

Metallographische Untersuchung über das System von Antimonsulfid und Kupfersulfür.

Von

Masumi Chikashige und Yoshindo Yamauchi.

(Eingegangen am 23. März 1916.)

Als erster hat Pélabon¹ eine Untersuchung über das System Sb_2S_3 — Cu_2S gemacht; dabei scheint er die Entstehung einer Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$, welche beim Erstarren nur einen einzigen fünf Minuten langen Haltepunkt bei 570° zeigt, erkannt zu haben. Übrigens ist doch seine Beschreibung sehr unklar. Neulich haben Nicola Parravano und Pietro de Cesaris² ein viel vollkommeneres Zustandsdiagramm über das betreffende System veröffentlicht, wobei sie zum Schlusse kamen, dass die beiden Komponenten mit einander zwei Verbindungen, Kupfermetathioantimonit $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ und Kupferorthothioantimonit $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, bilden können.

Obwohl unsere Arbeit im Herbste des Jahres 1912 angefangen wurde, ist doch die Veröffentlichung durch verschiedene Gründe, besonders den Brand unseres Laboratoriums, verzögert worden. Inzwischen kam uns die Parravano und Cesarissche Schrift zur Hand, die wesentlich mit unseren Resultaten in guter Übereinstimmung ist. Es waren aber doch noch in einigen Punkten, und zwar in bezug auf die Zusammensetzung der ersten Verbindung, welche Parravano und Cesaris für Metathioantimonit hielten, unsere Bestimmungen auseinander gegangen. So teilen wir unsere Resultate im Folgenden genauer mit.

Das von uns gebrauchte Antimonsulfid schmolz bei 509° , etwas niedriger, als die bisher ergebnen Daten. Nach der Analyse ergab

¹ C. R. **140**, 1389 (1905).

² Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, I, 798 (1912).

0.3317 gr dieses Exemplars 0.2325 gr Sb, während dieselbe Menge von Sb_2S_3 theoretisch 0.2370 gr Sb ergeben muss; daher schliesst man, dass das Exemplar aus 98.07% Sb_2S_3 mit 1.93% von Beimischungen besteht. Nimmt man nun an, dass die Beimischungen hauptsächlich Schwefel in verbundener Form als Antimonpentasulfid sein würden, so muss das Exemplar die folgenden Bestandteile haben:

Antimontrisulfid	87.90%
Antimonpentasulfid	12.10%.

Dann wird das Pentasulfid durch Erhitzen im einem Strom von indifferentem Gase leicht zum Trisulfid und Schwefel zersetzt, von denen der letztere bei so hohen Temperaturen grosstenteils abverdampft werden wird. Dadurch wird das Gewichtverhältnis in einem Regulus so viel wie 1.93% im Maximum vermindert. Sonst kann man sicher das Exemplar ohne Nachteil benutzen, weil die Abkühlungskurve mit einer dem Erstarrungspunkt entsprechenden Horizontale ganz regelmässig lief.

Das Kupfersulfür wurde in der Weise, dass das elektrisch hergestelltem Metalle dargestellte Kupferniträt durch Schwefelwasserstoff gefällte Kupfersulfidatmosphäre durch starkes Erhitzen in Kupfersulfür verändert wurde, von uns selbst hergestellt. Das Kupfersulfür wurde dann mit warmer verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser völlig ausgewaschen, um das mitvorhandene Kupferoxydül entfernen zu können, und nachher wurde es im Luftbad gut getrocknet. Das Verhältnis zwischen Schwefel und Kupfer wurde auf Grund der Tatsache, dass eine eingewogene Menge des Sulfürs 0.1860 gr BaSO_4 einerseits und 0.1238 gr Cu O andererseits ergab, so bestimmt, wie folgt:—

			Berechnet für
			Cu_2S
Cu	0.0989 gr	79.52%	79.68%
S	0.0255 „	20.48 „	20.11 „

Der Schmelzpunkt liegt bei 1087°.

Für die Versuche der Mischungen zwischen 0—60% Cu_2S benutzen wir die Röhren aus Jenenser Glas, und für die mit weiterem Gehalte von Cu_2S die Meissner Porzellanröhre; die dadurch zu verursachende Differenz der Abkühlungsgeschwindigkeiten wurde vernachlässigt. Das Gesamtgewicht der beiden Komponenten betrug bei allen Versuchen, stets 30 gr. Die Schmelzung geschah in einem elektrischen Ofen von Heraeus unter einem langsamen Stickstoffgasstrom um vor Oxydation des Gemisches zu schützen.

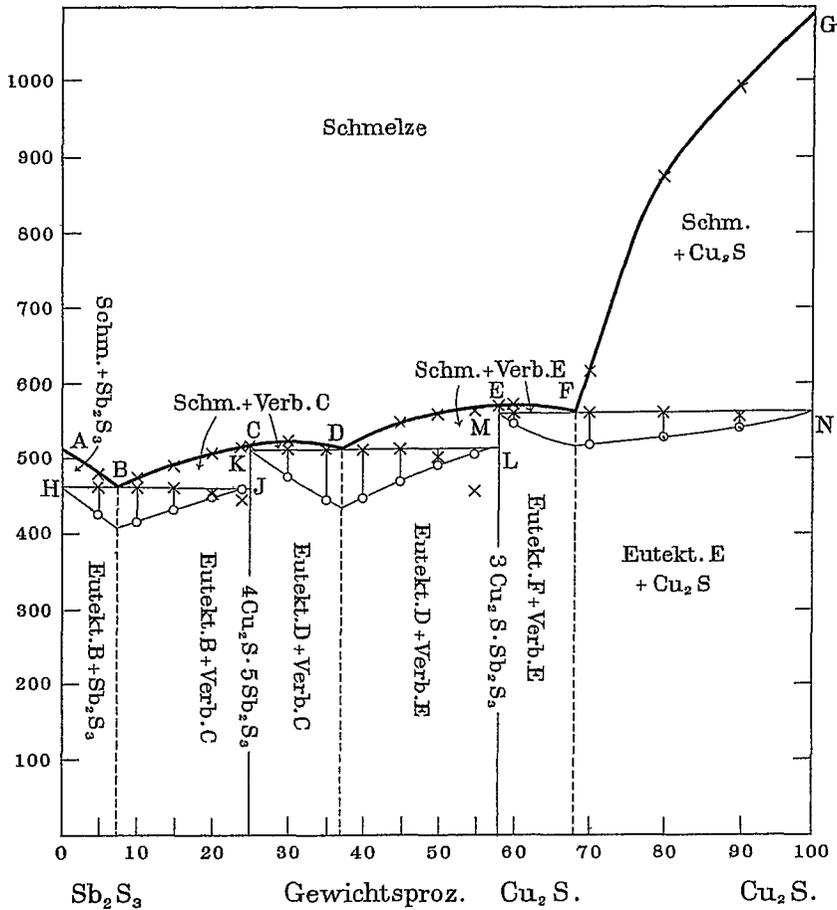
Zur Temperaturmessung wurde ein Platin-Platinrhodiumthermo-
element zu Nutz gemacht; jede Abkühlungskurve wurde zweimal
bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen und der Zeitdauer wurden
die Mittel genommen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und
auf Grund davon ist das Zustandsdiagramm entworfen. Die Tempera-
turen (durch Kreuze bezeichnet) sind im Masstabe von $10^{\circ} = 1$ mm, die
Zeitdauer (durch Kreise bezeichnet) sind im Masstabe von 20 Sekunden
 $= 1$ mm, wiedergegeben.

TABELLE.

Cu ₂ S gehalt in Gew.-%	Temperatur des Beginns der Krist. in °C	Eutektische Kristallisation	
		Temp. in °C	Zeitd. in Sek.
0	508.5		
5	478.5	461.5	140
10	474.0	463.0	175
15	488.0	463.0	115
20	506.5	451.5	45
24	516.0	444.5	10
25	519.0	419.5	—
30	521.5	513.7	150
35	—	514.0	280
40	—	514.0	245
45	547.3	512.0	170
50	556.8	500.5	75
55	566.5	456.5	25
58	569.0	—	—
60	571.0	559.5	70
70	616.5	562.0	165
80	869.0	561.5	135
90	988.0	554.0	85
100	1087.0		

Zustandsdiagramm.



Wie aus dem Diagramme ersichtlich, besitzt die Schmelzkurve zwei Maxima und drei eutektische Horizontalen. Das erste Maximum scheint nahe bei der Konzentration von 25% Cu_2S zu liegen. Berechnet für die chemische Formel $5\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 4\text{Cu}_2\text{S}$, ergibt sich der Kupfersulfurgehalt 24,32%. Nun beobachtet man bei dem Gemische mit 24% Cu_2S noch deutlich einen kleinen Haltepunkt, welcher dem Eutektikum B entspricht, in der Abkühlungskurve der Schmelze. Sogar beim Gemische mit 25% Cu_2S (=25,37% Cu_2S , wenn man den Verlust des Schwefels durch Erhitzen in Betracht nimmt) kann man noch in der Abkühlungskurve eine ausserordentlich kleine Richtungsveränderung bei einer sehr erniedrigten Temperatur von 419° beobachten, Es

kommt aber schon beim Regulus mit 30% Cu_2S ein anderes Eutektikum D bei 513.7° vor. Sonach muss man natürlich den Regulus mit 25.37% Cu_2S (kor) für eine annähernd reine Verbindung nehmen. Mikroskopisch sieht man auch auf dem Schlitze ein fast homogenes Gefüge, welches aus nadelförmigen Kristallen besteht; vergl. Fig. 2, Taf. I. Parravano und Cesaris behaupten, dass es eine Verbindung, welche sie für Metathioantimonit $\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ halten, gibt. Die erwähnte Formel erfordert aber 32.10% Cu_2S , und, wie schon bemerkt, es kommt schon bei dieser Konzentration ein zweites Eutektikum D offenbar zur Existenz. Aus Fig. 3, Taf. I, kann man sich auch leicht überzeugen, dass der Regulus eine ganz heterogene Struktur hat. Die Temperatur der primären Kristallisation ist beim Regulus mit 30% Cu_2S um ein kleines höher als die des Regulus mit 25% Cu_2S , welcher daher experimentell kein Maximum ist. Das kommt aber vielleicht von den Schwierigkeiten der Messung wegen der starken Unterkühlung nur zufällig her.

Das Chalcostibit, welches man gewöhnlich als Metathioantimonit vornimmt, gibt nach einer Analyse von Rose¹ den Gehalt von 46.81% Sb. Umberechnet von der Formel $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ ergibt sich 45.90% Sb. Vergleicht man diese Zahlen mit der theoretischen Menge für das Metathioantimonit, nämlich 48.50% Sb, so sieht man gleich, dass die Analyse eher die Formel $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ zu stützen scheint. Es scheint darum noch nicht festgestellt zu sein, welche chemische Formel, $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ oder $\text{Cu}_2\text{S}\cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, das Chalcostibit eigentlich hat.²

In der Schmelze mischen die Verbindung $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ und Antimon-sulfid sich vollkommen mit einander, während sie in fester Form gar keine Mischkristalle bilden. Darum hat man hier zwischen den Konzentrationen von 0% Cu_2S bis 25% Cu_2S einen Fall der eutektischen Kristallisation. Das reine Eutektikum muss bei einer Konzentration zwischen 5–10% Cu_2S liegen, wahrscheinlich beim 7% Cu_2S wie sich aus der Kurve der Zeitdauer beurteilen lässt. Die Temperatur der Erstarrung wurde als 463° bestimmt. Fig. 1, Taf. I entspricht der Struktur des Regulus mit 15% Cu_2S ; die hell scheinenden Kristalle der Verbindung

¹ Dana: System of Mineralogy, 6te Aufl., 114.

² Ein anderes Beispiel der thermisch hergestellten Verbindung, wo die Zusammensetzung nicht im einfachen atomistischen Verhältnisse steht, haben wir in Kupfertellurid Cu_4Te_3 ; vergl. „Über Kupfer-Tellur,“ Zs. anorg. Chem., 45, 55 (1907). Das Kovellin, welches auch gebräuchlich mit der Formel CuS bezeichnet ist, zeigt oft nach Analyse einen Überschuss von Schwefel.

4 Cu₂S·5 Sb₂S₃ werden durch das dunkler ausscheinende Eutektikum, welches aus Sb₂S₃ und 4 Cu₂S·5 Sb₂S₃ besteht, umgeben.

Das zweite Maximum liegt zwischen 55% und 60% Cu₂S; beim Regulus mit 58% Cu₂S (umberechnet, den Verlust in Betracht nehmend = 58·89% Cu₂S) hat man den Schmelzpunkt bei 569°. Dass der Regulus mit 60% Cu₂S eine winzig höhere Temperatur von 571° zeigt, kommt von der Ungenauigkeit der Bestimmungen in Folge der Dissoziationserscheinungen in der Schmelze her. Aus der Formel 3 Cu₂S·Sb₂S₃ lässt sich der Cu₂S-Gehalt berechnen als 58·64%. Der Regulus erstarrt vollkommen bei einer constanten Temperatur mit keinem Zeichen der secundären Kristallisation mehr. Auf dem Schlicke sieht man auch keine Hetrogenität des Gefüges. So hat man hier eine bestimmte Verbindung, Orthothioantimonit 3 Cu₂S·Sb₂S₃, welche auch in der Natur als ein Mineral Stylotypit vorkommt. Diese Resultate von uns stimmen mit den von Parravano und Cesaris ganz wohl überein.

Die beiden Verbindungen mischen sich gar nicht im festen Zustande, und so scheidet zwischen den Konzentrationen von 25% bis 37% Cu₂S die erste Verbindung 4 Cu₂S·5 Sb₂S₃ primär, und von 37% bis 58·8% Cu₂S die zweite Verbindung 3 Cu₂S·Sb₂S₃ primär aus, während die Temperatur dadurch schliesslich bis auf 514° erniedrigt wird. Bei dieser Temperatur erstarrt der Rest der Schmelze völlig zu einem Eutektikum D. So erstreckt sich die eutektische Horizontale von K bis nach L. Dass der Regulus mit 40% Cu₂S meistens aus dem Eutektikum D mit einer nur kleinen Menge der primär ausgeschiedenen Verbindung 3 Cu₂S·Sb₂S₃ bestehen muss, folgt gleich aus dem Diagramme, und das wird ganz wohl durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt, wie man aus Fig. 4, Taf. I ersehen kann. Bei der Konzentration von 50% Cu₂S muss die Menge des Eutektikums sich vermindern, während die der Verbindung sich vermehrt; das wird auch durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt: vergl. Fig. 5, Taf. I.

Die Verbindung 3 Cu₂S·Sb₂S₃ mischt sich nicht mit dem Kupfersulfür Cu₂S in festem Zustande. Daher vollendet die Schmelze ihre Kristallisation wieder durch die Bildung eines Eutektikums F, nachdem sie primär die Kristalle der Verbindung bezw. des Sulfürs ausgeschieden hat und die Temperatur bis nach 959° erniedrigt wurde. Die eutektische Horizontale erstreckt sich von E bis nach N, und die Konzentration des reinen Eutektikums wird durch Interpolation der Kurve der Zeitdauer ungefähr bei 68% Cu₂S zu liegen gemessen. Fig. 6, Taf. I ent-

spricht der Struktur des Regulus mit 80% Cu_2S , wo das Kupfersulfür primär und das Eutektikum F sekundär sich ausscheiden wird.

Zusammenfassung :

1. Cu_2S und Sb_2S_3 bilden mit einander zwei Verbindungen $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ und $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$.
 2. Welche chemische Formel $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ oder $\text{Cu}_2\text{S}\text{Sb}_2\text{S}_3$ das Chalcostibit hat, bleibt vielleicht noch nicht entschieden.
 3. Die beiden Komponenten Sb_2S_3 und Cu_2S , ebenso wie die zwei Verbindungen, bilden keinen Mischkristalle beim Erstarren.
-

Tafel I.



Fig. 1. 15% Cu_2S ;
geätzt mit HNO_3 . 186 fache Vergr.

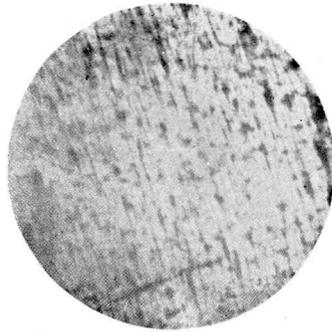


Fig. 2. 25% Cu_2S ;
geätzt mit HNO_3 . 186 fache Vergr.

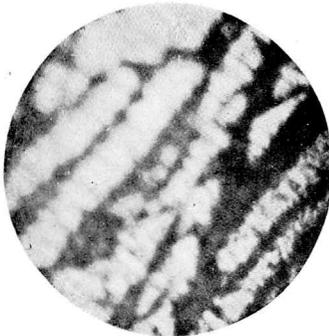


Fig. 3. 30% Cu_2S ;
geätzt mit HNO_3 . 186 fache Vergr.

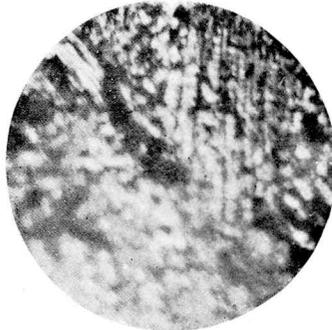


Fig. 4. 40% Cu_2S ;
geätzt mit HNO_3 . 186 fache Vergr.

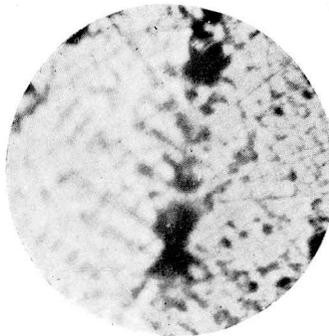


Fig. 5. 50% Cu_2S ;
geätzt mit HNO_3 . 186 fache Vergr.

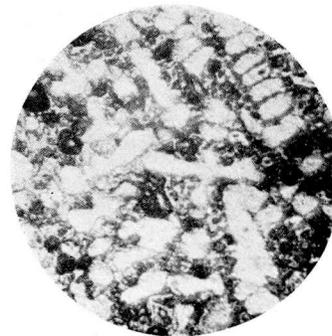


Fig. 6. 80% Cu_2S ;
geätzt mit HNO_3 . 186 fache Vergr.