

# Über das Dreistoffsystem $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . II.<sup>1</sup>

Die auftretenden Bodenkörper und ihre Löslichkeit.

Von

**R. Fiala<sup>2</sup> und N. Konopik.**

Mit 8 Abbildungen.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

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

Die Löslichkeitsisothermen der im folgenden beschriebenen Bodenkörper wurden bei 20° aufgenommen, von  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  teilweise auch bei 40°.

## 1. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (A).

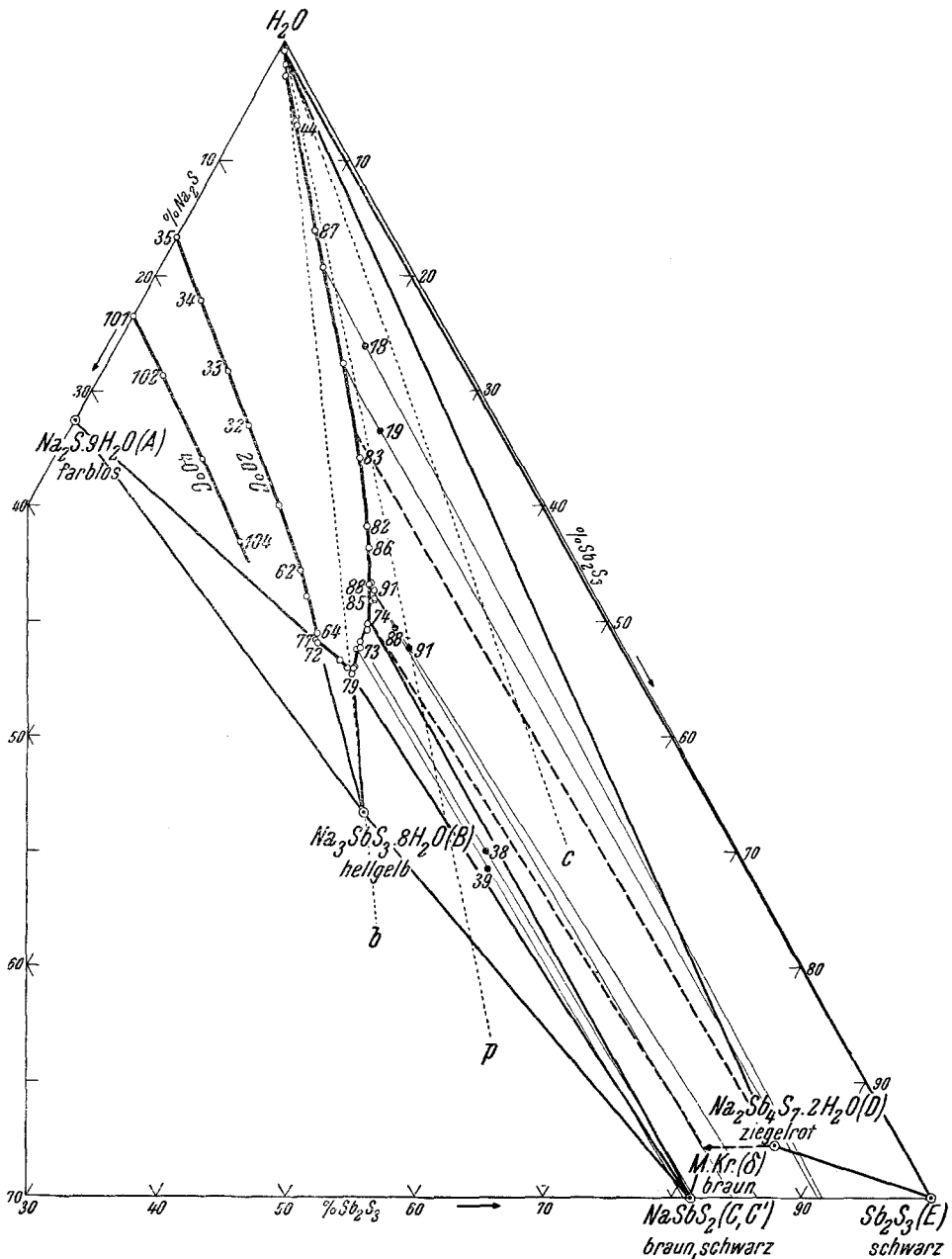
A hat ein ziemlich großes Zustandsgebiet (vgl. Diagramm 1). In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte für die Löslichkeitsisotherme von A angegeben (Nr. 72 ist der Tripelpunkt mit  $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ).

Nr.	% $\text{Na}_2\text{S}$	% $\text{Sb}_2\text{S}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$
35 . . . .	16,48	—	83,52
34 . . . .	17,52	4,65	77,83
33 . . . .	18,46	9,68	71,86
32 . . . .	19,27	13,83	66,90
31 . . . .	20,47	19,52	60,01
62 . . . .	21,63	24,00	54,37
63 . . . .	22,15	25,60	52,25
64 . . . .	22,98	28,00	49,02
72 . . . .	23,42	28,52	48,06

In allen Fällen blieb von dem ursprünglich vorhandenen A ein Teil in kompakter Form zurück. Es war daher nicht nötig, die Zusammensetzung des Bodenkörpers mehrmals zu bestimmen. Nur einmal wurde zur Kontrolle der Kristallwassergehalt ermittelt. Dazu wurden einige

<sup>1</sup> I. Mittlg. siehe vorangehende Arbeit.

<sup>2</sup> Auszug aus der Dissertation von R. Fiala, Universität Wien (1949).



Diagr. 1. Das System  $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

Darstellung in Gewichtsprozenten.

○ gesättigte Lösung (Der Übersichtlichkeit halber wurden die Versuchsnummern bei manchen Punkten weggelassen)

- Rest
- Bodenkörper
- M. Kr. Mischkristall
- > wahrscheinlicher Bereich der Mischkristallbildung
- .....b Äquivalentverhältnis  $\text{Na}_2\text{S} : \text{Sb}_{2/3}\text{S}$  1:1;  $\text{SbS}_3^{3-}$  „ortho“
- .....p Äquivalentverhältnis 2:3;  $\text{Sb}_2\text{S}_7^{4-}$  „pyro“
- .....c Äquivalentverhältnis 1:3;  $(\text{SbS}_2^-)_n$  „meta“

größere der wasserhellen farblosen Kristalle mit Wasser abgespült, mit Filterpapier getrocknet und eingewogen. Aus der Na-Bestimmung ergab sich:

	%Na <sub>2</sub> S
gef. ....	32,38
	32,44
für Na <sub>2</sub> S · 9 H <sub>2</sub> O ber. ....	32,49

Daraus berechnete Formel: Na<sub>2</sub>S · 9,03 H<sub>2</sub>O.

Da immerhin die Möglichkeit bestand, daß A im konzentrierten Gebiet nur als instabiler Bodenkörper vorliege, wurde Nr. 64 erwärmt, bis A völlig gelöst war; nach dem Abkühlen schied sich nach länger-dauernder Übersättigung wieder A aus, wie das Aussehen des Bodenkörpers und die Analyse der Lösung zeigten. Hierdurch ist zumindest wahrscheinlich gemacht, daß bei 20° in diesem System nur Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O und kein niedrigeres Hydrat auftritt. —

Bei 40° wurde nur ein Teil der Löslichkeitskurve von A bestimmt. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle und Diagramm 1 ersichtlich.

Nr.	%Na <sub>2</sub> S	%Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O
101 ...	23,47	—	76,53
102 ...	23,88	4,76	71,36
103 ...	24,40	11,46	64,14
104 ...	25,06	18,01	56,93

## 2. Na<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> · 8 H<sub>2</sub>O (B).

Trinatriummonothioantimonit<sup>3</sup>, Trinatriumorthothioantimonit.

Wurden A und Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (E) ohne Wasser (W.) in einem solchen Verhältnis gemischt, daß die Mischung relativ etwas mehr E enthielt als Punkt 64, so resultierte eine klare gelbe Lösung. Dies zeigte, daß A zuviel W. enthält, so daß sich der entsprechende Bodenkörper nicht bilden konnte. Anfangs sollte ein niedrigeres Hydrat von Na<sub>2</sub>S verwendet werden. Das Trocknen und vor allem das Beschicken ohne Einwirkung von Luft erwies sich jedoch als sehr schwierig, da sowohl Wassergehalt als Menge von Na<sub>2</sub>S · aq bekannt sein mußten. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen: Die in Frage kommenden Lösungen wurden in den Eproutetten bei zirka 40° im Vakuum eingeeengt, wobei durch eine Kapillare gereinigter und getrockneter Stickstoff eingesaugt wurde. Das Einengen wurde beendet, wenn sich Kristalle abzuschneiden begannen. Nachher wurde im Thermostaten weiter geschüttelt. Die durchsichtig hellgelben, teilweise ziemlich großen Kristalle setzten sich zu Boden, woraus schon zu ersehen war, daß es sich nicht um A handeln

<sup>3</sup> Systematische Nomenklatur nach einem Vorschlag von L. Ebert, Mh. Chem. 81, 61 (1950).

konnte, das infolge seiner geringeren Dichte auf Sb-reichen Lösungen schwimmt.

Bei den Versuchen Nr. 77, 78 und 66 trat nur dieser Bodenkörper auf. Bei Nr. 72 war deutlich zu erkennen, daß es sich um den Tripelpunkt zwischen A und B handelte. Nach dem Umschütteln sah man einen Teil der Kristalle (B) zu Boden sinken, einen anderen Teil (A) zur Oberfläche steigen. In der folgenden Tabelle sind die Analysenergebnisse zusammengestellt (Nr. 79 ist der Tripelpunkt zwischen B und  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ ):

Nr.	%Na <sub>2</sub> S	%Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O
77 . . . .	23,40	28,22	48,38
72 . . . .	23,42	28,52	48,06
78 . . . .	22,43	30,92	46,65
66 . . . .	22,17	31,85	45,98
79 . . . .	22,15	32,45	45,40

Wie aus der Tabelle und Diagramm 1 zu ersehen ist, war Nr. 77 an A übersättigt und stellt daher eine Fortsetzung der Löslichkeitsisotherme von B über den Tripelpunkt hinaus dar.

Nach den Angaben von *Pouget*<sup>4</sup> war zu vermuten, daß es sich bei B um  $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  handle.

Es wurde versucht, den Bodenkörper rein und ohne Mutterlauge zu präparieren. Dazu wurde er abgesaugt, mit wenig W. gewaschen (alles unter  $\text{N}_2$ ) und im Vakuum getrocknet. Das Trocknen stieß anfangs auf Schwierigkeiten, da B anscheinend nur innerhalb eines kleinen Dampfdruckbereiches beständig ist. Als halbwegs geeignetes Trocknungsmittel erwies sich  $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{Lösung}$  (3,5 Torr bei 20°). Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	gef.	berech. f. 9 H <sub>2</sub> O	f. 8 H <sub>2</sub> O
% Na . . . . .	15,86	15,34	16,01
% Sb . . . . .	27,80	27,12	28,21
% Gesamt-S . . .	22,20	21,43	22,32
% Sulfid-S . . . .	21,52		

Schon daraus ist zu ersehen, daß die Ergebnisse besser mit 8 als mit 9 H<sub>2</sub>O stimmen (der niedrigere Sulfid-S-Wert ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß bei der Präparation bereits eine oberflächliche Oxydation eintrat). Es berechnet sich daraus die Formel:  $\text{Na}_{3,02}\text{Sb}_1\text{S}_{3,03} \cdot 8,29\text{H}_2\text{O}$ .

Um größere Gewißheit über den Kristallwassergehalt zu erlangen, wurde noch eine andere Methode versucht:

Durch Erwärmen einer Eprouvette (Nr. 78), bis nur mehr wenig Bodenkörper vorhanden war, und langsames Abkühlen konnten ziemlich große Kristalle erhalten werden. Einige davon wurden abgesaugt, mit wenig W. gewaschen und dann mit Watte möglichst getrocknet. Dies gelang nicht

<sup>4</sup> *I. Pouget*, Ann. Chim. Phys. (7) 18, 524 (1899); C. R. Acad. Sci. Paris, 126, 1144 (1898); siehe auch Chem. Zbl. 1898 I, 1094.

völlig, es war also von vornherein ein geringer Mehrgehalt an W. zu erwarten. Die Analyse ergab folgendes:

%Na	%Sb	% Gesamt-S
15,76	27,98	22,07

Daraus berechnet sich die Formel:  $\text{Na}_{2,98}\text{Sb}_1\text{S}_{2,99} \cdot 8,25 \text{H}_2\text{O}$ . Hierdurch dürfte erwiesen sein, daß B nicht mit  $9 \text{H}_2\text{O}$  zu formulieren ist, wie es von *Pouget* angegeben wurde, sondern daß ihm die Formel  $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  zukommt.

B bildet hellgelbe, sehr leicht spaltbare Kristalle. In Abb. 1 sind durch rasche Abkühlung auf dem Objektträger gebildete Kriställchen zu sehen. B ist gegen Luft außerordentlich empfindlich; in wenigen Stunden entsteht eine trockene schwärzliche Masse, die außer wasserunlöslichen schwarzen und braunen Zersetzungsprodukten noch  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  enthält. Die beste Aufbewahrung ist, es im Vakuum einzuschmelzen.

Aus Diagramm 1 ersieht man, daß B in W. kongruent löslich ist. Die Löslichkeit bei  $20^\circ$  läßt sich ebenfalls daraus ermitteln; sie beträgt 118 g  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$  (wasserfrei) je 100 g W.; sie nimmt mit der Temperatur stark zu.

### 3. $\text{NaSbS}_2$ (C).

Mononatriummonothioantimonit<sup>3</sup>; Natriummetathioantimonit.

Anschließend an B bildet sich im allgemeinen ein schokoladebrauner, ziemlich feinkörniger Bodenkörper. In einem einzigen Falle, nämlich bei Nr. 73, trat ein schwarzer Bodenkörper auf, der mit C' bezeichnet sei. Die Löslichkeiten sind der folgenden Tabelle und Diagramm 1 zu entnehmen:

Nr.	% $\text{Na}_2\text{S}$	% $\text{Sb}_2\text{S}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$
79.....	22,15	32,45	45,40
67.....	21,75	32,28	45,97
71.....	21,54	32,43	46,03
39.....	20,58	31,72	47,70
73 (C') .....	20,32	32,00	47,68
38.....	19,98	31,75	48,27
90.....	19,00	31,70	49,30
74.....	18,66	31,59	49,75

Wie man sieht, unterscheidet sich die Löslichkeit von C und C' kaum merklich, der Unterschied liegt am Rande der Fehlergrenze. Es läßt sich also hieraus über die Stabilität nichts aussagen. Daher wurde sowohl C mit C' als auch C' mit C geimpft; es erfolgte jedoch keine Umsetzung.

Was die analytische Zusammensetzung von C betrifft, so wurde zuerst bei Nr. 38 und 39 die Restmethode angewendet. Sie gelang ohne Schwierigkeiten, die Reste hatten folgende Zusammensetzung:

Nr.	% $\text{Na}_2\text{S}$	% $\text{Sb}_2\text{S}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$
39 . . . .	19,93	51,45	28,62
38 . . . .	19,36	50,46	30,18

Aus Diagramm 1 erkennt man, daß damit für C die Zusammensetzung  $\text{NaSbS}_2$  bewiesen ist; über einen eventuellen Kristallwassergehalt kann man allerdings nichts aussagen. Es sollten daher die Bodenkörper rein präpariert und direkt analysiert werden.

Sowohl C als C' wurde nach dem Zentrifugieren mehrmals mit W. gewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls immer durch Zentrifugieren abgetrennt. Zum Schluß bildete sich sowohl bei C als C' eine schokoladebraune kolloidale Lösung. Nachher wurde über Chlorcalcium („trocken“, Handelspräparat) getrocknet, wobei keine sichtbare Veränderung eintrat. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	gef.	ber. f. $\text{NaSbS}_2$
C: % Na . . . . .	10,62	11,01
% Sb . . . . .	57,55	58,29
% S . . . . .	30,37	30,70
C': % Na . . . . .	10,65	
% Sb . . . . .	57,65	
% S . . . . .	30,33	

Wenn man die Differenz auf 100% als W. betrachtet, so erhält man folgende Formeln:



Die analytische Zusammensetzung ist somit identisch, und zwar  $\text{NaSbS}_2$  ohne Kristallwasser. Offenbar liegt Dimorphie vor. Welche Modifikation stabiler ist, ließ sich, wie bereits erwähnt, nicht feststellen. In diesem Zusammenhange ist zu bemerken, daß C auch in einem anderen Falle verzögerte Gleichgewichtseinstellung zeigt. Verdünnt man einen Komplex, dessen Lösung am rechten Ende der Sättigungsisotherme von C steht (z. B. Nr. 74), mit W., so löst sich der Bodenkörper nicht auf, bzw. wandelt sich nicht in den dann beständigen Bodenkörper D' (bzw.  $\delta$ , siehe unten) um.

Interessant ist die Beobachtung im Mikroskop (Abb. 2 und 3). C ist sehr feinkörnig, manchmal treten auch etwas größere Aggregate auf, wobei aber keinerlei Regelmäßigkeit festzustellen ist. C' hingegen besteht aus rundlichen, unregelmäßig begrenzten Körnern von fast immer gleicher Größe (zirka  $7\mu$ ).

Die Literaturangaben über  $\text{NaSbS}_2$  sind nicht einheitlich: *Pouget*<sup>4</sup> erhält aus Thioantimonitlösung in der Hitze ein schwarzes Pulver, *Unger*<sup>5</sup> durch Fällen mit Alkohol ein schwarzbraunes Pulver. *Holmberg*<sup>6</sup>

<sup>4</sup> *B. Unger*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **197**, 204 (1871); **198**, 2 (1871) aus: *Gmelins* Hdb. d. anorg. Chem., Bd. Na, Syst. Nr. 21, 8. Auflage. Berlin 1928, S. 974.

<sup>6</sup> *B. Holmberg*, Z. anorg. allg. Chem. **56**, 386 (1908).



Abb. 1.  $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (B) 30fach.

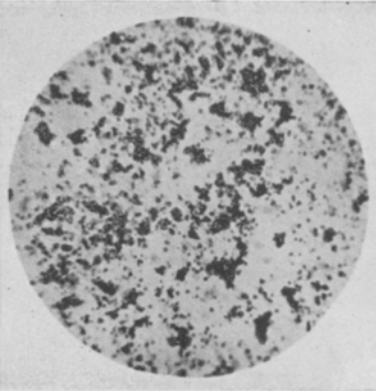


Abb. 2.  $\text{NaSbS}_2$ , braune Modifikation (C) 400fach.

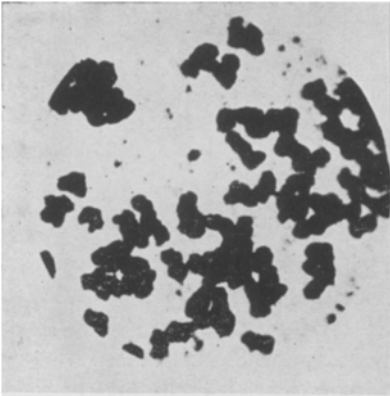


Abb. 3.  $\text{NaSbS}_2$ , schwarze Modifikation (C') 400fach.



Abb. 4. Bodenkörper aus Versuch Nr. 82, Übergangsmischkristall (ø) 400fach

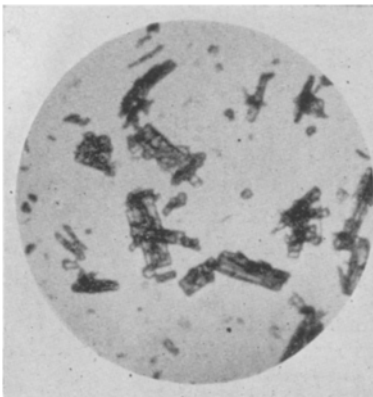


Abb. 5. Bodenkörper aus Versuch I (D) 800fach.

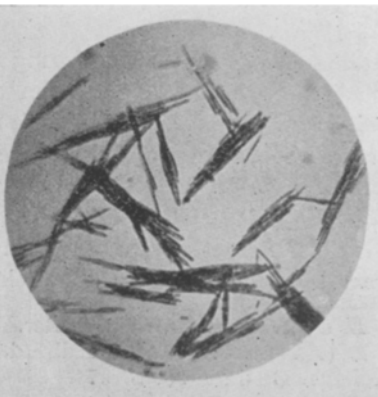


Abb. 6. Bodenkörper aus Versuch 83 (D) 800fach.

bekommt durch Behandeln einer Lösung von Schlipfeschem Salz mit verschiedenen organischen Halogenverbindungen eine braunrote Masse, die er für  $\text{NaSbS}_2$  hält. Wahrscheinlich dürfte es sich hier aber um  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  handeln.

C und C' sind gegen W. ziemlich stabil (eventuell Bildung von kolloidalen Lösungen), gegen Luft völlig indifferent.

#### 4. $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (D).

Dinatriumtetrathioantimonit<sup>3</sup>; Natriumparathioantimonit<sup>4</sup>.

Fügt man zu  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung immer mehr  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (E) zu, so scheidet sich schließlich ein ziegelroter seidigglänzender feinkristalliner Bodenkörper ab. Dieser Bodenkörper ist gegen Lösungen vom ganz verdünnten bis zum sehr konzentrierten Gebiet beständig, und zwar bleibt dabei bemerkenswerterweise das Verhältnis A : E in allen diesen gesättigten Lösungen angenähert gleich (siehe Diagramme).

a) *Verdünntes Gebiet*. Die Besprechung soll vom verdünnten Gebiet aus begonnen werden. Vor allem war zu ermitteln, bis zu welcher Verdünnung D beständig ist und welcher Bodenkörper anschließt, wobei nach den Literaturangaben hierfür allein E selbst in Frage kam.

Da in diesem sehr verdünnten Gebiet von vorneherein zu erwarten war, daß die Einstellung des Gleichgewichtes erst nach langer Zeit erfolgen würde, sollte der Gleichgewichtszustand zur Kontrolle von zwei Seiten erreicht werden. Dazu wurden für jede gewünschte Zusammensetzung zwei Versuche angesetzt: Bei einem wurde der Komplex aus A, E und W. hergestellt, beim anderen wurde E durch D ersetzt und entsprechend die übrigen Mengen geändert.

Nun ergab sich folgendes: Die Eprouvetten mit höherer Konzentration der Lösung als Nr. 5 (siehe Diagramm 2) wurden (bzw. blieben) rotbraun. Bei Nr. 5 selbst, das aus E und  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung zusammengesetzt war, begann die Braunfärbung allerdings erst 27 Tage nach der Beschickung merklich zu werden, die weitere Umsetzung ging dann rascher vor sich.

Die Eprouvetten mit geringerer Konzentration der Lösung als Nr. 3 blieben, wenn von E ausgegangen worden war, schwarz, wenn sie mit D zusammengesetzt waren, rotbraun. Nach längerer Zeit wurden sie zentrifugiert; dabei zeigte sich, daß sich in den Eprouvetten mit braunem Inhalt eine rote kolloidale Lösung gebildet hatte. Offenbar konnte also von dieser Seite (Zersetzung von D) das Gleichgewicht nicht erreicht werden.

Bei Nr. 42 und 43 bildete sich anfangs wohl D, aber es blieb ein Teil von E unverändert zurück. Hier handelte es sich somit um den Tripelpunkt. Die Komplexe mit noch mehr verdünnter Lösung blieben unverändert schwarz.

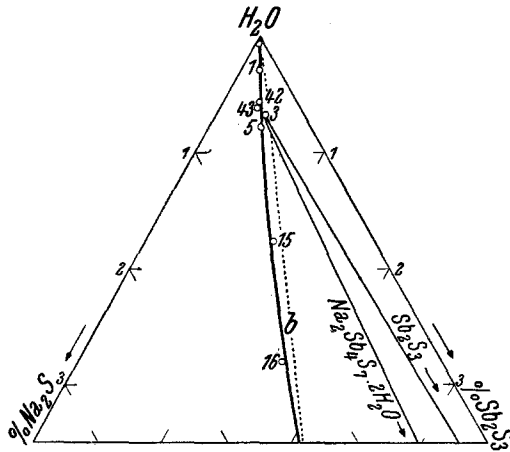
Im einzelnen ergaben sich folgende Analysenresultate der Lösungen:

Nr.	Bodenkörper	% $\text{Na}_2\text{S}$	% $\text{Sb}_2\text{S}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$
21	E	0,038	0,019	99,943
1	E	0,138	0,138	99,724
42	E + D	0,283	0,278	99,439
43	E + D	0,331	0,287	99,382



Nr.	Bodenkörper	%Na <sub>2</sub> S	%Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O
3	E	0,292	0,373	99,335
5	D	0,369	0,403	99,228
15	D	0,767	0,989	98,244
16	D	1,223	1,566	97,211
52	D	2,43	4,30	93,27

Diese Ergebnisse sind in Diagramm 2 (vergrößerte obere Ecke von Diagramm 1) dargestellt. E hat also tatsächlich ein wenn auch kleines Beständigkeitsbereich. Nr. 3 dürfte etwas übersättigt sein.



Diagr. 2. Das System Na<sub>2</sub>S—Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O, oberste Ecke. Gewichtsprozente.

○ gesättigte Lösung

..... b Äquivalentverhältnis Na<sub>2</sub>S: Sb<sub>2/3</sub>S 1:1; SbS<sub>3</sub><sup>-</sup>, „ortho“.

Es muß betont werden, daß die Genauigkeit in diesem Gebiet gering ist. Bei so kleinen Konzentrationen kann eine geringe Sauerstoffmenge bereits eine relativ beträchtliche Oxydation hervorrufen. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, daß die wirklichen Löslichkeiten hier eher etwas kleiner sind, als die Analysen ergaben.

b) *Mäßig konzentriertes Gebiet.* Bei der Herstellung der Komplexe mit D als Bodenkörper in höher konzentrierten Gebieten ergaben sich meist Schwierigkeiten. Schon sehr kleine Mengen D bewirkten nämlich, daß die Mischungen völlig unbeweglich wurde und folglich die Gleichgewichtseinstellung erschwert war. Dadurch ergab sich fast immer, daß bei der Beschickung entweder zu wenig E (Bildung einer klaren Lösung) oder zuviel E (Unbeweglichkeit) vorhanden war. Es mußte dann wieder geöffnet und entweder A oder E, eventuell auch W. zugefügt werden.

Bei der Vorbereitung der Lösungen zur Analyse mußte immer sehr rasch gearbeitet werden, da sich durch Verdünnen und Einfluß von  $\text{CO}_2$  aus der Luft in Kürze ein brauner Niederschlag bildete.

Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Lösungen in diesem Gebiet:

Nr.	% $\text{Na}_2\text{S}$	% $\text{Sb}_2\text{S}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$
44 ...	2,542	4,560	92,898
87 ...	5,62	10,40	83,98
18 ...	6,64	12,63	80,73
19 ...	9,35	18,25	72,40
83 ...	12,09	23,69	64,22

Nun war die Zusammensetzung des Bodenkörpers analytisch zu bestimmen. Dabei bot sich von Anfang an eine Schwierigkeit, es zeigte sich nämlich, daß D, solange es sich mit Lösung in Kontakt befindet, lichtempfindlich ist, und zwar wird elementares Sb gebildet<sup>7</sup>. Es bestand also die Notwendigkeit, Licht möglichst auszuschließen, bzw. in schwachem roten Licht zu arbeiten, das weniger wirksam ist.

Zuerst wurde die Restmethode angewendet; die Resultate in zwei Fällen waren:

Nr.	% $\text{Na}_2\text{S}$	% $\text{Sb}_2\text{S}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$
18 ....	6,76	19,33	73,91
19 ....	9,28	24,19	66,53

Sie sind nicht sehr aufschlußreich, da die Reste noch zuviel Lösung enthielten und die Zusammensetzung von Lösung und Rest daher noch zu nahe beieinander liegt. Die Extrapolation auf den Bodenkörper verzehnfacht so fast die Fehler. Trotzdem laufen die Verlängerungsgeraden ungefähr zu der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ . Der Wassergehalt kann damit nicht ermittelt werden. Der hohe Gehalt des Restes an Lösung ließ sich auch durch langes und intensives Zentrifugieren nicht viel verkleinern. Dies hängt eng mit der oben erwähnten Erscheinung zusammen, daß geringe Mengen D das Gemisch bereits unbeweglich machen. Erklärbar wird dieses Verhalten durch die Kristalltracht, in der sich D ausscheidet. In Abb. 4 sieht man z. B., daß es sich um stark verfilzte Nadeln handelt.

Nun sollte die direkte Analyse versucht werden. Der Bodenkörper wurde mit W. gewaschen, wobei zum Schluß meist eine kolloidale Lösung entstand, trocken gesaugt und über Chlorcalcium getrocknet. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

<sup>7</sup> Siehe die anschließende Mitteilung.

	%Na	%Sb	%S	Sb:Na
ber. ....	5,79	61,37	28,27	2
gef. Nr.				
I .....	5,70	60,30	27,80	2,00
44 .....	4,21	61,7	—	2,77
87 .....	4,24	61,7	26,40	2,75
83 .....	3,57	63,1	—	3,34
82 .....	3,92	61,3	—	2,95
86 .....	4,63	60,9	—	2,48

I wurde bei Vorversuchen mit nicht ganz reinen Substanzen erhalten. D schied sich dabei in verhältnismäßig großen, gut ausgebildeten vierseitigen Prismen ab, wie Abb. 5 zeigt. Beim Waschen mit Wasser trat keinerlei Veränderung ein. Dementsprechend ist das Analysenergebnis in guter Übereinstimmung mit dem geforderten Verhältnis  $\text{Sb} : \text{Na} = 2$ . Was den Wassergehalt betrifft, so ergibt sich, wenn man die Differenz auf 100% als W. betrachtet, folgende Formel:  $\text{Na}_{2,00}\text{Sb}_4\text{S}_{7,01} \cdot 2,78 \text{H}_2\text{O}$ . Obwohl dieses Ergebnis näher bei 3 als bei 2  $\text{H}_2\text{O}$  liegt, ist doch 2 wahrscheinlicher, da geringe Verunreinigungen zu vermuten sind. Die Zusammensetzung der mit I im Gleichgewicht befindlichen Lösung ist ungefähr der von Punkt 83 gleich.

Wie obige Tabelle zeigt, waren bei den später hergestellten Bodenkörpern keine brauchbaren Resultate mehr zu erhalten. Das Verhältnis  $\text{Sb} : \text{Na}$  liegt nicht nur weit über 2, sondern es sind die Werte auch nicht reproduzierbar. Parallel damit gingen die bei der Präparation der Bodenkörper gemachten Beobachtungen. Die anfangs in allen Fällen hellziegelrote Farbe ging beim Waschen allmählich in Rotbraun über (im Gegensatz zu I, das hellrot blieb). Es war also eine Veränderung eingetreten. Änderungen der Arbeitsweise beim Waschen blieben ohne Erfolg. Offenbar dürfte es sich bei der Braunfärbung um teilweise Herauslösung von  $\text{Na}_2\text{S}$  und dadurch Anreicherung von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  handeln. Daß W. auf den Bodenkörper aus I nicht einwirkte und auf alle später hergestellten schon, muß auf die verschiedene Kristallform zurückgeführt werden (Abb. 5 und 6). Es gelang später nicht mehr, zu größeren Kristallen zu kommen. Möglicherweise ist die Kristalltracht von geringen Verunreinigungen abhängig.

Auf Grund der Analysenergebnisse bei I und der Restmethode bei Nr. 18 und 19 dürfte trotzdem mit aller Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung von D  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sein. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den von *Pouget* gefundenen Ergebnissen.

c) *Konzentriertes Gebiet*. Kommt man in das Gebiet mit hoher Konzentration der Lösung, also in die Nähe des Zustandsgebietes von C, so kann man folgendes beobachten: Der sich anfangs in kleiner Menge bildende Bodenkörper sieht wie gewöhnlich ziegelrot und glänzend aus, im Laufe der Zeit verliert er den Glanz, wird immer dunkler und schließ-

lich schmutzigbraun. Gleichzeitig wird das anfangs leicht bewegliche Gemenge fester und schließlich unbeweglich. Dies zeigte sich bei den Versuchen Nr. 81, 88, 91, 80, 75 und 85. Dadurch war es noch schwieriger, eine bewegliche Mischung mit genügender Menge Bodenkörper zu erhalten. Bei Nr. 82 und 86 trat nur das erste Stadium ein, die Bodenkörper wurden hellrotbraun und glänzten nicht mehr. Die Analyse der Lösungen ergab folgende Resultate:

Nr.	% $\text{Na}_2\text{S}$	% $\text{Sb}_2\text{S}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$
82 . . . .	14,53	27,31	58,16
86 . . . .	15,22	28,40	56,38
81 . . . .	16,66	29,94	53,40
88 . . . .	16,80	29,90	53,30
91 . . . .	16,73	30,58	52,69
80 . . . .	17,10	30,94	51,96
75 . . . .	17,23	30,92	51,85
85 . . . .	17,47	30,72	51,81

Beim Auftreten der Braunfärbung wurde zuerst angenommen, daß sich eine neue Phase gebildet hatte. Nun zeigt aber die Sättigungs-isotherme keinen Knick, sondern einen kontinuierlichen Verlauf, woraus zu ersehen ist, daß es sich bei dem braunen Bodenkörper und D um dieselbe Phase handeln muß. Ein weiterer Hinweis dafür ist, daß dieser braune Bodenkörper ebenso wie D von Licht geschwärzt wird.

Die mikroskopische Untersuchung brachte folgendes Ergebnis: Während der ziegelrote glänzende Bodenkörper in praktisch geraden Nadeln kristallisiert, zeigte sich bei dem rotbraunen nichtglänzenden Bodenkörper (Nr. 82 und 86), daß es sich hier um meist etwas gekrümmte Nadeln handelt (siehe Abb. 4). Beim schmutzigbraunen Bodenkörper (im folgenden als  $\delta$  bezeichnet) schließlich (Nr. 81 bis 85) konnten nur mehr sehr feine, *stark gekrümmte* Kriställchen wahrgenommen werden; unter dem Elektronenmikroskop ergab sich, daß sie aus äußerst feinen Fasern aufgebaut sind<sup>8</sup>. Auch hier zeigt sich also ein kontinuierlicher Übergang von D zu den gebogenen Kriställchen.

Es erhebt sich nun die Frage, was der Übergang von D zu  $\delta$  bezüglich der analytischen Zusammensetzung bedeutet. Da es sich um die gleiche Phase handeln muß, bestehen nur zwei Möglichkeiten: entweder ist D mit  $\delta$  analytisch identisch und es liegt nur ein allmählicher Übergang der Kristalltracht zwischen beiden vor, oder aber  $\delta$  ist ein  $\text{Na}_2\text{S}$ -reicherer Mischkristall, der sich bei Übergang in das konzentriertere Gebiet aus D bildet.

Wie oben angeführt, war es im allgemeinen nicht möglich, D direkt zu analysieren, da beim Waschen Zersetzung eintrat. Da  $\delta$  noch viel feinere Kristalle hat, gilt dies hier um so mehr. Die direkte Analyse

<sup>8</sup> L. Ebert und R. Fiala, Mh. Chem. 81, 414 (1950).

wurde daher nicht versucht. Hingegen wurde bei zwei Ansätzen die Restmethode angewendet. Von vornherein war klar, daß nur dann einigermaßen brauchbare Resultate zu erhalten waren, wenn der Rest so weitgehend als möglich mit Bodenkörper angereichert würde. Zu diesem Zweck wurde mit einer stärkeren Zentrifuge (3500 U. p. m.) gearbeitet. Die erhaltenen Analysenergebnisse waren:

Nr.	%Na <sub>2</sub> S	%Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O
88 . . . .	16,68	33,87	49,45
91 . . . .	16,42	35,83	47,75

Aus Diagramm 1 ersieht man, daß in beiden Fällen die Zusammensetzung des Restes trotz intensiven Zentrifugierens nicht sehr von der der Lösung verschieden war. Somit sind zwar die Ergebnisse über die analytische Zusammensetzung des Bodenkörpers nicht so sicher wie in anderen Fällen; die Analysen schließen aber wohl eindeutig die Formel Na<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> · 2 H<sub>2</sub>O für den Bodenkörper aus. Der Na-Gehalt ist außerhalb der Fehlergrenzen merklich höher, was für Mischkristallbildung spricht.

Außer diesem analytischen Ergebnis sind noch andere, und zwar folgende Gründe für die Annahme eines  $\delta$ -Mischkristalls vorhanden:

I. Im allgemeinen ist die Sättigungsisotherme eines festen Stoffes von konstanter Zusammensetzung gegen die Lösung konvex gekrümmt oder fast gerade. Das ist bei D auch tatsächlich vom verdünnten Gebiet bis ungefähr zu Punkt 19 der Fall, wo nun — ziemlich gleichlaufend mit der sichtbaren Veränderung des Bodenkörpers — eine konkave Krümmung, wie sie bei Mischkristallbildung oft vorkommt, auftritt. In der Literatur konnten nur zwei Beispiele gefunden werden, bei denen ohne Mischkristallbildung die Löslichkeitskurve stellenweise konkav gekrümmt ist: Hierbei handelt es sich aber um Systeme mit zwei flüssigen und einer festen Komponente: Wasser — Äthanol — Bernsteinsäurenitril bei 4,5°<sup>9</sup> und Wasser — Äthanol — Ammonnitrat bei 30 bis 60°<sup>10</sup>. In beiden Fällen tritt bei höherer Temperatur eine Entmischung der flüssigen Phasen auf, was selten vorkommt und auf Besonderheiten der Systeme hindeutet<sup>11</sup>.

II. Wie oben erwähnt, vermehrt sich gleichzeitig mit der Umwandlung von ziegelrotem D in braunes  $\delta$  die Menge des Bodenkörpers. Das würde

<sup>9</sup> F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. 27, 114 (1898).

<sup>10</sup> A. R. Thompson und R. E. Vener, Ind. Engng. Chem. 40, 481 (1948).

<sup>11</sup> In I. Cr. T. IV, S. 393, Fig. 164 und 165 sind in den Diagrammen der Systeme CuCN — KCN — H<sub>2</sub>O und AgCN — KCN — H<sub>2</sub>O konkave Sättigungslinien für die Bodenkörper K[Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O, K[Cu(CN)<sub>2</sub>] und KCN bzw. K<sub>3</sub>[Ag(CN)<sub>4</sub>] · H<sub>2</sub>O wiedergegeben. Vergleich mit der Originalliteratur zeigt, daß die I. Cr. T.-Diagramme falsch sind; die Originaldiagramme enthalten *nur konvexe* Kurven.

bedeuten, daß primär gebildetes D leichter löslich und somit gegen diese Lösungen weniger stabil ist als das weniger lösliche  $\delta$ . Weiterhin wäre bei Annahme einer allmählichen Annäherung der  $\delta$ -Zusammensetzung von D zum Gleichgewichtsmischkristall anzunehmen, daß sich, je länger Zeit zur Gleichgewichtseinstellung gegeben ist, desto weniger lösliche Bodenkörper bilden. In der folgenden Tabelle ist die Zeit von der letzten Zugabe eines Ausgangsstoffes (A bzw. E) bis zur Analyse bei den einzelnen Versuchen angegeben:

Nr. ....	81	88	91	80	75	85
Zeit (Tage) .....	4	40	9	13	15	17

Aus Diagramm I erkennt man, daß tatsächlich ein derartiger Zusammenhang bestehen dürfte, es liegt die Zusammensetzung der am längsten geschüttelten Komplexe am weitesten links. Die Löslichkeitskurve wurde daher nur durch die Punkte 88 und 85 hindurch gezeichnet. —

Die Lage des Tripelpunktes zwischen C,  $\delta$  und Lösung konnte nicht sehr genau bestimmt werden. Mehrmals wurde versucht, mit einem Komplex direkt diesen Punkt zu erfassen. Dies gelang jedoch nicht, wofür wahrscheinlich mehrere Gründe maßgebend sind: Die Zusammensetzung von C und  $\delta$  ist nur wenig verschieden und dadurch das Dreieck, innerhalb dessen der Komplex liegen muß, sehr schmal. Es ist daher schwierig, die Zusammensetzung so genau herzustellen, wie es hier notwendig wäre. Ferner ist — experimentell gesprochen — dieses Dreieck, dessen Spitze der Tripelpunkt ist, nicht fest, sondern beweglich, da ja mit der im Laufe der Umsetzung sich ändernden Zusammensetzung von  $\delta$  sich auch dessen Löslichkeit ändert. Weiterhin wird die Gleichgewichtseinstellung dadurch erschwert, daß einmal gebildetes C in diesem Gebiet nicht mehr, bzw. nur mehr äußerst langsam löslich ist, wie bereits oben erwähnt wurde.

Aus der graphischen Extrapolation der beiden Sättigungsisothermen ergibt sich folgender Wert für den Tripelpunkt:

% $\text{Na}_2\text{S}$	% $\text{Sb}_2\text{S}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$
18,40	31,50	50,10

Über D finden sich nur Literaturangaben von *Pouget*<sup>4</sup>. Er kommt auf anderen Wegen zu diesem Bodenkörper. Merkwürdig ist, daß er immer von einer an  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  gesättigten  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung spricht und nicht festgestellt hat, daß sich überschüssiges  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  zu D umsetzt. —

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß am Anfang der Arbeit Schwierigkeiten auftraten, weil bereits sehr geringe  $\text{O}_2$ -Einwirkung in konzentrierten Lösungen Abscheidung von  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (Schlippe-sches Salz) hervorruft, das hierin praktisch unlöslich ist. Bei entsprechen-

den Versuchen konnten als Oxydationsprodukte nur diese Verbindung und in ganz verdünnten Lösungen Na-Antimonat  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  festgestellt werden. Thiooxyantimonate wurden nicht beobachtet.

### Diskussion.

Über die *Konstitution der Na-Thioantimonitlösungen* lassen sich keine direkten Aussagen machen. Wohl aber geben die Löslichkeitsisothermen der festen Thioantimonitphasen folgende indirekte Hinweise für die an ihnen gesättigten Lösungen: Bei Betrachtung der Diagramme fällt auf, daß die rechte Begrenzungskurve des Lösungsgebietes (Sättigungsisotherme von D und  $\delta$ ) durchwegs nicht weit von einer aus der  $\text{H}_2\text{O}$ -Ecke gezogenen Geraden abweicht, das heißt bei fast konstantem Verhältnis Na : Sb verläuft. Die Kurve liegt (mit Ausnahme des ganz verdünnten Gebietes) überall zwischen den Äquivalentverhältnissen 1 : 1 und 2 : 3, das heißt den Zusammensetzungen des Ortho-Komplexes  $\text{SbS}_3^{3-}$  (Linie b) und des Pyro-Komplexes  $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$  (Linie p). Daß der — zweifellos hydratisierte — Komplex  $\text{SbS}_3^{3-} \cdot aq$  in Lösung vertreten ist, wird auch durch das Auftreten des entsprechenden kongruent löslichen 8-Hydrates als Bodenkörper wahrscheinlich gemacht. Der Verlauf der Löslichkeitskurve rechts der Linie b fordert aber, daß noch ein relativ Sb-reicherer Komplex in beträchtlicher Menge vorliegt. In Frage kämen vor allem  $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$  und der Meta-Komplex  $\text{SbS}_2^-$  mit seinen Polymeren; für diese letzteren kommen, wenn man für die Koordinationszahl von  $\text{Sb}^{\text{III}}$  immer 3 annimmt, nur ringförmige Komplexe  $(\text{SbS}_2^-)_n$  in Betracht. Nun gibt es von dieser Bruttozusammensetzung bereits zwei wasserfreie Bodenkörper ( $n$  ist für diese unbekannt), so daß das Auftreten eines hydratisierten löslichen Komplexes nicht sehr wahrscheinlich ist. Andererseits spricht nichts gegen die Annahme eines Komplexes  $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$  in Lösung; daß er in keinem Bodenkörper erscheint, würde vielleicht in seiner relativ größeren Löslichkeit gegenüber den ihm benachbarten Bodenkörpern begründet sein. Hiernach dürfte in den gesättigten Lösungen nahe der Linie b vorwiegend  $\text{SbS}_3^{3-}$ , rechts von b außerdem  $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$  vorliegen, nach ihrer Farbe zu schließen, beide in hydratisierter Form.

Die Betrachtung der *Farben der auftretenden Sb-haltigen Bodenkörper* zeigt starke Unterschiede vom hellgelben  $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  bis zum schwarzen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Nun hat Jander<sup>12</sup> an vielen Beispielen von Isopoly-Sauerstoffsäuren gezeigt, daß Hand in Hand mit der Kondensation zu höheren Aggregaten (dort: „Verolung“) sich die Farbe der Komplexe vertieft. In unseren schwefelhaltigen Anionen kann man mit noch deutlicheren Effekten dieser Art rechnen. Im folgenden seien zunächst

<sup>12</sup> G. Jander und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. ab Bd. 193 (1930); Z. physik. Chem., Abt. A 144, 197 (1929).

die Farben aller Bodenkörper sowie die der wasserfreien Substanzen angeführt:

	Hydrat	wasserfrei
$\text{Na}_3\text{SbS}_3$	8 $\text{H}_2\text{O}$ hellgelb (B)	hellrot
$\text{NaSbS}_2$	—	braun (C); schwarz (C')
Mischkristall	2 $\text{H}_2\text{O}$ (?) braun ( $\delta$ )	?
$\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$	2 $\text{H}_2\text{O}$ ziegelrot (D)	violettbraun
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	—	schwarz (E)

Man sieht, daß, wie auch sonst bekannt, bei B und D Hydratation starke Aufhellung bewirkt. Von den genannten festen Phasen ist nur die Struktur des schwarzen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  aufgeklärt<sup>13</sup>, es handelt sich um unendliche Doppelketten, die höchste Aggregation bei den vorliegenden Koordinationszahlen 3 und 2. Man könnte also vermuten, daß das ebenfalls schwarze C' ähnlich hoch aggregiert ist. Der hellste Bodenkörper B dürfte, wie auch aus den Koordinationszahlen zu erwarten, inselartig aufgebaut sein. Bemerkenswert ist ferner, daß sich mit dem Übergang von D zum Mischkristall  $\delta$  die Farbe deutlich vertieft; dies ist wohl ein Hinweis darauf, daß die neu eintretenden S<sup>=</sup>-Ionen weitere Verknüpfungen bewirken, wodurch offenbar gleichzeitig die Faserausbildung begünstigt wird.

Diese Betrachtungen bedürfen freilich noch der Bestätigung durch die Röntgenstrukturanalyse.

### Zusammenfassung.

Das System  $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}$  wurde bei 20° untersucht. Folgende Bodenkörper treten dabei auf:  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (A),  $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (B),  $\text{NaSbS}_2$  (C und C'),  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (D) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (E).

D bildet in Nachbarschaft gegen C eine *Mischphase*, die sich durch stark gekrümmte, faserartig aufgebaute Kristalle auszeichnet.

Herrn Prof. L. Ebert, auf dessen Anregung diese Arbeit ausgeführt wurde, danken wir für sein stetes Interesse und für viele wertvolle Ratschläge.

<sup>13</sup> W. Hofmann, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 86, 225 (1933); 92, 161, insb. 176ff. (1935).