

Über das Dreistoffsystem $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O}$. I.

Arbeitsmethodik; Reindarstellung der Ausgangssubstanzen;
Analyseverfahren.

Von

N. Konopik und R. Fiala¹.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Okt. 1949.)

Über Thioantimonite liegen nur wenige, größtenteils veraltete Untersuchungen vor. Ferner ist speziell das Löslichkeitsverhalten von Antimonsulfid in Na_2S -Lösung für die Aufarbeitung von sulfidischen Sb-Erzen von erheblichem technischen Interesse. Wir haben daher das System $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}$ genauer untersucht. Diese Aufgabe war dadurch erschwert, daß Na_2S - und Thioantimonitlösungen gegen O_2 und CO_2 sehr empfindlich sind. Bei 20°C wurde das gesamte Zustandsdiagramm aufgenommen, bei 40° nur ein Teil davon. Als Bodenkörper fanden wir bei 20° : $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (B), NaSbS_2 (C), $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (D) und Sb_2S_3 (E).

1. Arbeitsvorgang.

Zur Aufnahme der Mischungen („Komplexe“) dienten 12 bis 14 mm weite, zirka 10 cm lange Eprouvetten, die anfangs zugeschmolzen wurden. Da es sich später als unbedingt notwendig erwies, sie wiederholt öffnen und schließen zu können, wurden Schliffeprouvetten gleicher Größe verwendet und die Stopfen mit Hartparaffin eingekittet.

Der Angriff alkalischer Lösungen, wie sie hier vorliegen, auf Glas ist bekanntlich sehr stark, so daß eventuell Störungen zu erwarten waren. Es wurden daher einige Versuche über die Beständigkeit verschiedener Gläser gegenüber Na_2S -Lösung angestellt, da die Literaturangaben für die in Frage kommenden Bedingungen nicht ausreichten. Unsere wichtigsten Ergebnisse sind:

¹ Auszug aus der Dissertation *R. Fiala*, Universität Wien, 1949.

Die Alkalibeständigkeit der untersuchten Gläser ist nicht sehr verschieden, immerhin wird Jenaer Geräteglas 20 eindeutig stärker angegriffen als gewöhnliche Glassorten.

Der Angriff durch Na_2S -Lösung bei 20° ist unbedeutend; eine Gewichtsabnahme von 1 mg erfolgt bei den verwendeten Eprouvetten erst in 15 bis 20 Tagen. Bei 40° geht die Auflösung allerdings zirka zehnmal rascher vor sich.

Wir haben daher Eprouvetten aus gewöhnlichem Glas benützt. Bei 40° mußte man nur allzulange Einwirkungsdauer vermeiden.

Alle Operationen zur *Beschickung der Eprouvetten* wurden möglichst unter N_2 ausgeführt, der durch Überleiten über aktives Cu von O_2 befreit worden war².

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (A) wurde direkt in den Eprouvetten umkristallisiert (siehe unten). Dann erfolgte Zusatz der entsprechenden Menge Sb_2S_3 (E) und H_2O (W.). Für das ganz verdünnte Gebiet wurde statt festem A eine Na_2S -Lösung verwendet.

Die Eprouvetten waren zum Abschmelzen bereits vorher an der gewünschten Stelle verjüngt worden. Nach mehrmaligem Evakuieren und zwischendurch Einlassen von N_2 wurde zugeschmolzen. Zum Verschließen der Schliffeprouvetten wurde durch eine dünne Kapillare N_2 eingblasen und dann — gleichzeitig mit dem Herausziehen der Kapillare — der bereits mit Paraffin überzogene Stopfen hineingedrückt. Zum völligen Verschmelzen wurde erwärmt, bis der Schliff klar war.

Die Eprouvetten wurden in einem Wasserthermostaten von $20 \pm 0,1^\circ$ geschüttelt. Die Schüttleinrichtung bestand aus einer mit einem Exzenter hin und her gekippten Schiene, auf der die Eprouvetten durch Gummiringe befestigt wurden.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde in den meisten Fällen zentrifugiert. Um nicht nachträgliche Änderungen hervorzurufen, mußte auch beim Zentrifugieren die Temperatur auf 20° konstant gehalten werden.

Zur Verfügung stand eine Zentrifuge von *Wagner* und *Munz*, Type Roto-fix 2400. Wegen der vom Motor abgegebenen Wärme wurde der Deckel entfernt und dafür die Seitenwand durch einen 7 cm breiten Blechschutzing erhöht. Zur Konstanthaltung der Temperatur diente folgende einfache Anordnung: Kontakt- und Kontrollthermometer sind innerhalb des Schutzbleches angebracht. Von einem durch das Kontaktthermometer geschalteten elektrischen Ofen geringer Wärmekapazität wird Luft mittels Ventilators gegen die Zentrifuge geblasen. Damit einwandfreie Temperaturregelung erfolgt, muß die Raumtemperatur 13 bis 18° betragen. Wie Versuche zeigten, muß ferner das Kontrollthermometer im Mittel $19,7^\circ$ zeigen, wenn in den Eprouvetten eine Temperatur von $20,0^\circ$ herrschen soll.

² *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, *Angew. Chem.* **52**, 637 (1939).

Das Öffnen der Eprouvetten erfolgte rasch und mit Vorsicht, um keine merkliche Temperaturänderung dabei hervorzurufen.

Die *Entnahme der Lösung zur Analyse* geschah mittels eines Absaugtopfes. Durch einen Heber wurde die Lösung in ein 20-ml-Meßkölbchen gesaugt und gewogen. Nach dem Auffüllen wurden Teile zur Analyse herauspipettiert.

Um die *Zusammensetzung des* mit der Lösung im Gleichgewicht befindlichen *Bodenkörpers* zu bestimmen, versuchten wir in manchen Fällen, diesen rein zu isolieren. In anderen Fällen wurde die Restmethode angewendet³.

Die Eprouvette mit dem Rest wurde sofort nach dem Abhebern der Lösung mit einem Gummistopfen verschlossen und gewogen. Dann wurde der Bodenkörper mit W. gut aufgeschlämmt und diese Aufschlammung mittels Absaugtopfes in ein 50-ml-*Erlenmeyer*-Quarzkölbchen gesaugt. Mit W. wurde möglichst aller Bodenkörper nachgespült und anschließend mit der gleichen Menge konz. HCl, so daß im Quarzkölbchen auf einen Teil W. ein Teil HCl kam.

Die Eprouvette wurde nach Waschen und Trocknen zurückgewogen.

Nun wurde der Inhalt des Kölbchens — unter Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßnahmen, um Verluste zu vermeiden — bis zur völligen Auflösung gekocht. Nachher wurde in einen Meßkolben übergehebert, aufgefüllt und Teile zur Analyse entnommen. —

Für das *Arbeiten bei 40°* waren wegen des beträchtlichen Unterschiedes gegenüber Zimmertemperatur einige Änderungen der Arbeitsmethodik nötig:

Zum Verschließen der Schliffeprouvetten mußte Paraffin verwendet werden, das bei 40° noch einigermaßen fest ist. Am besten eignete sich das Paraffin, mit dem die Perhydrolflaschen von Merck ausgegossen sind. Der bei 40° natürlich entstehende Überdruck konnte folgendermaßen beseitigt werden: Man taucht die wie üblich verschlossenen Eprouvetten in ein 70° warmes Paraffinbad und läßt den unter Überdruck stehenden Stickstoff vorsichtig austreten. Bei 40° herrschte nun sogar Unterdruck, der die Stopfen festhielt.

Ein Zentrifugieren bei 40° war mit den verfügbaren Mitteln unmöglich, weshalb auch nur ein kleiner Teil des Diagramms bei dieser Temperatur aufgenommen wurde. Durch Absitzenlassen im Thermostaten wurden Lösung und Bodenkörper getrennt.

Die Entnahme der Lösung zur Analyse erfolgte mit einer auf 40° vorgewärmten Wägepipette.

2. Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen.

Das zur Beschickung der Eprouvetten und zum Umkristallisieren verwendete *Wasser* wurde im Vakuum ausgekocht und unter H_2 aufbewahrt.

³ F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. 11, 81 (1893); 55, 73 (1906).

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ stand anfänglich nur in ziemlich unreiner Form (Gehalt an Polysulfid, Thiosulfat und Karbonat) zur Verfügung, später war ein reines Präparat⁴ vorhanden. Durch Umkristallisieren wurde weiter gereinigt. Die übliche Methode, die ausgefallenen Kristalle abzusaugen und zu waschen, war erfolglos, da diese Operationen sowie das nachfolgende Einwiegen in die Röhren mit unseren Mitteln nicht unter genügendem O_2 -Ausschluß durchführbar waren. Es wurde daher in den Schliffeprouvetten umkristallisiert. Durch Impfen der warm gesättigten Lösung und sehr langsames Erkaltenlassen (Dewar-Gefäß) konnte erreicht werden, daß A in kompakter, die Eprovetten bis zu einer bestimmten Höhe völlig ausfüllender Form auskristallisierte. Dadurch war die Mutterlauge leicht abzutrennen. Alle Operationen wurden wieder möglichst unter N_2 ausgeführt. Zum Schluß wurde gewogen, dann E bzw. W. je nach der gewünschten Zusammensetzung zugefügt und, wie bereits beschrieben, verschlossen.

Die in manchen Fällen verwendete Na_2S -Lösung wurde analog bereitet. A wurde direkt in einer Bürettenstandflasche umkristallisiert. Diese war so gebaut, daß die Entnahme unter H_2 geschehen konnte⁵. Sowohl Kristalle als Lösung von umkristallisiertem A waren fast völlig rein, beim Ansäuern mit luftfreier H_2SO_4 entstand nur eine minimale Opaleszenz, Karbonat war kaum und Sulfat nicht nachweisbar.

Sb_2S_3 wurde aus SbCl_3 durch Einleiten von H_2S in der Hitze in der schwarzen Modifikation dargestellt und durch Extraktion mit CS_2 gereinigt⁶. Das erhaltene Präparat enthielt 71,43% Sb statt theoretisch 71,69% und 28,22% S statt 28,31%.

3. Analysenverfahren.

Da es sich um die Aufnahme eines Dreistoffsystems handelte, waren zwei Bestandteile zu bestimmen. Aus praktischen Gründen kamen dafür nur Na_2S (das heißt Na) und Sb_2S_3 (das heißt Sb) in Frage. Zur Identifizierung der Bodenkörper war außer der Na- und Sb-Bestimmung noch die Bestimmung des Schwefelgehaltes notwendig. Denn außer den im Dreistoffsystem vorkommenden Thioantimoniten konnten sich durch Oxydation oder Hydrolyse auch noch Thioantimonate, Antimonate, eventuell Antimonite und gemischte Thiooxysalze bilden.

a) *Natriumbestimmung.* Im vorliegenden Falle war Natrium neben Antimon zu bestimmen, bzw. Sb zuerst abzutrennen. Wegen der großen Zahl der notwendigen Analysen wurde nicht das übliche Verfahren — Abtrennung von Sb mit H_2S und gravimetrische Bestimmung von Na — verwendet, sondern eine eigene Methode ausgearbeitet:

Man dampft die salzsaure Lösung in einem Quarzbecher ein und raucht dann noch zweimal mit starker HCl bei genau definierter Temperatur ab. Dabei verflüchtigt sich SbCl_3 . Das zurückbleibende NaCl wird mit AgNO_3 nach *Fajans* titriert. Die Genauigkeit beträgt bei einem

⁴ Recryst. white, von *Hopkin & Williams Ltd.*, London.

⁵ *E. Zintl* und *G. Rienäcker*, *Z. anorg. allg. Chem.* **155**, 84 (1926).

⁶ *R. Fricke* und *E. Dönges*, *Z. anorg. allg. Chem.* **250**, 202 (1942).

Na-Gehalt der Probe von 10 bis 20 mg $\pm 0,2\%$ relativ. Eine genauere Beschreibung ist publiziert⁷.

b) *Antimonbestimmung*. Es wurde die Titration mit KMnO_4 angewendet, die sich als vorteilhafter und genauer erwies als die bekanntere Bromatmethode. Dazu löst man in Schwefel- oder Salzsäure und titriert in verdünnt salzsaurer (eventuell noch H_2SO_4 enthaltender) Lösung in der Kälte. Die Titerstellung erfolgte ebenfalls mit Antimon⁸. Verwendet man eine 10-ml-Bürette, so beträgt der mittlere Fehler der Methode bei einem Sb-Gehalt von 30 bis 50 mg $\pm 0,1\%$ relativ.

c) *Bestimmung des Gesamtschwefels*. In der Literatur wird die übliche Methode — Oxydation zu Sulfat und gravimetrische Bestimmung als BaSO_4 — bei Gegenwart von Sb als nicht sehr genau beschrieben⁹. Außerdem war eine Titration der Einfachheit wegen vorzuziehen.

Das Prinzip des angewendeten Verfahrens beruht darauf, daß Sulfid- und Polysulfidschwefel durch Hypobromit quantitativ zu Sulfat oxydiert werden¹⁰. Im alkalischen Medium geht die Reaktion auch in Gegenwart von Sb in homogener Phase vor sich, wenn die Probe in Lösung vorliegt. Sb^{III} wird zuerst zu Sb^{V} oxydiert; beim Ansäuern und Zufügen von KJ geht es wieder in die 3wertige Form über, hat also auf die S-Bestimmung keinen Einfluß.

Um einerseits ein Verdampfen von Br_2 oder J_2 , andererseits die Einwirkung von O_2 zu verhindern, arbeitet man unter Luftabschluß. Dazu dient ein 200-ml-Eikolben und ein mit Schliff aufgesetzter Tropftrichter. 20 ml 0,1 n KBrO_3 und 0,5 g KBr werden in den Kolben gebracht und der Tropftrichter aufgesetzt; den Schliff dichtet man mit wenig Glycerin-Dextrin-Gemisch. Nun wird durch den Tropftrichter hindurch evakuiert, dann dessen Hahn geschlossen und oben geöffnet. Man läßt nun 1 ml konz. HCl durch den Trichter langsam ein. Hierdurch wird Br_2 in Freiheit gesetzt. Nach 3 Min. werden ebenso 4 ml 10 n NaOH zugefügt, wobei sich Hypobromit bildet. Nun setzt man die in W. oder NaOH gelöste Substanz — 5 bis 6 mg S enthaltend — zu und wäscht mit wenig Wasser nach. Nach 5 Min. fügt man 15 ml konz. Salzsäure, die mit einer Spatelspitze NaHCO_3 möglichst luftfrei gemacht ist, und damit gemischt 10 ml 10%ige KJ-Lösung zu. Wegen der Wärmeentwicklung läßt man die Säure nur tropfenweise zufließen und kühlt durch dauerndes Schütteln unter der Wasserleitung. Nach 5 Min. wird Luft eingelassen, Kolbenhals und Trichter wenig abgespült und unter Umschütteln langsam mit 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert.

Bei der Berechnung ist zu beachten, daß ein Atom Sulfid-S 8 Äquivalente, ein Atom freier (Polysulfid-) Schwefel jedoch nur 6 Äquivalente Maßlösung verbrauchen.

⁷ N. Konopik und R. Fiala, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 10 (1949).

⁸ J. Knop, Z. analyt. Chem. **63**, 81 (1923). — O. Collenberg und G. Bakke, ibid. **63**, 229 (1923). — R. Fiala, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 242 (1949).

⁹ A. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. **42**, 408 (1904).

¹⁰ H. H. Willard und W. E. Cake, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1610 (1921).

Die Methode dürfte bei einem S-Gehalt eines Salzes von rund 20% einen absoluten Fehler von zirka + 0,2 bis - 0,1% ergeben. Als Beispiele seien angeführt:

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ gef.	22,07
	22,20
ber.	22,32
auf den Na- und Sb-Gehalt ber. ..	22,03
NaSbS_2 braun gef.	30,37
ber.	30,70
auf den Sb-Gehalt ber.	30,28

Vorteilhaft bei dieser Methode ist die Einfachheit bei ausreichender Genauigkeit und ferner, daß nur sehr wenig Substanz verbraucht wird; bei Verwendung von nur 10 ml Bromatlösung genügen 2 bis 3 mg S. Sie ist anwendbar für alle in W. oder NaOH löslichen Sulfide und Thio-salze.

d) *Bestimmung des Sulfidschwefels.* Da die Möglichkeit bestand, daß sich gemischte Thiooxyantimonate (z. B. nach der schematischen Formel $\text{Na}_3\text{SbS}_3\text{O}$) bilden könnten, wäre außer der Gesamtschwefel- noch eine Sauerstoffbestimmung nötig gewesen. Wegen deren Undurchführbarkeit wurde als Ersatz außerdem der Sulfidschwefel bestimmt. Dafür in Frage kommende Methoden sind bereits eingehend beschrieben worden¹¹. Mit HCl wird H_2S ausgetrieben, das dann auf verschiedene Weise bestimmt werden kann. Einige Versuche mit einer vergrößerten Apparatur nach *Zimmermann*¹² brachten keine zufriedenstellenden Resultate, wobei die Methode im Halbmikromaßstab auch ziemlich langwierig ist.

Wir haben daher ein anderes Verfahren, nämlich die direkte allgemein übliche Sulfidbestimmung mit J_2 in saurer Lösung, herangezogen: In Gegenwart von Sb verläuft die Reaktion naturgemäß nicht glatt, da das primär ausgeschiedene Sb_2S_3 teilweise von Schwefel umhüllt wird und so der Reaktion entgeht. Den Schwefel mit einem Lösungsmittel zu entfernen, gelang nicht, da er zum Teil in der unlöslichen μ -Modifikation ausfällt. Daher wurde in verdünnter Lösung gearbeitet, um die Umhüllungserscheinungen und den damit verbundenen Minusfehler möglichst zu verringern.

Der Einfachheit halber haben wir ebenfalls mit der unter c beschriebenen Apparatur gearbeitet. 10 ml 0,1 n KJO_3 und 10 ml 10%ige KJ-Lösung werden in den Kolben gebracht und dann evakuiert. Nun fügt man 15 ml konz. HCl zu. Dann läßt man die auf 20 ml verdünnte Lösung der Probe (zirka 12 mg S enthaltend) langsam unter starkem Schütteln zutropfen und

¹¹ A. Classen und O. Bauer, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1061 (1883). — S. Eliasberg, ibid. **19**, 320 (1886).

¹² W. Zimmermann, Mikrochem. **31**, 15 (1944).

wäscht nach. Nach Einlassen von Luft und Abspülen wird mit 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert.

Die Genauigkeit der Methode ist nicht sehr groß; sie beträgt bei einem Gehalt von 20% S zirka $+ 0$ bis $- 0,5\%$ absolut und ist vom Sb- und Polysulfidgehalt abhängig. Da es sich, wie oben bereits angedeutet, nur um eine Kontrolle handelte, genügte sie jedenfalls. Als Beispiel sei angeführt:

$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ gef.	19,69
	19,56
ber.	20,00

Bei den meisten Analysen wurde mit kleinen Volumina gearbeitet, daher mußten genaue Maßgefäße (Auswaschpipetten für 0,5 und 1 ml und Ausblasepipetten für 2 ml) verwendet werden. Dadurch konnte bei der Na- und Sb-Bestimmung, die für die Löslichkeitsisothermen maßgebend waren, der maximale Gesamtfehler im allgemeinen auf zirka 0,5 Relativprozent beschränkt werden.