

# Metallographische Untersuchung ueber das System von Antimonsulfid und Silbersulfid.

VON

**Kosuke Konno.**

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Das System  $Sb_2S_3 - Ag_2S$  wurde zuerst von Pélabon<sup>1</sup> untersucht. Er richtete jedoch seine Aufmerksamkeit nicht auf die Zeitdauer der Kristallisation, und liess auch sonst noch mehrere wichtige Punkte unberücksichtigt. Um diese Lücke auszufüllen, habe ich das vorliegende Thema wieder für mich zur Untersuchung genommen.

Das von mir gebrachte Antimonsulfid wurde durch das Erhitzen von niedergeschlagenem Sulfid in einem Strome von Kohlensäure auf  $300^\circ$  für mehrere Stunden dargestellt. Es gab auf Analyse die folgenden Resultate:—

No.	I. Das genommene Exemplar	II. Das aus (I) hergestellte $Sb_2O_4$	III. Das aus (II) berechnete $Sb_2S_3$	IV. Ueberschuss von (III) im Vergleich mit (I)
1	0.3952	0.3578	0.3955	0.08%
2	0.3453	0.3136	0.3466	0.38 „

Daraus folgt, dass das zweite Exemplar 0.28% und das erste Exemplar 0.07% metallisches Antimon enthält.

Diese Verschiedenheit kommt daher, dass das reduzierte Antimon im der Grundmasse nicht gleichmässig verteilt vorkommt. Dement-

<sup>1</sup> C.R. 136, 1450 (1903).

sprechend sieht man mikroskopisch auf dem Schliff kleine metallische Partikeln überall zerstreut. Weil die Dissociation des Sulfids durch Wärme doch nicht zu vermeiden ist, nahm ich das Exemplar ohne weiteres Bestreben einer Reinigung als Material für meinen Versuch.

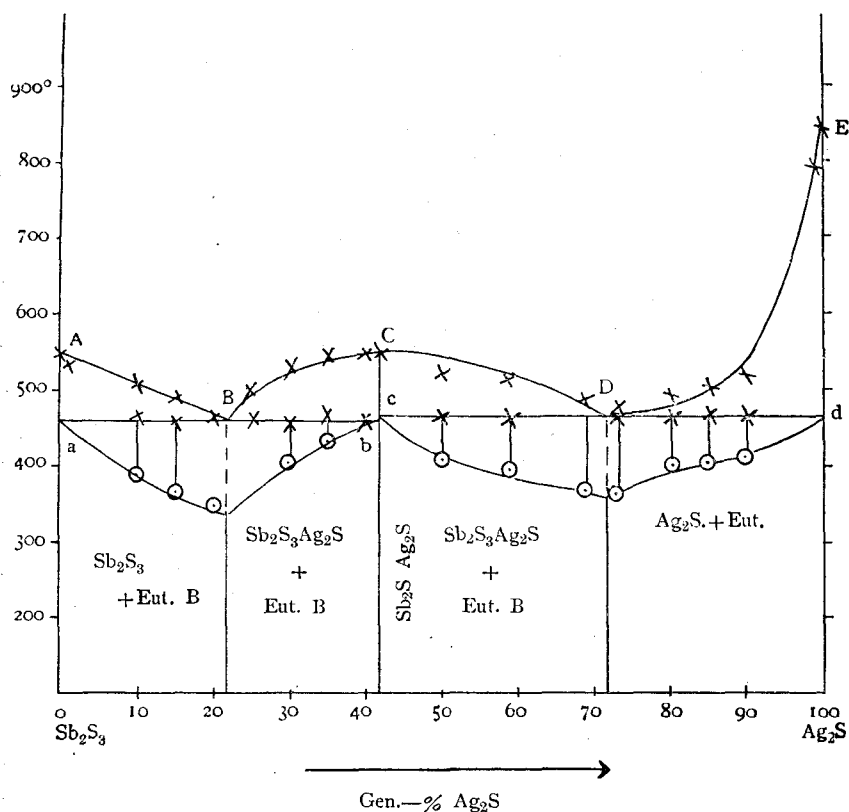
Das Silbersulfid wurde aus der Lösung von Silbersulfat durch Niederschlagung mit Schwefelwasserstoff hergestellt. Analytisch zeigte es sich sehr rein.

Die Gesamtmenge im Gewichtsprozente wurde bei jedem Versuche so genommen, dass sie nach dem Schmelzen stets ca. 2 c.c. Volumen erfüllen würde. Das Schmelzen geschah in einer Porzellanröhre mit Hilfe eines Gasbrenners unter Einleiten der Kohlensäure. Die Regulierung des Abkühlungsgrades ebenso wie die Umrührung der Schmelze vor der Messung wurde wie gewöhnlich mit Vorsicht ausgeführt.

Das Platin-Platinrhodiumthermoelement wurde durch Messung der Erstarrungspunkte der verschiedenen reinen Metalle und durch Vergleichung mit ihren bekannten Schmelzpunkten geeicht, und so wurden die Korrekturen zusammen mit dem Korrigieren für den kalten Schluss bei den Temperaturmessungen in Betracht genommen.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund derselben ist das Zustandsdiagramm entworfen, wo die Temperaturen im Maasstabe von  $10^\circ = 1$  mm, und die Zeitdauer im Maasstabe von 10 Sekunden = 1 mm angesetzt sind.

Silbersulfid im Gew. —%	Temperatur d. prim. Kristallisation in °C	Eutektische Kristallisation	
		Temperatur in °C	Zeitd. in Sek.
0	Schmelzpt. d. $Sb_2S_3$ : $549^\circ$ ; Zeitd. d. Kris.: $90''$		
1	531	nicht genau bestimmt	Spur
10	503	463	60
15	487	460	85
20	nicht genau bestimmt.	466	110
25	500	464	nicht genau bestimmt
30	530	456	55
35	541	470	20
40	546	458	18
42	547	—	—
50	521	469	56
60	510	460	70
69	485	nicht genau bestimmt	95
73	471	462	100
80	493	464	65
85	505	468	58
90	518	466	55
99	796	nicht genau bestimmt	Spur
100	Schmelzpt. d. $Ag_2S$ : $842^\circ$ ; Zeitd. d. Kris.: —		



Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, gibt es in diesem Systeme eine chemische Verbindung  $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$  mit zwei Eutektika.

Die Verbindung wird auf der Liquiduskurve durch ein Maximum, welches in der Gegend von 42%  $Ag_2S$  liegt, gekennzeichnet. Aus der Formel  $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$  berechnet man 42,41%  $Ag_2S$ . Mikroskopisch zeigt sich das Schmelzprodukt ganz homogen, und dieses bestätigt wohl, dass es sich wirklich um eine chemische Einheit handelt.

Die Verbindung mischt sich gut mit  $Sb_2S_3$  in der Schmelze, aus welcher bei Abkühlung im Gebiete von 22—42,41%  $Ag_2S$  die Verbindung und im Gebiete von 0—22%  $Ag_2S$  das  $Sb_2S_3$  primär auskristallisiert, bis die Schmelze endlich die Temperatur von 462° erreicht. Bei weiterer Wärmeentziehung erstarrt der Rest der Schmelze zum Eutektikum B mit ca. 22%  $Ag_2S$ . Das Photogramm Fig. 1, Taf. 1, entspricht dem mikroskopischen Bilde des Regulus mit 20%  $Ag_2S$ , wo man deutlich das feine Eutektikum ausser den Kristallen des primär ausgeschiedenen  $Sb_2S_3$  sieht. Dass die eutektische Horizontale *ab* sich

von *a* bis *b* vollkommen erstreckt, wurde durch mikroskopische Untersuchung der Schliffe der Reguli respectiv mit 0·1% und 40%  $\text{Ag}_2\text{S}$  wohl unterstützt. Daher bildet weder die Verbindung mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  noch das  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mit der Verbindung irgend ein Mischkristall.

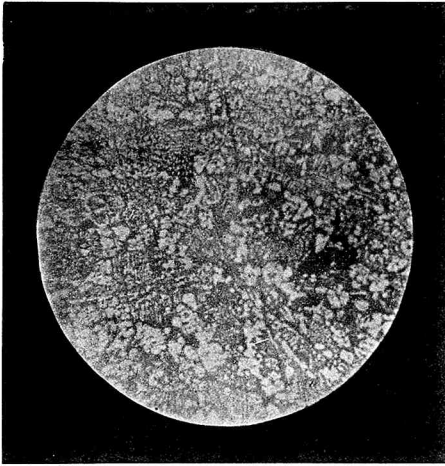
Nun mischt sich die Verbindung in der Schmelze gut mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ , aus welcher bei der Abkühlung im Gebiete von 42·41—72%  $\text{Ag}_2\text{S}$  die Verbindung und im Gebiete von 42·41—100%  $\text{Ag}_2\text{S}$  das  $\text{Ag}_2\text{S}$  sich primär ausscheidet, bis die Schmelze die Temperatur von 464° erreicht. Bei weiterer Wärmeentziehung erstarrt der Rest der Schmelze wieder zum Eutektikum D mit ca. 72%  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Die Photogramme Fig. 2 und Fig. 3, Taf. I, entsprechen den Strukturen der Reguli mit 50% und 85%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , wo man klar das Eutektikum D ausser der primär ausgeschiedenen Verbindung bezw. dem  $\text{Ag}_2\text{S}$  erkennen kann. Dass die eutektische Horizontale *cd* sich von *c* bis *d* vollkommen erstreckt, wurde auch durch die mikroskopische Untersuchung der Reguli respectiv mit 50% und 99%  $\text{Ag}_2\text{S}$  wohl constatiert; vergl. Fig. 4, Taf. I. Daraus folgt, dass die Verbindung und  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit einander keine Mischkristalle bilden.

### **Zusammenfassung :**

1. Im Systeme  $\text{Ag}_2\text{S}$ — $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bildet sich nur eine Verbindung  $\text{Sb}_2\text{S}_3\cdot\text{Ag}_2\text{S}$ , deren Zusammensetzung gerade der des natürlichen Minerals, Miargyrit genannt, entspricht.
2. Es gibt 2 Eutektika, von denen das eine bei der Konzentration 22%  $\text{Ag}_2\text{S}$  und bei der Temperatur von 462°, und das andere bei der Konzentration von 72%  $\text{Ag}_2\text{S}$  und bei 464° erstarrt.

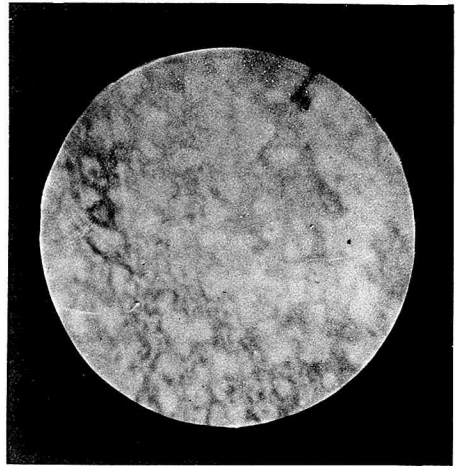
Zum Schluss spreche ich Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine freundliche Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

Fig. 1.



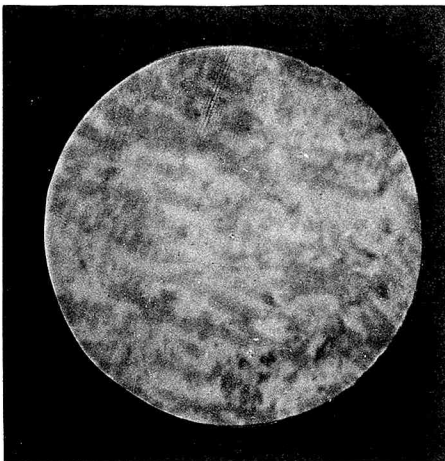
Regulus mit 20%  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; mit conc.  $\text{HNO}_3$   
geätzt. 240 f. Verg.

Fig. 2.



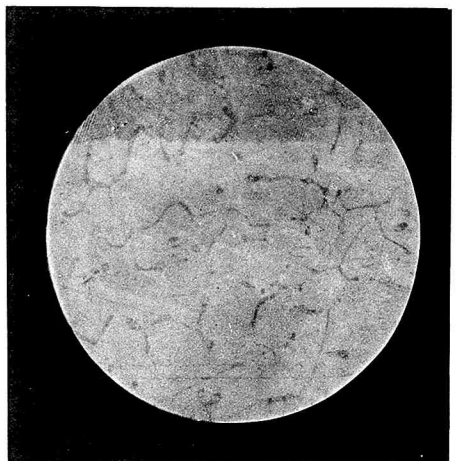
Regulus mit 50%  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; mit conc.  $\text{HNO}_3$   
geätzt. 240 f. Verg.

Fig. 3.



Regulus mit 85%  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; mit Ammonium-  
sulfid geätzt. 240 f. Verg.

Fig. 4.



Regulus mit 99%  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; mit Ammonium-  
sulfid geätzt. 240 f. Verg.