

Eine umkehrbare Lichtreaktion von $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Von

L. Ebert und R. Fiala.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

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

Bei der Untersuchung des Systems $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ¹ wurde beobachtet, daß der ziegelrote, seidenglänzende, aus Nadeln oder Prismen bestehende Bodenkörper $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (er sei auch hier mit *D* bezeichnet) und der sich davon ableitende Mischkristall (δ), der bis zu 0,4 Mole überschüssiges Na_2S aufnimmt, durch *Lichteinwirkung geschwärzt* werden, sofern sie sich in Kontakt mit einer zugehörigen Gleichgewichtslösung befinden². Ohne Lösung ist *D nicht* lichtempfindlich.

Da wir in der Literatur keine Angaben über diese Lichtreaktion fanden, haben wir sie etwas näher untersucht.

Besonders gut war die Schwärzung zu beobachten, wenn sich in den Versuchsgefäßen soviel des äußerst feinkristallinen Bodenkörpers gebildet hatte, daß dadurch das Gemisch unbeweglich geworden war.

Läßt man eine durch Belichtung schwarz gewordene Probe im Dunkeln stehen, so wird sie im Laufe der Zeit wieder lichter; die ursprüngliche Farbe ist nach 1 bis 2 Tagen erreicht. Die Photoreaktion ist also *reversibel*. Ein Einfluß der Konzentration der Lösung liegt insofern vor, als in Berührung mit einer konzentrierten Lösung sowohl die Schwarzfärbung durch Licht als auch die Dunkel-Rückreaktion schneller vor sich gehen.

Der Vorgang wurde zunächst unter dem Mikroskop beobachtet. Ein Tropfen von dem Gemisch Lösung + Bodenkörper wurde auf einen

¹ N. Konopik und R. Fiala, Mh. Chem. **81**, 497 (1950). — R. Fiala und N. Konopik, ebenda **81**, 504 (1950).

² Die Konzentration dieser Lösungen kann in sehr weiten Grenzen schwanken; das Verhältnis Na : Sb bleibt jedoch hierbei fast konstant. Siehe Diagramm 1 der vorangehenden Arbeit.

Objektträger gebracht und der Rand des Deckglases mit Paraffin gut verkittet, da die Luft sonst in Kürze Veränderungen hervorruft. Nach Belichtung unter teilweise Abdecken war mit freiem Auge deutlich ein Unterschied zwischen belichteten und nichtbelichteten Stellen zu erkennen. Unter dem Mikroskop konnte aber bei den einzelnen Kristallen keinerlei Veränderung, ja auch kein merklicher Farbunterschied gegenüber den unbelichteten festgestellt werden. Nur wenn die Kristalle dicht und in mehreren Schichten übereinanderlagen, waren die belichteten Stellen deutlich dunkler. Durch die mikroskopische Betrachtung konnte man jedenfalls keinen näheren Aufschluß über die Photoreaktion erhalten.

Zur Bestimmung der *Abhängigkeit* der Wirksamkeit des Lichtes *von der Wellenlänge* führten wir einige orientierende, allerdings nur behelfsmäßige Belichtungsversuche in verschiedenen Spektralbereichen aus.

Als Lichtquelle diente eine Gleichstrom-Kohlenbogenlampe, deren Stromstärke durch Regelung des Kohlenabstandes konstant gehalten wurde. Die Energieverteilung der Strahlung entnahmen wir einer für die Farbtemperatur von 3750° berechneten Tabelle³.

Aus verschiedenen Filtergläsern (hauptsächlich von Schott & Gen., Jena) haben wir 8 Filter mit möglichst schmalem Durchlaßbereich (20 bis 60μ) zusammengesetzt. Die Durchlässigkeiten wurden aus den bekannten Daten der Einzelfilter berechnet und graphisch aufgetragen.

Für den Schwerpunkt jedes Filters wurde aus der oben erwähnten Tabelle die relative Emission der Bogenlampe und ferner für jedes Filter die relative Gesamtdurchlässigkeit (Flächeninhalt) aus der graphischen Darstellung entnommen. Das Produkt beider Werte ergab die relative pro Zeiteinheit durch das Filter tretende Energie. Unter Voraussetzung der ungefähren Gültigkeit des Gesetzes von *Bunsen* und *Roscoe* wurden nun die Belichtungszeiten im reziproken Verhältnis zu diesen Zahlen gewählt.

Bestrahlungsobjekt war eine Eprouvette mit unbeweglichem Inhalt (siehe oben).

Im folgenden Diagramm ist die Schwärzung (*S*) gegen die Wellenlänge bei konstanter Belichtungsenergie nach visueller Schätzung aufgetragen. Nach diesen einfachen Versuchen lägen zwei Maxima der photochemischen Wirkung vor, eines etwa bei 500, das andere etwa bei 370μ . Es wäre lohnend festzustellen, ob diesen Maxima auch Maxima der Lichtabsorption entsprechen. Zur Höhe der Schwärzungsmaxima ist noch zu bemerken, daß auf gleiche eingestrahlte Energiemenge belichtet wurde; würde man gleiche Quantenzahl wählen, so wäre das Verhältnis noch etwas mehr zugunsten des kurzwelligen Gebietes verschoben.

Außerdem wurde ein Belichtungsversuch mit nahem ultraroten Licht angestellt. Auch bei längerer Einwirkung trat keinerlei Schwärzung ein. —

³ *F. Weigert*, Optische Methoden der Chemie, S. 289. Leipzig. 1927.

Als *photochemische Reaktion* kommen in erster Linie folgende Möglichkeiten in Frage:

Eine polymorphe Umwandlung in eine schwarze Modifikation von *D*;
Abscheidung von schwarzem Sb_2S_3 unter Freiwerden von Na_2S ;
Bildung von elementarem Sb.

Zur *analytischen Erfassung* des Vorganges mußte die Reaktion erheblich fortgeschritten sein. War bei den bisher beschriebenen Versuchen ein unbewegliches Gemenge von *D* und Lösung nur oberflächlich verändert worden, so war es nun erforderlich, durch starke Belichtung und dauernde gute Durchmischung einen möglichst großen Umsatz des Bodenkörpers zu erzielen. Deshalb wurden zu diesen Versuchen auch Ansätze mit ziemlich verdünnter Lösung gewählt; wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit bestand dabei weniger Gefahr einer Rückumwandlung bei der Aufarbeitung zur Analyse.

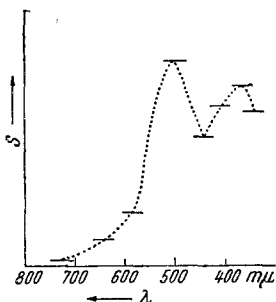


Abb. 1. Schwärzung von $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (willkürlicher Maßstab).

Die Eprouvetten wurden mit einer 300-W-Glühlampe mit Reflektor belichtet, wobei der mittlere Abstand Glühfaden—Objekt 15 cm betrug. Hierbei rotierten die Versuchsgefäße in

einem Wasserthermostaten von 20° langsam um eine Querachse.

Schon nach wenigen Stunden Belichtung war eine deutliche Farbänderung bemerkbar. Nach 10 Stdn. waren die Objekte dunkelbraun; jetzt wurde der erste Versuch (1 L) aufgearbeitet. Beim zweiten Versuch (2 L) wurde erst nach 34 Stdn. analysiert; die Farbe war braunschwarz geworden.

Bei Analyse der *Lösungen* konnte kein Unterschied gegenüber den unbelichteten Versuchen (Nr. 87¹) festgestellt werden.

Die Analyse der *Bodenkörper* dagegen ergab folgende Resultate (zum Vergleich ist auch der unbelichtete Versuch Nr. 87 angeführt, dessen Gesamtzusammensetzung der von 1 L und 2 L praktisch gleich war):

Nr.	% Na	% Sb	% S	Sb:Na
87	4·24	61·7	26·40	2·75
1 L	3·94	63·7	23·9	3·05
2 L	3·11	66·2	22·5	4·02

Wie man sieht, ist bei den belichteten Proben Sb noch stärker angereichert, als es ohne Belichtung durch Zersetzung beim Waschen allein der Fall ist¹. Somit würde als Photoreaktion nur noch die Abscheidung von Sb_2S_3 oder von Sb in Betracht kommen. Es wurde daher auch

der S-Gehalt mit der von uns ausgearbeiteten Methode bestimmt¹. Schon beim Auflösen in NaOH blieb bei 1 L und 2 L ein feiner schwarzer Niederschlag (Sb) zurück, während sich der Bodenkörper aus Nr. 87 klar löste. Der S-Gehalt selbst liegt bedeutend unter dem berechneten. Damit ergibt sich die Möglichkeit, den Gehalt an elementarem Sb zu ermitteln.

Da auch bei Nr. 87 ein geringer Mindergehalt an Schwefel (0,90%) erscheint — wahrscheinlich von teilweiser Hydrolyse beim Waschen herrührend —, wurde die gleiche Korrektur auch bei 1 L und 2 L unter Annahme der Bildung von Sb_2O_3 angebracht. Es ergeben sich folgende Resultate:

	87	1 L	2 L
% Na_2S	7·19	6·68	5·27
% Sb_2S_3	82·8	74·8	71·9
% Sb_2O_3	2·7	2·7	2·7
% Sb	—	7·8	12·4
% Rest	7·3	8·0	7·7

Hiernach tritt in 1 L und 2 L eine ganz beträchtliche, mit der Belichtungsdauer fortschreitende Abscheidung von Sb ein; der dabei gebildete Schwefel dürfte von der Lösung unter Bildung von Thioantimonat aufgenommen werden. Es handelt sich also um eine *Disproportionierung*: $5 \text{Sb}^{\text{III}} = 2 \text{Sb}^{\text{O}} + 3 \text{Sb}^{\text{V}}$. Man erkennt die *Analogie* zur photochemischen *Abscheidung von Silber* aus seinen Salzen, z. B. $\text{AgBr} = \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Br}_2$, wobei das entstehende Br_2 entweder von reduzierenden Substanzen gebunden wird oder sich verflüchtigt. In unserem Falle dürfte das Licht primär das Sulfidion entladen und dessen Elektronen Sb sekundär in Freiheit setzen; die Lösung wirkt dann als Schwefelakzeptor. Dies erklärt auch, warum D nur in Kontakt mit der Lösung lichtempfindlich ist.