

Metallographische Untersuchung ueber das System, Antimonsulfid und Bleisulfid.

VON

Daidzi Iitsuka.

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Keine Arbeit scheint bisher noch über das System Antimonsulfid und Bleisulfid veröffentlicht worden zu sein. Um diesen Mangel zu ergänzen und dabei auch die verschiedenen Mineralien, welche aus den beiden Sulfiden bestehen, künstlich herstellen zu können, habe ich das vorliegende Thema zur Untersuchung ausgewählt.

Das von mir gebrauchte Antimonsulfid wurde durch Zusammenschmelzung des reinen Metalls mit Schwefel hergestellt; die Analyse ergab folgendes:—

	I	II	Mittel	Ber. als Sb_2S_3
Antimon.....	71·56	71·99	71·78	71·41
Schwefel.....	28·08	28·18	28·13	28·58

Der kleine Ueberschuss von Antimon kommt wahrscheinlich von der Dissociation des Schwefels durch hohe Temperaturen her.

Um das Bleisulfid herzustellen, habe ich nach Stas¹ und auch nach Muck² das Bleinitrat aus Bleiacetat in ganz reinem Zustande präpariert und dann das Bleisulfid durch Einleiten des Schwefelwasserstoffs in die Bleinitratlösung fallen lassen. Die Analyse ergab folgendes:—

¹ Bl. de l'acad. roy. Belg., 10, 295.

² Zs. Chem. [2], 4, 241.

	I	II	Mittel	Ber. als PbS
Blei.....	85.70	86.32	86.01	86.58
Schwefel.....	13.38	13.26	13.26	13.40

Die thermische Analyse wurde mit Vorsicht wie in den in unserem Laboratorium bisher ausgeführten Arbeiten geleistet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, auf Grund deren das Zustandsdiagramm nach der Skala von $10^\circ = 1 \text{ mm.}$, und $10'' = 1 \text{ mm.}$, entworfen ist.

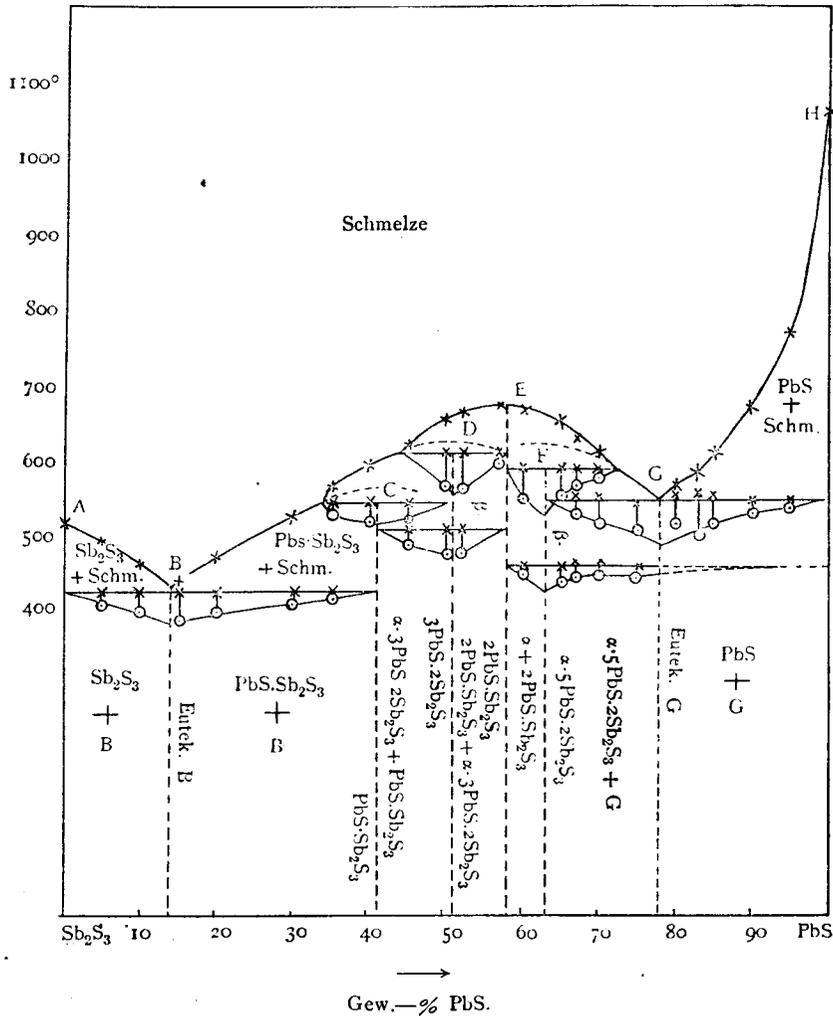


TABELLE I.

Gew. % von PbS.	Temp. d. prim. Kris. in °C	Umwandlung				Eutek. Kris.	
		°C	Sek.	°C	Sek.	°C	Sek.
0		Schmelzpt. d. Sb_2S_3 : 516.3°					
5	490.9					425.4	5
10	465.9					430.4	20
15	440.4					427.9	30
20	470.2					428.2	18
30	518.7					428.3	10
35	568.5	548	10			430.0	5
40	594.6	546.1	20				
45	613.9	543.9	15	514.9	15		
50	656.7	609.4	40	517.7	30		
52	662.4	610.3	45	511.3	30		
57	671.8	611.8	10				
60	668.3	596.8	40	468.6	20		
65	659.9	591.3	40	468.8	20		
67	631.3	590.3	25	471.8	15	553.2	15
70	610.7	592.4	10	472.9	15	557.4	25
75	576.9			460.0	10	545.7	40
80	570.5			—	—	564.4	32
83	585.0			—	—	558.4	50
85	611.6			—	—	554.2	35
90	677.0			—	—	549.9	20
95	771.5			—	—	552.2	10
100							
		Schmelzpt. d. PbS: 1051°					

Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, bestehen in diesen Systeme ins Gesamt vier Verbindungen. Die eine mit der Zusammensetzung $2PbS \cdot Sb_2S_3$, der Einheitlichkeit wegen später E genannt, wird durch ein Maximum und die anderen drei mit den Zusammensetzungen $PbS \cdot Sb_2S_3$ (= C), $3PbS \cdot 2Sb_2S_3$ (= D) und $5PbS \cdot 2Sb_2S_3$ (= F) durch die verdeckten Maxima gekennzeichnet.

Das Maximum für die Verbindung E liegt zwischen den Konzentrationen 57—59% PbS und bei 672°. Der Regulus erleidet keine Umwandlung bei Abkühlung bis zu Zimmertemperaturen. Die Zusammensetzung der Verbindung E entspricht der des Minerals *Jamesonit*. Die Struktur sieht unter dem Mikroskop fast homogen aus; so entspricht das Lichtbild Fig. 1., Taf. 1. der Struktur eines Schiffs des Regulus mit 57% PbS, wo man sieht, dass der Hauptbestandteil die Verbindung E und der dazwischen ein wenig zerstreute die Verbindung D ist.

Nun reagiert die Verbindung E mit der Sb_2S_3 reicheren Schmelze bei einer Temperatur von 610° und erstarrt bei der Wärmeentziehung zur Verbindung D mit 51% PbS, welche bei 510° eine polymorphe Umwandlung erleidet. Der Struktur eines Schiffs des Regulus mit einer näheren Zusammensetzung wie die Verbindung D entspricht das Lichtbild Fig. 2., Taf. 1.

Ein Mineral, *Warrenit* genannt, hat dieselbe Zusammensetzung wie die Verbindung D.

Wiedermal reagiert die Verbindung D mit der Schmelze zur Verbindung C mit 41% PbS bei 546°. Vergleiche das Lichtbild Fig. 3, Taf. I. Bei den Reguli zwischen 41—51% PbS muss die Struktur daher aus zwei Phasen bestehen, von denen die eine der Verbindung D und die andere der Verbindung C entspricht. Aus dem Lichtbild Fig. 4., Taf. I., kann man wohl bestätigen, dass die theoretischen Resultate richtig sind.

Dem Mineral *Zinckenit* entspricht die Verbindung C.

Die Verbindung C und Antimonsulfid lösen sich in der Schmelze gut mit einander, und die Lösung erstarrt nach der primären Kristallisation endlich bei 428° und 14% PbS zum Eutektikum B. Das Lichtbild Fig. 5., Taf. II. zeigt die Struktur des fast reinen Eutektikums B, während das Bild Fig. 6. der des Regulus mit 30% PbS entspricht.

Nun kommen wir zur rechten Seite der Verbindung E. Sie reagiert mit der PbS-reicheren Schmelze bei 590° zur Verbindung F welche mit PbS bei 557° und bei 78% PbS ein Eutektikum G bildet. Vergleiche Fig. 7., Taf. II für die Struktur eines Schliffs des Regulus mit dem fast reinen Eutektikum G, und Fig. 8., Taf. II. für die Struktur des Regulus mit 70% PbS, wo die primär erstarrende Verbindung F durch das Eutektikum G umgeschlagen auftritt.

Weil die Verbindung F eine Umwandlung bei 468° erleidet, so läuft bei dieser Temperatur eine Horizontale von der Konzentration der Verbindung E bis zur Konzentration des PbS.

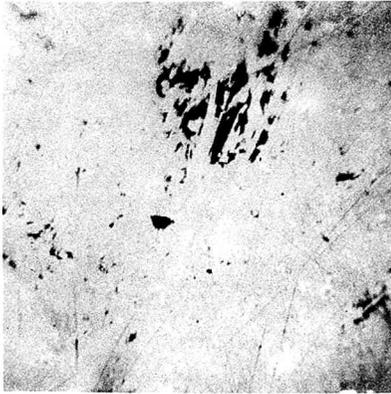
Dem Mineral *Boulangerit* mit der Zusammensetzung $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{PbS}$ entspricht die Verbindung F.

Zusammenfassung :

1. Im System $\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ bestehen ins Gesamt vier Verbindungen.
2. Die Verbindung $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ existiert unter 546°. Sie entspricht dem Mineral *Zinckenit*. Sie bildet mit Sb_2S_3 ein Eutektikum.
3. Die Verbindung $3\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ existiert unter 610° und kommt in 2 polymorphen Kristallformen α und β vor. Die α -Form entspricht dem Mineral *Warrenit*.
4. Die Verbindung 2 PbS. Sb_2S_3 schmilzt bei 672° Sie entspricht dem Mineral *Jamesonit*.
5. Die Verbindung $5\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ existiert unter 590° und wandelt sich in 2 Formen um. Die α -Form entspricht dem Mineral *Boulangerit*. Sie bildet mit PbS ein Eutektikum.

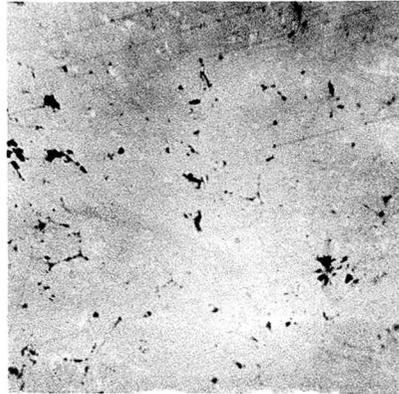
Zum Schluss sage ich Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine freundliche Hilfe während des Ganges dieser Arbeit meinen herzlichen Dank.

Fig. 1.



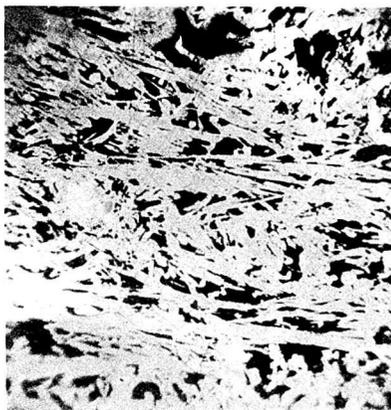
Regulus mit 57% PbS: Verbindung E.
85 f. Verg.

Fig. 2.



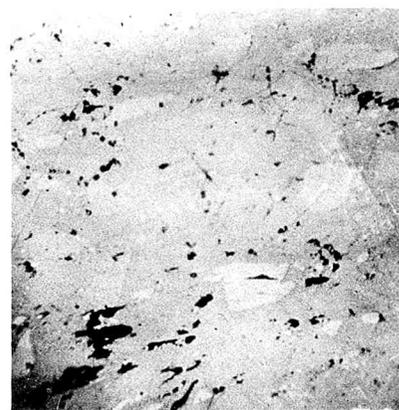
Regulus mit 52% PbS: Verbindung D.
85 f. Verg.

Fig. 3.



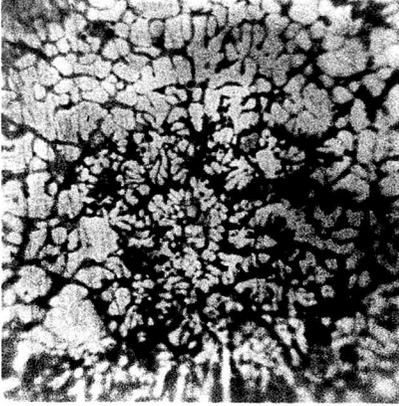
Regulus mit 40% PbS: Verbindung C.
85 f. Verg.

Fig. 4.



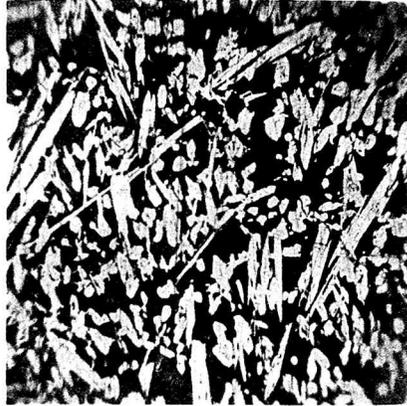
Regulus mit 45% PbS: zwei Phasen
von C und D. 85 f. Verg.

Fig. 5.



Regulus mit 15% Pb S: Eutek. B.
85 f. Verg.

Fig. 6.



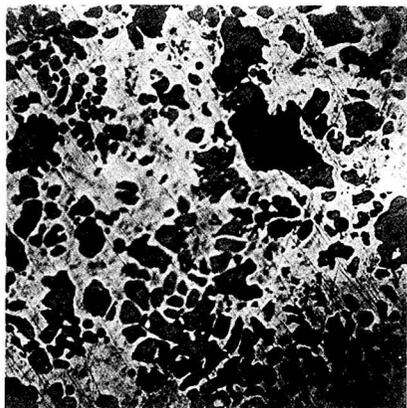
Regulus mit 30% Pb S: Verbindung C
+Eutektikum B. 85 f. Verg.

Fig. 7.



Regulus mit 80% Pb S: Eutek. G.
85 f. Verg.

Fig. 8.



Regulus mit 70% Pb S: Verbindung
F+Eutek. G. 85 f. Verg.