in verschiedenen Grundelektrolyten.

In 1 n Salzsäure zeigt der Diffusionsstrom einen steilen Anstieg, der einer reversiblen 3-Elektronenreduktion (vermutlich von SbCl_4') entspricht.

Das Halbwellenpotential gegen die ges. Kalomelelektrode liegt bei - 0,15 Volt.

Die Welle zeigt eine Unregelmässigkeit, welche bei Zusatz von Gelatine als Dämpfer wieder verschwindet.

Nach PAGE und ROBINSON (46) ist der Diffusionsstrom der Konzentration im Bereich über 0,001 mg Antimon pro ccm proportional.

In 1 n Salpetersäure oder Schwefelsäure liegt das Halbwellenpotential bei -0,3 Volt.

Der Anstieg des Diffusionsstroms ist weniger steil; es wird vermutet, dass die Reduktion von SbO' an der Tropfelektrode nicht vollständig reversibel ist.

In 1 n Schwefelsäure tritt zudem bei -1,0 Volt eine kleine Stufe auf, die von der Reduktion von Antimon zu Antimonwasserstoff herrührt.

In 1 n Natronlauge liegt das Halbwellenpotential viel negativer als in saurer Lösung, nämlich bei -1,3 Volt.

In alkalischer Tartratlösung lässt sich Antimon sowohl kathodisch reduzieren als auch nach der Methode von COZZI und VIVARELLI (47) anodisch zum Antimoniat oxydieren.

b) Ausführung

Als Grundelektrolyt wurde 1 n Salzsäure gewählt, weil darin das Antimon schon bei -0,15 Volt abgeschieden wird, das Cadmium aber erst bei -0,6 Volt.

So war es möglich, das Antimon direkt neben einem grossen Ueberschuss an Cadmium zu bestimmen, der von der Mitfällung herrührte.

Die Messungen erfolgten mit dem von M. KAUFMANN (48) gebauten Polarographen. Als Kathode diente eine tropfende Quecksilberelektrode, als Anode eine Normkalomelektrode. Die Polarogramme wurden durch einen Tintenschreiber (Brown Recorder) registriert.

Zur Eichung und Kontrolle der Methode wurden Versuche mit bekannten Antimonkonzentrationen durchgeführt.

Bei den letzten drei Versuchen wurden pro ccm 15 mg Cadmium als Cadmiumsulfat zugesetzt.

TABELLE 16

Konzentration γ Sb/ccm	Ableitwiderstand Ohm	Stufenhöhe mm	<u>Stufenhöhe</u> Konzentration
5	500	9,5	1,9
5	2000	27	5,4
3	2000	16	5,3
1	2000	5,5	5,5
1	4000	7	7
0,5	4000	3,5	7
mit Cd-Zusatz			
5	2000	27	5,4
2,5	2000	13,5	5,4
1	2000	5,5	5,5

Aus den angeführten Werten ersieht man, dass bei gleichem Ableitwiderstand die Stufenhöhe der Konzentration proportional ist.

Da eine Stufe von 1 mm Höhe noch festgestellt werden kann, lassen sich in 10 ccm Lösung noch 0,002 mg Antimon nachweisen.

Die Stufenhöhe und das Halbwellenpotential werden durch den Zusatz von Cadmiumsulfat nicht beeinflusst; dagegen wird die Antimonstufe durch höhere Konzentrationen an Cadmiumchlorid oder Salzsäure nach negativeren Potentia-

len verschoben (bis $-0,27$ Volt in 1 n Cadmiumchlorid).

Zur polarographischen Bestimmung des Antimons wurden die durch Mitfällung erhaltenen Sulfidgemische mit einigen Tropfen konz. Salzsäure zersetzt, verdünnt und der Schwefelwasserstoff in der Wärme durch einen Strom von Kohlendioxyd ausgetrieben. Dabei treten, im Gegensatz zum Auskochen, keine Verluste von Antimon durch Verflüchtigung ein. Die Lösung wurde dann auf 10 oder 20 ccm aufgefüllt und polarographiert.

Durch Kombination der Mitfällung mit der Polarographie gelang es, Antimon in Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-8}\text{ m}$ zu bestimmen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde ein Ueberblick gegeben über die Löslichkeitsprodukte der wichtigsten Schwermetallsulfide, wie sie von verschiedenen Autoren berechnet wurden.
2. Das Löslichkeitsprodukt von Antimon(3) sulfid wurde aus den thermodynamischen Daten neu berechnet. Es beträgt

$$L_p = 1,7 \cdot 10^{-93}$$

Seine Gültigkeit ist beschränkt auf starke, nicht komplexbildende Säuren. Eine direkte experimentelle Ueberprüfung war nicht möglich. Doch sind experimentelle Anhaltspunkte dafür vorhanden, dass das Löslichkeitsprodukt kleiner sein muss als 10^{-85} .

3. In Salzsäure über 3 n steigt die Löslichkeit sehr steil an. Dies wurde auf die Bildung von Chlorokomplexen zurückgeführt. Der Verlauf der Löslichkeit kann dargestellt werden durch die Gleichung

$$L = 5,75 \cdot 10^{-13} \frac{(H^+)^3 (Cl^-)^4 \cdot f_{HCl}^{7/2}}{(H_2S)^{3/2}}$$

4. Im Bereich von p_H 2 bis 11 ist die Löslichkeit angenähert proportional der Konzentration des Sulphydrations.
Sie beträgt

$$L \approx 9,3 \cdot 10^{-3} (HS')$$

5. In verdünnten Lösungen von Alkalilauge oder Alkalisulfid löst sich Antimon-sulfid unter Bildung von Orthoantimonit und Orthosulfoantimonit. Dabei wird das Sulfosalz bevorzugt. Zwischen der Löslichkeit und dem Ueberschuss an Lauge bzw. Sulfid besteht die Beziehung

bzw.

$$L = 2,06 \cdot 10^4 (OH')^3$$

bzw.

$$L = 59,3^{1/2} \cdot (S'')^{3/2} = 7,7 \cdot (S'')^{3/2}$$

6. Es wurden die Umwandlungsprodukte untersucht, die beim Behandeln von rotem Antimonsulfid mit Pufferlösungen von p_H 10 entstehen.
Es handelt sich dabei um Polythioantimonite von wechselnder Zusammensetzung, vom gleichen Typus wie der Hauptbestandteil des Mineralkernes.
7. Die Anreicherung durch Mitfällung mit Cadmiumsulfid ermöglichte die kolorimetrische und polarographische Bestimmung des Antimons bis zur Konzentrationen von 10^{-7} bzw. 10^{-8} Grammatom pro Liter.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) O. WEIGEL Z. phys. Ch. 58, 293 (1907)
- 2) BILTZ Z. phys. Ch. 58, 288 (1907)
- 3) J.M. KOLTHOFF J. phys. Chem. 35, II, 2711 (1931)
- 4) A.F. KAPUSTINSKI C.r. acad. sci. URSS 28, 144 (1940)
- 5) K. KELLEY Bull. US Bur. of Mines 371, 78 (1935)
- 6) W.D. TREADWELL und F. SCHAUFELBERGER Helv. 29, 1936 (1946)
- 7) W.D. TREADWELL und H. HEPENSTRICK Helv. 32, 1872-8 (1949)
- 8) KNOX Z. El. Ch. 12, 477 (1906)
- 9) BRUNER und ZAWADSKI Z. anorg. Ch. 65, 136 (1910)
- 10) MOSER und BEHR Z. anorg. Ch. 134, 49 (1924)
- 11) J. BERNFELD Z. phys. Ch. 25, 46 (1898)
- 12) H. KUBLI Helv. 29, 1962 (1946)
- 13) J. LANG Ber. 18, 2714 (1885)
- 14) CH. SORUM J. chem. Education 27, 614-16 (1950)
- 15) P.A. EPIK Z. anal. Ch. 89, 17-23 (1932)
- 16) N. KONOPIK und R. FIALA Monatsh. 81, 497-519 (1950)
- 17) W. HOFFMANN Z. Krist. 86, 225 (1933)
- 18) H.P. KLUG und G.B. HEING J. Am. chem. Soc. 61, 1920-1 (1939)
- 19) R. FRICKE und E. DÖNGES Z. anorg. Ch. 250, 202 (1942 und
Z. anorg. Ch. 253, 4 (1947))
- 20) S. WILSON und C.R. MC CROSKY J. Am. chem. Soc. 43, 2178 (1921)
- 21) L. LEHRMAN J. phys. Chem. 35, II, 2763-65 (1931)
- 22) H. ROSE Pogg. 89, 123 (1853)
- 23) GUINCHANT und CHRÉTIEN C.r. 139, 51-54 (1904)
- 24) BERTHELOT cit. in Landoldt-Börnstein Bd 2, 1501
- 25) PÉLABON Ann. Chim. phys. (7) 25, 365-432 (1902)
- 26) JELLINEK und ZAKOWSKI Z. anorg. Ch. 142, 1 (1925)
- 27) BRITZKE und KAPUSTINSKI Z. anorg. Ch. 194, 323 (1930)
- 28) R. SCHENK und W. KNEPPER Z. El. Ch. 43, 525-30 (1937)
- 29) R. SCHENK und VON DER FOEST Z. anorg. Ch. 241, 145 (1939)
- 30) NEUMANN Z. phys. Ch. 14, 153 (1894)

- 31) K. JELLINEK und H. GORDON Z.phys. Ch. 112, 229 (1924)
- 32) R. SCHUHMANN J.Am. chem. Soc. 46, 52 (1924)
- 33) W.D. TREADWELL und O. GÜBELI Helv. 24, 16 (1941)
- 34) WINKLER cit. Landoldt-Börnstein
- 35) TREADWELL, JANETT und BLUMENTHAL Helv. 6, 513-18 (1923)
- 36) W. PAULI Kolloid Z. 80, 178 (1937)
- 37) RANDALL und YOUNG J. Am. chem. Soc. 50, 989 (1928)
- 38) L. EBERT Monatsh. 81, 61-69 (1950)
- 39) G. JANDER und W. BRÜLL Ann. 453, 332-7 (1927)
- 40) E.H.S. VAN SOMEREN J.Soc.chem.Ind. 55, Trans. 136-38 (1936)
- 41) L. FAUCHON J. Pharm. chim 25, 537-41 (1937)
- 42) SANDELL Colorim. Det. of traces of Metals I Aufl. 131 (1944)
II Aufl. 164 (1950)
- 43) E.W. MC CHESNEY Ind.Eng.Chem.anal.Ed. 18, 146 (1946)
- 44) P. JOB C.r. 180, 928-30 (1925)
- 45) J. LINGANE Ind.Eng.Chem.anal. Ed. 15, 585-6 (1943)
- 46) PAGE und ROBINSON J. Soc. chem. Ind. 61, 93-6 (1942)
- 47) COZZI und VIVARELLI Anal.Chim.Acta 4, 300 (1950)
- 48) M. KAUFMANN Diss. ETH Zürich (1952)

LEBENS LAUF

Ich bin Bürger von Nussbaumen (Kt. Thurgau) und wurde am 2. Mai 1927 in Luzern geboren.

In Lugano besuchte ich während fünf Jahren die Primarschule und erwarb nach vier Jahren Gynnasium und vier Jahren Lyzeum das Maturitätszeugnis Typus B.

Anschliessend studierte ich Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich und erhielt im Herbst 1950 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Seither arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.D. Treadwell im Anorganisch-Analytischen Institut ETH, neben der Anstellung als Unterrichtsassistent an der vorliegenden Arbeit.

Zürich, Juni 1953