

Folgende Winkel wurden an diesen Krystallen gemessen und sind wieder mit den von Pasteur erhaltenen zusammengestellt:

		Pasteur	van't Hoff
(110)	($\bar{1}\bar{1}0$)	55° 21'	57° 14'
(011)	(0 $\bar{1}\bar{1}$)	52° 40'	53° 20'
(011)	(110)	60° 38'	61° 33'
(011)	($\bar{1}\bar{1}0$)	85° 22'	86° 50'

Beide Winkelmessungen stimmen also genügend überein.

Ogleich ich hier, wie Hr. Anschütz, für die bessere Uebersicht die Supplementwinkel gebe, kommt es mir vor, dass in diesem Falle der Winkel (011) ($\bar{1}\bar{1}0$) auch das Supplement der hier aufgegebenen Zahlen sein muss, also:

		Pasteur	Kekulé	van't Hoff
(011)	($\bar{1}\bar{1}0$)	94° 38'	94° 47'	93° 10'

Für die Winkel selbst nämlich fand ich folgende Zahlen:

		Pasteur	Kekulé	van't Hoff
(110)	($\bar{1}\bar{1}0$)	124° 39'	123° 55'	122° 46'
(011)	(0 $\bar{1}\bar{1}$)	127° 20'	127° 3'	126° 40'
(011)	(110)	119° 22'	118° 47'	118° 27'
(011)	($\bar{1}\bar{1}0$)	85° 22'	85° 13'	86° 50'

Rotterdam, 3. October 1885. Zuckerlaboratorium.

534. Julius Lang: Ueber das Gleichgewicht nach Einwirkung einerseits von Salzsäure auf Antimontrisulfid und andererseits von Schwefelwasserstoff auf salzsaure Antimontrichloridlösung.

(Eingegangen am 16. October.)

Die Einwirkung von Salzsäure auf Antimontrisulfid hat Berthelot¹⁾ untersucht und behauptet, dass dieselbe bei einer Säure von der ungefähren Zusammensetzung HCl, 6 H₂O (25.26 pCt. Chlorwasserstoff) bei gewöhnlicher Temperatur beginne, und dass Antimontrisulfid sich wieder rückbilde, sobald die Säure durch Hinzufügen von Wasser unter diese Concentration gebracht werde. Der

¹⁾ Compt. rend. 1878, 87, 330.

Grund der Zersetzung sei das Vorhandensein von wasserfreier Säure neben dem von ihm angenommenen beständigen Hydrat.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Naumann versuchte ich eine eingehendere experimentelle Feststellung der einschlägigen Verhältnisse. Schon bei vorläufigen Versuchen fand ich indessen, dass eine weit verdünntere Säure das Sulfid schon in der Kälte zersetzt, und dass beim Kochen die allerverdünnteste Säure und sogar reines Wasser in gleicher Weise wirkt.

Die letzterwähnte Zersetzung des Antimonsulfids durch Wasser, auf welche ich nicht mehr zurückkommen werde, wurde in Platingefässen vorgenommen. Zwar haben schon Ph. de Clermont und J. Frommel¹⁾ Angaben über die Zersetzung des Antimonsulfids durch Wasser gemacht. Nachdem ich aber beobachtet hatte, dass bei der Behandlung von Antimonsulfid mit siedendem Wasser eine beträchtliche Menge desselben als Sulfosalz in Lösung geht, weil eine alkalisch reagirende Natriumverbindung dem Glase entzogen wird, so glaubte ich diese Angaben nochmals näher prüfen zu müssen unter Ausschluss der durch das Verhalten des Glases bedingten Fehler. Die Behandlung des Sulfids mit siedendem Wasser in Platingefässen stellte die Umsetzung des Antimonsulfids mit siedendem Wasser in Antimonoxyd und Schwefelwasserstoff ausser allen Zweifel. Man konnte nun vermuthen, die Zersetzung erreiche eine Grenze, wenn das Wasser mit dem einen Produkte der Umsetzung, mit Antimonoxyd gesättigt sei. In dieser Richtung angestellte Versuche zeigten jedoch, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass die Zersetzung so lange andauert, als überhaupt noch Wasser vorhanden ist. Die Zersetzung des natürlich vorkommenden Antimonglanzes durch heisses Wasser geht eben so leicht vor sich. Dieser Umstand legt die Vermuthung nahe, der in manchen Quellen auftretende Schwefelwasserstoff möge zum Theil der durch heisses Wasser bewirkten Zersetzung von Metallsulfiden seine Anwesenheit verdanken. Der Umstand, dass Ph. de Clermont und J. Frommel¹⁾ diese Zersetzung auch für Schwefeleisen, Schwefelkobalt u. s. w. nachgewiesen haben, und die allgemeine Verbreitung dieser Metallsulfide verleiht dieser Vermuthung eine nicht allzu schwache Stütze.

Um das Verhalten der Salzsäure zu Antimonsulfid eingehender zu erforschen, wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Wege eingeschlagen, welche vorgezeichnet wurden durch die von mir beobachtete Thatsache, dass bekanntermaassen Salzsäure zwar zersetzend auf das Antimonsulfid wirkt, letzteres aber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zurückgebildet wird. Die ferner bekannte Thatsache, dass das Hinzufügen von Wasser ebenfalls

¹⁾ Compt. rend. 1878, 87, 330.

eine Ausfällung von Sulfid bewirkt, zeugt von der Rolle, welche auch die Concentration der Salzsäure spielt. Die Verschiedenheit der beiden nebeneinander eingeschlagenen Untersuchungsverfahren bestand darin, dass einerseits die Einwirkung der Salzsäure von verschiedenen Concentrationen auf Antimonsulfid und andererseits das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen in Salzsäure gelöstes Antimonchlorid untersucht wurde. Nach beiden Verfahren glaubte ich zu dem gleichen Endresultate gelangen und besonders nach dem letzteren möglichst rasch und vollständig die Grenze der Zersetzbarkeit dadurch erreichen zu können, dass ich soviel Antimonchlorid in der Salzsäure auflöste, bis beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Antimonsulfid ausgefällt wurde. Beide Wege führten nun nicht zu dem nämlichen Endzustande. Aber gerade hierdurch wurde der richtige Einblick in die wirklich bestehenden Abhängigkeitsverhältnisse gewonnen.

Für die erste Versuchsreihe wurde zunächst das erforderliche Antimonsulfid dargestellt durch Auflösen von ausgeschmolzenem, arsenfreiem Antimonglanz in Kalilauge und Ausfällen des Sulfids mittelst Schwefelsäure. Durch längeres Behandeln mit Weinsäure wurde beigemengtes Antimonoxyd entzogen. Hiernach wurde eine grosse Anzahl von Fläschchen bis zur Hälfte mit Salzsäuren von verschiedener bekannter Concentration gefüllt und eine überschüssige Menge Antimonsulfid hinzugefügt. In gleicher Weise wurde auch ausgeschmolzener Antimonglanz behandelt, der dieselben Resultate, wenn auch nach beträchtlich längerer Einwirkungsdauer lieferte. Diese Fläschchen waren mit einem durchbohrten Kork geschlossen, und ein eingefügtes U-Rohr führte mit seinem längeren Schenkel in ein zweites Fläschchen mit Säure derselben Concentration. Hierdurch wurde dem sich entwickelnden Schwefelwasserstoff der Durchgang durch die Flüssigkeit gestattet, dagegen der Luft das Eindringen in die erste Flasche verwehrt. Dieses System von Fläschchen wurde an einem Orte von möglichst gleichmässiger Temperatur (15 bis 18°) aufbewahrt und die zersetzende Einwirkung der Salzsäure durch täglich mehrmaliges Aufschütteln des Antimonsulfids beschleunigt. Es entwich Schwefelwasserstoff, und das braungelbe Sulfid wurde dunkelbraun und schwarz, indem es krystallisirte und zwar um so eher, je concentrirter die Säure war. Die folgende Tabelle giebt für verschiedene Concentration der Salzsäure die Zeitdauer bis zur vollendeten Krystallisation des Antimonsulfids:

Procentigkeit der Salzsäure	23—20	19	18	17	16	15	14	13	1 pCt.
Tage der Dauer	8	10	13	17	21	26	33	40	150

Je geringer die Concentration der Säure war, je langsamer also die Einwirkung statthatte, desto mehr war das Antimonsulfid aufgequollen (bei einer 8-procentigen Säure bis zum zehnfachen Volum des ursprünglich eingebrachten) und desto grösser waren die bis zu 0,02 mm langen, spiessigen, mit schiefen Endflächen versehenen Krystalle, die ein zusammenhaftendes, lockeres Netzwerk bildeten.

Als nach viermonatlicher Einwirkung keine Zersetzung des Sulfids mehr wahrgenommen werden konnte, wurde der Inhalt der Fläschchen untersucht und zwar wurde bestimmt: die Menge des gebildeten Antimonchlorids, die Menge der freien Salzsäure, die Menge des gelösten und diejenige des gasförmigen Schwefelwasserstoffs, welcher in einem bestimmten Raumtheil des über der Flüssigkeit lastenden Gases enthalten war. Diese letzte Bestimmung erschien unumgänglich, nachdem ich durch Vorversuche zu der Ueberzeugung gelangt war, der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs spiele eine bedeutende Rolle in der Herstellung des Gleichgewichtszustandes der Flüssigkeit. Diese Ermittlungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Es handelte sich darum, ein gemessenes Volum des Gases herauszunehmen ohne Aenderung des Partialdrucks, weil eine solche eine Vermehrung oder Verminderung des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit zur Folge gehabt hätte. Zu diesem Zwecke wurde eine Bürette am unteren Ende mit einem dünnen Glasröhrchen verbunden, das durch einen Gummistopfen führte und unterhalb desselben durch eine gasdichte Gummiblase geschlossen war. Eine zweite Durchbohrung des Stopfens umschloss den einen Schenkel einer U-förmig gebogenen Capillarröhre, und in einer dritten fand ein kleiner Heber Platz, der an seinem äusseren Ende durch Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen war. Durch den nach unten führenden anderen Schenkel der Capillarröhre sollte das zu untersuchende Gas weitergeleitet werden. An ihn konnte ein cylinderförmiges, eine titrirte Jodlösung enthaltendes Glasgefäss mit ausgezogener Spitze angeschlossen werden, welches wiederum durch einen Schlauch mit einem zweiten Gefässe verbunden war. Das letztere hatte den Zweck, beim Eintritt des Gases das Niveau der Flüssigkeitssäule in beiden Absorptionsapparaten in gleicher Höhe zu halten, damit der Gasdruck nicht vermehrt werde. Zur Ausführung des Versuchs wurde der Kork des Fläschchens entfernt und die Gummiblase in dasselbe eingelassen. Dass dabei eine bestimmte Menge des Gases verdrängt wurde, änderte an der quantitativen Zusammensetzung desselben nichts. Nachdem nun das Capillarrohr mit dem Absorptionsapparate verbunden war, wurde eine gemessene Menge Wasser aus der Bürette in die Blase einfliessen gelassen. Das gleiche Volum an Gas wurde durch die Aufquellung der

Gummiblase in den Absorptionscylinder gedrängt und konnte, nachdem dieser durch einen Quetschhahn oben abgeschlossen worden, von der Jodlösung aufgenommen und durch Zurücktitriren derselben bestimmt werden. Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit wurde durch weitere Anfüllung der Blase mit Wasser die Flüssigkeit durch den Heber ausgetrieben und in ein mit einer verdünnten Lösung von Antimonchlorid oder Wasser zum Theil angefülltes und gewogenes Kölbchen geleitet, und zwar auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Der vorhandene Schwefelwasserstoff wurde dadurch sofort gefällt bis auf diejenige Menge, die bei dieser Verdünnung noch gelöst zu bleiben vermochte. Nach dem Wägen des Kölbchens wurde der Schwefelwasserstoff durch Einfließenlassen von Salzsäure und längeres Kochen ohne den geringsten Verlust in eine Jodlösung geleitet und dort bestimmt. Das Antimon wurde nach Bunsen's¹⁾ Methode als Pentasulfid, der Gesamtchlorgehalt als Chlorsilber bestimmt und auf Chlorwasserstoff berechnet. Das als Antimonchlorid vorhandene Chlor wurde ebenfalls auf Chlorwasserstoff berechnet, und dieser von dem ersteren in Abrechnung gebracht.

Die Procentigkeit der Salzsäure ist bezogen auf die Flüssigkeit abzüglich des Antimonchlorids und des Schwefelwasserstoffs.

In folgender Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt:

I. Einwirkung von Salzsäure auf Antimonsulfid.

In absteigender Richtung entstandene Endconcentration der unwirksam bleibenden Salzsäure	100 g der Lösung enthalten			100 ccm Gas enthalten
	Antimonchlorid	Salzsäure	Schwefelwasserstoff	Schwefelwasserstoff
21.44 pCt.	0.308 g	21.372 g	0.023 g	0.014 g
20.5 »	0.250 »	20.460 »	0.014 »	0.009 »
19.5 »	0.183 »	19.420 »	0.009 »	0.005 »
18.4 »	0.122 »	18.36 »	0.005 »	0.002 »
17.4 »	0.074 »	17.41 »	0.002 »	Spur
16.4 »	0.031 »	16.39 »	Spur	»
15.5 »	0.012 »	15.49 »	»	»
14.5 »	0.005 »	14.5 »	»	»
1.0 »	Spur	1.0 »	»	»

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 317.

Der näheren Erörterung dieser Verhältnisse sei vorausgeschickt die Mittheilung der auf dem zweiten eingeschlagenen Wege erlangten Ergebnisse, da erst durch diese das richtige Verständniss der ersten Versuchsreihe vermittelt und ein klares Bild der Sachlage geschaffen wird.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde in Salzsäuren von verschiedener Concentration überschüssiges Antimonchlorid aufgelöst und bei verschiedenen, aber während der Dauer des Versuches constant gehaltenen Temperaturen Schwefelwasserstoff drei bis vier Stunden lang durchgeleitet, um die nach Ausfällung von Sulfid noch Antimonchlorid haltende Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig zu sättigen. Diese Sättigung wurde in einem Kölbchen vorgenommen, dessen Einrichtung Bunsen¹⁾ zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten von Schwefelwasserstoff in Alkohol angiebt. Während der Versuche bei höheren Temperaturen ruhte das Kölbchen in einem Wasserbade, und nachdem die Temperatur innerhalb der Flüssigkeit constant geworden war, wurde durch ein im Wasserbade liegendes schlangenförmig gewundenes Rohr der dadurch auf die gleiche Temperatur erhitze Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die letztere Maassregel musste getroffen werden, weil durch Schwefelwasserstoff von niedrigerer Temperatur bedeutend mehr Antimonsulfid niedergeschlagen worden und dann die Wiederlösung des Sulfids bis zur Herstellung des Gleichgewichts sehr langsam vor sich gegangen wäre. Die quantitative Zusammensetzung der Lösung wurde ermittelt, wenn nach Unterbrechung des Schwefelwasserstoffstromes das gebildete Antimonsulfid sich zu Boden gesetzt hatte, und die Lösung klar durch den Heber abgezogen werden konnte. Bei allen Bestimmungen war also der Druck des über der Flüssigkeit lastenden Schwefelwasserstoffs gleich dem herrschenden Luftdruck und die Flüssigkeit diesem Drucke entsprechend gesättigt. Alle Bestimmungen sowie die Berechnung der Endconcentration der Salzsäure wurden wie für Tabelle I ausgeführt. Die Versuche waren bei vier wesentlich verschiedenen Temperaturen, die der ersten Gruppe bei der herrschenden Lufttemperatur angestellt worden. In den Gruppen sind die Versuchsergebnisse nach steigender Endconcentration der Salzsäure geordnet:

¹⁾ Gasometrische Methoden. 1. Aufl. S. 170.

II. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salzsaure Antimonchloridlösung.

100 g Flüssigkeit enthalten bei vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff bei t°				In aufsteigender Richtung entstandene Endconcentration der unwirksam bleibenden Salzsäure
t°	Antimonchlorid	Salzsäure	Schwefelwasserstoff	
20°	0.004 g	18.362 g	0.250 g	18.4 pCt.
24°	0.047 »	20.458 »	—	20.5 »
20°	0.609 »	22.046 »	—	22.2 »
20°	1.230 »	22.660 »	—	23.0 »
20°	1.940 »	22.905 »	—	23.4 »
23°	3.220 »	23.203 »	—	24.0 »
16°	6.990 »	23.764 »	0.323 »	25.6 »
14°	32.956 »	19.876 »	0.243 »	29.7 »
11.5°	42.286 »	17.280 »	0.317 »	30.1 »
53°	0.006 »	16.870 »	—	16.9 »
53°	0.278 »	19.077 »	0.115 »	19.2 »
53°	3.350 »	20.480 »	0.120 »	21.2 »
53°	11.276 »	20.760 »	—	23.4 »
53°	21.550 »	19.088 »	—	24.4 »
68°	0.163 »	16.062 »	—	16.1 »
97°	Spur	8.850 »	—	8.86 »
97°	0.102 g	9.031 »	0.017 »	9.04 »
97°	4.602 »	10.890 »	0.019 »	11.42 »
97°	8.220 »	11.151 »	—	12.2 »

Die in der Tabelle I zusammengestellten Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zeigen zunächst, dass eine jede Säure Antimon-sulfid zu zersetzen vermag, dass diese Zersetzung aber eine Grenze erreicht. Der weiter beobachtete Umstand, dass durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in irgend eine dieser Lösungen vorher zersetztes Antimonsulfid wieder zurückgebildet und niedergeschlagen wird, deutet nun darauf hin, dass die Entwicklung und Anreicherung des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit den jeweiligen Grenzzustand bedingt. Ferner ist ersichtlich, dass eine concentrirtere Säure mehr Antimonchlorid

neben einer grösseren Menge von Schwefelwasserstoff in Lösung zu halten vermag als eine verdünntere. Ebenso ergeben die Bestimmungen bei zunehmender Concentration der Säure eine Erhöhung des Partialdrucks des Schwefelwasserstoffs.

Aus den in Tabelle II niedergelegten Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe geht hervor, dass für jede Temperatur und Concentration der Salzsäure, wenn diese mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, eine bestimmte Menge Antimonchlorid in Lösung gehalten werden kann, ohne von dem Schwefelwasserstoff ausgefällt zu werden, und dass diese Menge des gelöst bleibenden Antimonchlorids wächst mit der Temperatur und mit der Concentration der Salzsäure. Die Fähigkeit der Salzsäure, neben dem unter dem Druck von 1 Atm. absorbirten Schwefelwasserstoff auch noch Antimonchlorid in Lösung zu halten, oder, was damit identisch ist, die zersetzende Einwirkung der Salzsäure auf Antimonsulfid beginnt bei vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff unter dem Druck von 1 Atm. für 17° bei einem Gehalt von etwa 18.4 pCt., für 50° von etwa 16.9 pCt. und für 97° von etwa 8.86 pCt. Chlorwasserstoff.

Betrachtet man nun mit den gewonnenen Erfahrungen das Verhalten der Salzsäure gegen Antimonsulfid, so ergibt sich für jede Temperatur und Concentration der Salzsäure ein Gleichgewichtszustand der Lösung, in welcher Salzsäure und Schwefelwasserstoff sich entgegenstehen. Wirkt die Salzsäure ein, so bildet sich Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff. Hierdurch erniedrigt sich die Concentration der Salzsäure, in welcher zugleich Antimonchlorid aufgelöst wird. Aus der Tabelle II erhellt nun, dass z. B. bei 11.5° eine 30procentige Salzsäure bei einem Schwefelwasserstoffdruck von 1 Atm. kein Antimonsulfid zu zersetzen vermag, sobald in 100 g Flüssigkeit 42 g Antimonchlorid gelöst sind, dass aber die Zersetzlichkeit des Sulfids bei demselben Schwefelwasserstoffdruck und 20° schon mit einer 18.4procentigen Säure beginnt. Die chemische Reactionsfähigkeit der Salzsäure gegenüber dem Antimonsulfid nimmt also ab, sobald sich Antimonchlorid in Lösung befindet. Die Zersetzung des Sulfids erreicht dann früher eine Grenze, welche bedingt ist einerseits durch den vermehrten Schwefelwasserstoffgehalt und andererseits durch den vermehrten Antimonchloridgehalt und damit gleichzeitig verminderten Chlorwasserstoffgehalt der Lösung. Die Menge des in der Raumeinheit gelösten Schwefelwasserstoffs ist bei gleicher Temperatur abhängig von dem Partialdruck des Gases. Aus diesem Grunde muss bei gleicher Menge und Concentration der Säure mit überschüssigem Antimonsulfid in einem kleineren Gefässe von oben beschriebener Einrichtung ein anderer Gleichgewichtszustand sich

herausstellen, als in einem grösseren, weil im ersteren Falle die Concentration der Schwefelwasserstofflösung rascher zunimmt.

Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von überschüssigem Antimonchlorid, so wird so lange Sulfid gebildet, bis dadurch die Ursache der Sulfidbildung sowohl durch die Vermehrung des freien Chlorwasserstoffs als auch durch die Verringerung des Antimonchlorids allmählich geschwunden ist, worauf dann der Gleichgewichtszustand sich erhält, insofern der Druck des Schwefelwasserstoffs beziehungsweise der Gehalt der Lösung an demselben nicht geändert wird.

Um die volle Bestätigung zu erlangen, dass die Zersetzbarkeit des Antimonsulfids durch Salzsäure von dem Schwefelwasserstoffdruck abhängt, wurde das Schwefelwasserstoffgas unter höherem Drucke zur Einwirkung gebracht. Ein kleines, starkwandiges, birnförmiges Glasgefäss war mit einer bei gewöhnlichem Luftdruck mit Schwefelwasserstoff gesättigten, im Gleichgewichtszustande befindlichen klaren Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure gefüllt und mit ihm der kürzere Schenkel eines spitzwinkelig gebogenen, ebenfalls vollständig mit Schwefelwasserstoff angefüllten Glasrohres gasdicht durch einen stark umschnürten Gummischlauch verbunden. An das nach unten gerichtete Ende des längeren Schenkels war ein langes Steigrohr angeschlossen, durch dessen Füllung mit Quecksilber der Schwefelwasserstoffdruck bis auf drei Atmosphären verstärkt werden konnte. In dem Augenblicke, wo beim Eingiessen des Quecksilbers der Druck wuchs, wurde in der klaren Lösung granatrothes Schwefelantimon niedergeschlagen. Der Schwefelwasserstoff drang nun durch seinen stärkeren Druck in grösserer Menge in die Flüssigkeit ein und überbot dadurch den vorherigen Widerstand der Salzsäure. Durch öfteres starkes Schütteln des Gefässes hatte nach einiger Zeit die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ihr Ende erreicht, das Sulfid war zu Boden gesunken, und es hatte sich ein neuer Gleichgewichtszustand der Flüssigkeit herausgebildet, über welcher Schwefelwasserstoff unter höherem als Luftdruck lastete. Mit der Bildung von Sulfid ging eine Anreicherung von Chlorwasserstoff und Abnahme an Chlorid Hand in Hand, bis der nun concentrirteren Lösung des Schwefelwasserstoffs das Gleichgewicht gehalten werden konnte.

Während der Ausführung der Versuche wurde wiederholt beobachtet, dass unter gewissen Umständen das ausgefällte Antimonsulfid eine granatrothe Farbe besitzt, die beim Trocknen in Violettroth übergeht. Unter dem Mikroskop stellt sich dieses Sulfid als ein Aggregat von durchsichtigen rothen Kugeln dar mit dem zehnbis fünfzehnfachen Durchmesser der Körnchen des orangerothern Körpers. Die Ausscheidung des granatrothen Schwefelantimons erfolgt sowohl bei niedriger wie auch bei hoher Temperatur, wenn bei

Anwendung concentrirterer Salzsäure die Fällung des überschüssigen Antimonchlorids ihrem Ende zugeht, d. h. bei Annäherung an die Gleichgewichtsgrenze, also unter Umständen, unter welchen das Sulfid nur in geringer Menge langsam ausgeschieden wird. Dementsprechend zeigt das ausfallende Sulfid dieselbe granatrothe Farbe, wenn der bei höherer Temperatur eingetretene Gleichgewichtszustand durch allmähliges Erkalten gestört wird, oder wenn Schwefelwasserstoff unter grösserem Druck auf eine vorher im Gleichgewichtszustande befindliche Flüssigkeit allmählich einwirkt.

Schliesslich seien die Hauptergebnisse der vorbeschriebenen Untersuchung in einigen Sätzen zusammengefasst:

1. Antimonsulfid wird durch Salzsäure einer jeden Concentration zersetzt und bei hoher Temperatur selbst durch eine nullprocentige, d. h. auch durch reines Wasser.

2. Die Zersetzung schreitet bei überschüssigem Antimonsulfid vor bis zur Herabminderung des Gehalts an freiem Chlorwasserstoff zu einer gewissen Grenze, welche ihrerseits bedingt ist durch den Gehalt der entstehenden Lösung an Schwefelwasserstoff, d. h. durch den Partialdruck des über der Flüssigkeit angesammelten Schwefelwasserstoffs, und zwar der Art, dass bei eingetretenem Gleichgewichtszustand einem grösseren Gehalt der Flüssigkeit an gebildetem Schwefelwasserstoff auch ein grösserer Gehalt an wirkungslos bleibendem Chlorwasserstoff entspricht.

3. Demgemäss tritt bei unter irgend welchen Verhältnissen zu Stande gekommenem beliebigem Gleichgewichtszustand die rückläufige Umsetzung von Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff in Antimonsulfid und Chlorwasserstoff ein, wenn durch Erhöhung des auf die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ausgeübten Drucks die Menge des freien Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit wächst. Diese rückläufige Umsetzung geht unter Ausscheidung von Antimonsulfid und Vermehrung der Concentration der Chlorwasserstofflösung bis zu einem neuen Gleichgewichtszustand, der wiederum durch den schliesslichen Gehalt der Flüssigkeit an freiem Schwefelwasserstoff in unter 2. erörterter Weise bedingt ist.

4. Wird Schwefelwasserstoff entfernt und somit das Gleichgewicht gestört, so findet von neuem Zersetzung des Antimonsulfids statt bis zum Eintritt eines neuen Gleichgewichtszustandes. Bei andauernder Entfernung des sich bildenden Schwefelwasserstoffs, d. h. bei steter Gleichgewichtsstörung vollendet sich die Zersetzung durch Salzsäure einer jeden Concentration. Der äusserste Grenzfall stellt sich in der beobachteten Thatsache dar, dass Antimonsulfid durch reines Wasser, d. h. durch nullprocentige Salzsäure völlig zersetzt wird bei stetem Austreiben des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen.

5. Mit steigender Temperatur wächst bei gleichem Partialdruck des Schwefelwasserstoffs und gleicher Concentration der Salzsäure die Menge des dem Schwefelwasserstoff widerstehenden Antimonchlorids und beginnt ferner die Zersetzbarkeit des Antimonsulfids mit Säuren von abnehmender Concentration.

6. Findet die Rückbildung von Antimonsulfid unter sonst beliebigen Umständen bei starker Annäherung an einen den geänderten Bedingungen entsprechenden Gleichgewichtszustand statt, so scheidet sich dasselbe granatroth gefärbt aus.

Giessen, Chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann, 14. Octbr. 1885.

535. Alex. Naumann und Carl Pistor: Ueber das Verhalten von Kohlendioxyd zu Wasserstoff bei hoher Temperatur.

[Zweite¹⁾ Versuchsreihe zur Bereitung von Heizgas und insbesondere von Wassergas.]

(Eingegangen am 16. October.)

Zur Beantwortung der zweiten a. a. O. aufgeworfenen Frage: Wird Kohlendioxyd durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd reducirt, und bei welcher niedrigsten Temperatur? wurde bei dem ersten Versuch ein in einem Gasometer im Volumverhältniss von 1:3 hergestelltes Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff nach dem Trocknen durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes erhitztes Glasrohr geleitet. Von den austretenden Gasen wurde das Kohlendioxyd durch Aetzkalk und Natronlauge vollkommen absorbiren gelassen und der weitergehende brennbare Theil nach unmittelbarem Auffangen über Quecksilber einer Absorptionsanalyse unterworfen. Es stellte sich das gänzliche Fehlen von Kohlenoxyd heraus. Die Versuchstemperatur war in früher (a. a. O., S. 1648) beschriebener Weise als oberhalb des Schmelzpunkts des Bleichlorids (501°) und unterhalb des Schmelzpunkts des Lithiumchlorids (602°) liegend gefunden worden.

Bei einem in gleicher Weise ausgeführten zweiten Versuche lag die Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Lithiumchlorids (602°) und demjenigen des Kaliumjodids (634°). Nach Absorption

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1647—1657.