

Metallographische Untersuchung ueber das System, Wismutsulfid und Antimonsulfid.

VON

Yasuyo Takahashi.

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Nach Pélabon¹ besteht die Erstarrungskurve der Schmelze des Systems aus 3 Aesten, von denen der erste sich von der Konzentration des Wismutsulfids bei 685° bis nach der Konzentration von 31·66% Sb₂S₃ bei 630°, der zweite sich von 632° bis nach 84·85% Sb₂S₃ bei 591°, und der letzte sich von 591° bis nach dem reinen Antimonsulfid bei 550° erstreckt. Die Konzentration des Schnittpunktes der zwei Aeste bei 632° entspricht der Zusammensetzung 3BiS·Sb₂S₃, und die des Schnittpunktes bei 591° der Zusammensetzung BiS·4Sb₂S₃; mindestens einer davon könnte vielleicht als eine chemische Verbindung gedacht werden.

Was man aber aus dieser Untersuchung sicher sagen kann, ist, dass die beiden Sulfide in der Schmelze sich mit einander vollkommen mischen, aber durchaus nicht, dass eine Verbindung oder ein Mischkristall sich aus der Schmelze auskristallisieren lässt. Kurz, es bleibt das Zustandsdiagramm nach Pélabon noch in mehreren Punkten unvollkommen. Die vorliegende Arbeit ergänzt hoffentlich diese Lücke zum Teile.

Das von mir gebrauchte Wismutsulfid wurde so hergestellt, dass ich das aus der Chloridlösung durch H₂S niedergeschlagene Produkt für 20 Minuten im Kohlensäuregasstrome auf 700°—750° erhitzte. Dabei ist aber eine zu sehr verlängerte Erhitzung zu vermeiden, weil

¹ C.R. 137, 920—922 (1903).

das Sulfid beim Schmelzen sich allmählich zum Dissociieren neigt. Dissociierter Schwefel verdampft sich, während das Metall bei der Abkühlung bei 264° zum Eutektikum erstarrt. Mein Exemplar zeigte auf Analyse, dass es 88.21% Bi statt der theoretischen Menge 86.67% enthielt. Der kleine Ueberschuss stammt natürlich aus dem dissociierten Metalle her, und muss sich benehmen, als ob das System eigentlich als ein ternäres zu behandeln wäre. Die Dissociation entwickelt sich aber nicht zu weit wegen der niedrigen Temperaturen der Schmelzung, und so könnte man ruhig die Temperatur des Beginns der primären Kristallisation als den Schmelzpunkt des Bi S, und zwar das System als ein binäres, betrachten.

Um das Antimonsulfid herzustellen, schmolz ich das reine Metall zusammen mit dem Schwefel in kleinem Ueberschuss, und hielt diese Mischung für einige Zeit im geschmolzenen Zustande. Der Regulus enthält nach der Analyse 70.95% Sb statt der theoretischen Menge 71.43% ; also ist es fast rein, nur mit einer kleinen Beimischung von Schwefel. Der Schmelzpunkt war ungefähr 494° .

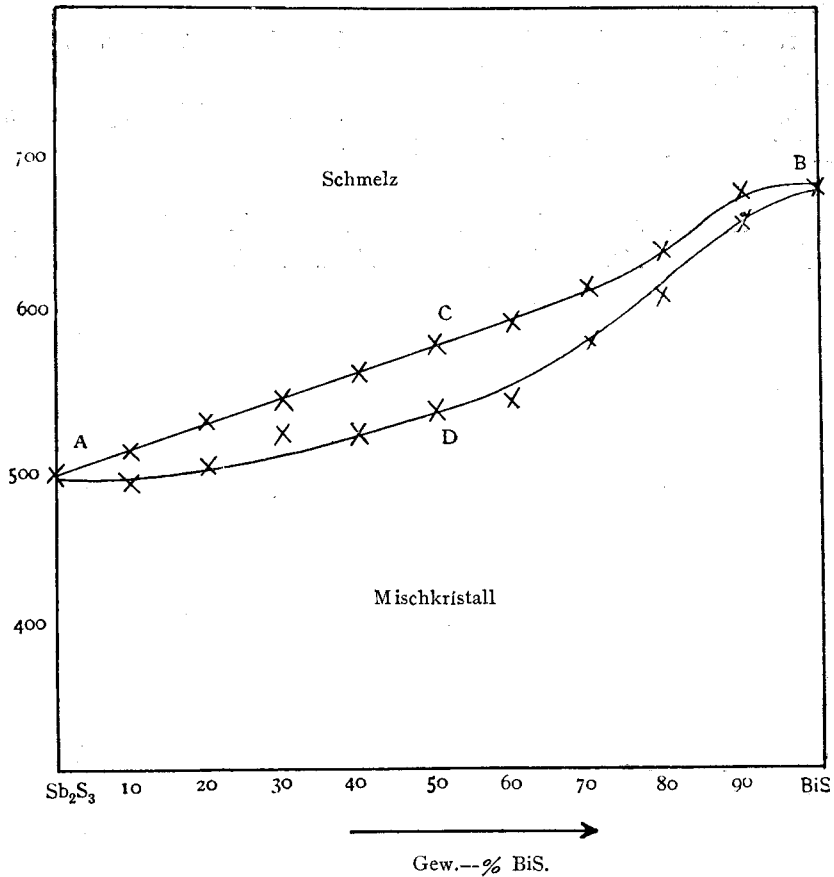
Bei jedem Versuche wurden die beiden Sulfide im genötigten prozentigen Verhältnisse so genommen, dass sie nach dem Schmelzen fast 2 c.c. ausfüllen würden. Die Schmelzung geschah im Porzellanrohre mittels eines Bunsenbrenners unter einem Kohlensäuregasstrom. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen und dieses auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, auf Grund deren das Zustandsdiagramm, Fig. 1, entworfen ist.

TABELLE I.

Géw. — % des BiS	Temperatur des Beginns der Krist. in $^{\circ}\text{C}$	Temperatur des Endes der Krist. in $^{\circ}\text{C}$
0	Schmelzp. d. Sb_2S_3 : 494° C.	
10	508	487
20	528	498
30	540	518
40	558	519
50	578	534
60	592	540
70	616	581
80	640	609
90	677	657
100	Schmelzp. d. BiS: 680° C.	

Zustandsdiagramm.

FIG. I.



Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, bilden die beiden Komponenten eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, in der die Kurve ACB den Temperaturen des Beginns und die Kurve ADB denen des Endes der Kristallisation entsprechen. So niedrig wie 264° bemerkt man in der Tat bei den BiS -reichen Reguli noch eine kleine Wärmetönung, herrührend vom Erstarren des metallischen Wismuts; diese thermischen Effekte sind nun der Einfachheit wegen ausser Betracht gelassen, wie ich schon oben bemerkt habe.

Mikroskopisch sieht man bei allen Reguli eine aus zwei Kristallarten bestehende heterogene Struktur wobei die eine in der grösseren Menge dem Mischkristalle und die andere in der kleineren Menge

Zusammenfassung:—

dem Wismut entspricht. Vergl. die Lichtbilder Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 und Fig. 4, Taf. 1.

1. Wismutsulfid und Antimonsulfid bilden mit einander eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

2, Wismutsulfid dissociert sich bei seinem Schmelzpunkt zu 15% ins Wismut und den Schwefel.

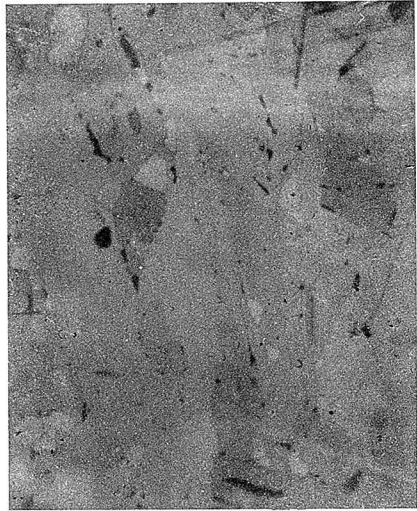
Schliesslich spreche ich Herrn Prof. Dr. Chikashige für seinen wertvollen Rat und seine freundliche Hilfe meinen herzlichen Dank aus.

Fig. 1.



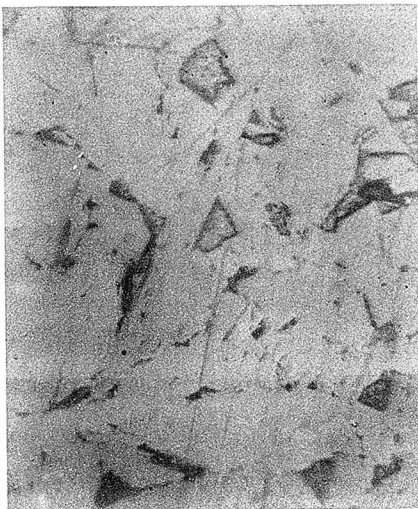
Regulus m. 10% Bi S; 168 f. Verg.

Fig. 2.



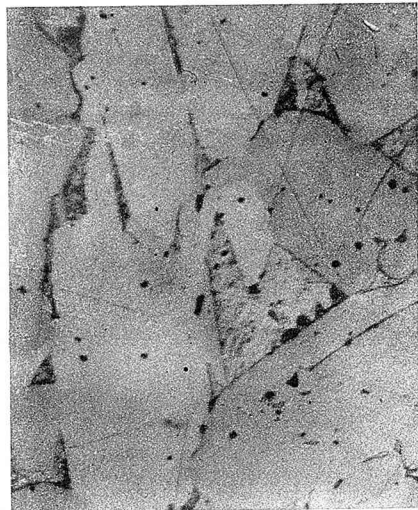
Regulus m. 30% Bi S; 168 f. Verg.

Fig. 3.



Regulus m. 60% Bi S; 168 f. Verg.

Fig. 4.



Regulus m. 90% Bi S; 168 f. Verg.