

ANNALEN  
DER  
P H Y S I K  
UND  
C H E M I E.

---

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

FUNFZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE EINUNDNEUNZIGSTER.

---

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

---

LEIPZIG, 1829.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

III. Ueber die in der Natur vorkommenden  
nicht oxydirten Verbindungen des Antimons  
und des Arsens; von Heinrich Rose.

(Schluss).

II. Doppel unterantimonit und arsenichtschweflichte  
Verbindungen.

1) *Bournonit*. Dieses Fossil, das an mehreren Orten vorkommt, scheint immer dieselbe Zusammensetzung zu haben. Ich habe ausgezeichnete Krystalle des Bournonits vom Pfaffenberge bei Neudorf im östlichen Harze untersucht, welche ich von Hrn. Ober-Bergrath Zinken erhielt, und folgende Zusammensetzung gefunden:

Schwefel	20,31
Antimon	26,28
Blei	40,84
Kupfer	12,65
	<hr/>
	100,08.

Die Schwefelmengen, welche das Antimon, das Blei und das Kupfer aufnehmen, sind 9,83; 6,34 und 3,21; sie verhalten sich wie 3:2:1, woraus folgende Formel für die Zusammensetzung des Bournonits folgt:  $\text{Cu}^3\text{Sb} + 2\text{Pb}^3\text{Sb}$ . Auch Berzelius hat schon diese Formel aus einer Analyse von Hatchett\*) abgeleitet, die ziemlich mit der meinigen übereinstimmt.

2) *Polybasit*, eine neue Species. Dieses Fossil wurde bisher mit dem Sprödglasserz verwechselt, doch unterscheidet es sich von diesem durch seine Krystallform und Zusammensetzung. Mein Bruder machte mich auf den Unterschied zwischen dieser Species und dem

\*) *Mineralogy by W. Phillips, p. 336.*

*Annal. d. Physik, B. 91. St. 4. J. 1829. St. 4.*

Sprödglasserze aufmerksam, und theilte mir die folgenden Beobachtungen mit. Die Krystalle dieser neuen Species sind reguläre sechsseitige Prismen, die gewöhnlich niedrig und tafelförmig, und an den Enden mit gegen die Axe rechtwinklichten Flächen begränzt sind. Die Seitenflächen sind in die Quere gestreift, man kann aber noch recht gut ihre Neigung gegen einander, die  $120^\circ$  beträgt, mit dem Reflexionsgoniometer messen. Die gegen die Axe rechtwinklichten Flächen sind parallel den Flächen eines gleichseitigen Dreiecks, oder parallel den abwechselnden Endkanten des sechsseitigen Prisma's gestreift. Hieraus ergibt sich, dafs die Krystalle rhomboëdrisch seyn müssen, wenn gleich mein Bruder bestimmte Rhomboëderflächen nicht deutlich wahrnehmen konnte. Spaltungsrichtungen sind nicht zu bemerken, der Bruch ist uneben. Die Krystalle sind eisenschwarz, stark metallisch-glänzend, sowohl im Bruch, als auch meistens auf den Krystallflächen; der Strich ist unverändert. Sie sind milde, die Härte ist zwischen der des Steinsalzes und des Kalkspaths; das specifische Gewicht von dem Polybasit von Guarisamey in Durango in Mexico ist 6,214 bei einer Temperatur von  $10\frac{1}{2}^\circ$  R.

Der Polybasit kömmt theils krystallisirt vor in aufgewachsenen Krystallen, theils derb und eingesprengt. Er findet sich auf Gängen, und kömmt, nach den Stücken zu schliessen, die sich in der königlichen Mineraliensammlung in Berlin befinden, zu Guanaxuato in Mexico, von woher sie Hr. Alexander v. Humboldt mitgebracht hat, und zu Guarisamey in Durango in Mexico, mit krystallisirtem Kupferkies und Kalkspath vor; am letztern Orte noch mit Stilbit, der dem von Andreasberg sehr ähnlich ist. Wahrscheinlich gehören auch die sechsseitigen tafelförmigen, auf der Endfläche gestreiften Krystalle von der Grube Morgenstern bei Freiberg hierher.

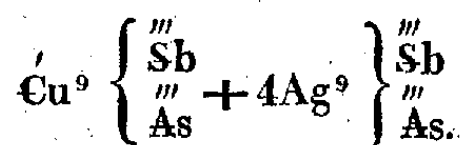
Der Polybasit wurde bis jetzt mit dem Sprödglasserze verwechselt. Werner beschrieb die Krystalle des-

selben als reguläre sechsseitige Prismen, doch zeigte Mohs später \*), daß diese sechsseitigen Prismen des Sprödglasserzes geschobene vierseitige Prismen mit abgestumpften, scharfen Seitenkanten sind, die in den Winkeln den regulären nur nahe kommen. Da nun wirklich unter dem Werner'schen Sprödglasserz auch reguläre sechsseitige Prismen vorkommen, so würde es vielleicht zweckmäfsig gewesen seyn, wenn man diesen Krystallen den Namen Sprödglasserz gelassen hätte; doch weil seit Mohs die Bestimmungen desselben für das Sprödglasserz angenommen sind, so ist es gut, dieser Species einen neuen Namen zu geben.

Die Analyse des Polybasits von Guarisamey in Durango in Mexico gab folgendes Resultat:

Schwefel	17,04
Antimon	5,09
Arsenik	3,74
Silber	64,29
Kupfer	9,93
Eisen	0,06
	<u>100,15.</u>

Die Schwefelmengen, welche das Antimon und das Arsenik aufnehmen, um Schwefelantimon und Schwefelarsenik zu bilden, sind: 1,90 und 2,40, oder zusammengekommen 4,30. Das Silber nimmt 9,56 Th. Schwefel auf, um Schwefelsilber, und das Kupfer 2,53 Th. Schwefel, um Schwefelkupfer zu bilden. Die Schwefelmengen in den electropositiven Schwefelmetallen zusammengekommen sind daher dreimal so groß, als die in den electronegativen; die Schwefelmengen des Schwefelsilbers und des Schwefelkupfers verhalten sich ungefähr wie 4:1. Die Formel für die Zusammensetzung kann daher folgendermaßen ausgedrückt werden:



\*) Grundriß der Mineralogie, Bd. II. p. 587.

In dieser Verbindung ist daher das Schwefelantimon und das Schwefelarsenik mit der grössten Quantität von Base verbunden. Diefs hat zu dem Namen des Fossils Veranlassung gegeben. Es ist hergeleitet von *πολύς* und *βάσις*.

Da es möglich ist, wie weiter unten gezeigt werden soll, dafs Schwefelsilber und Schwefelkupfer im Minimum von Schwefel isomorph seyn, und sich daher in allen Verhältnissen vertauschen können, so würde, wenn sich diefs bestätigen sollte, der Polybasit zu den einfachen unterantimonicht- und arsenichtschweflichten Verbindungen gezählt werden müssen.

3) *Fahlerz*. Diese Species bildet so zahlreiche Varietäten, welche in der chemischen Zusammensetzung so merklich von einander abweichen, dafs, wenn sie nicht alle dieselbe Krystallform hätten, man sie nicht für eine Species gehalten haben würde. Das Verhältnifs der Bestandtheile in den Fahlerzen von verschiedenen Fundorten ist so mannigfaltig, dafs es nicht zwei Fahlerze von verschiedenen Stellen giebt, welche ganz dieselbe Zusammensetzung haben. Sie weichen in der Zusammensetzung mehr von einander ab, als die verschiedenen Varietäten anderer Species, in welchen ebenfalls isomorphe Bestandtheile in mannigfaltigen Verhältnissen sich umtauschen; denn es giebt Varietäten vom Pyroxen, Amphibol und Granat von verschiedenen Fundorten, die aber doch gleiche Zusammensetzung haben.

Die Fahlerze, welche ich zur Analyse anwandte, waren alle krystallisirt, und von der grössten Reinheit; es wurden auch nur die Krystalle selbst zur Analyse angewandt. Um eine richtige Vorstellung von der chemischen Zusammensetzung der Fahlerze zu erhalten, war es nöthig, eine grosse Menge derselben zu untersuchen.

a) *Fahlerz von St. Marie aux Mines* (Markirchen) *im Elsass*. Es kommt dort auf Gängen mit krystallisir-

tem Quarz und Braunspath vor. Der Strich ist schwarz. Das Resultat der Analyse ist folgendes:

Schwefel	26,83
Antimon	12,46
Arsenik	10,19
Eisen	4,66
Zink	3,69
Silber	0,60
Kupfer	40,60
Quarz	0,41
	<hr/>
	99,44.

b) *Fahlerz von Gersdorf bei Freiberg.* Es findet sich mit krystallisirtem Flußspath und Schwerspath auf Gängen im Gneus. Der Strich ist schwarz. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Schwefel	26,33
Antimon	16,52
Arsenik	7,21
Eisen	4,89
Zink	2,76
Silber	2,37
Kupfer	38,63
	<hr/>
	98,71.

Es muß hierbei bemerkt werden, daß der Silbergehalt größer angegeben worden ist, als er im Fahlerze ist. Das bei der Analyse erhaltene Chlorsilber enthielt nämlich eine bedeutende Menge Bergart, die nicht davon getrennt wurde.

c) *Fahlerz von Kapnik in Ungarn.* Es kommt in sehr ausgebildeten Krystallen mit krystallisirtem Quarze, Bleiglanz, Schwefelkies und gelber krystallisirter Blende vor. Der Strich ist dunkelroth. Das Resultat der Analyse war folgendes:

Schwefel	25,77
Antimon	23,94
Arsenik	2,88
Eisen	0,86
Zink	7,29
Silber	0,62
Kupfer	37,98
	<hr/>
	99,34

d) *Fahlerz von Dillenburg.* Es findet sich auf Gängen in der Grauwacke, in der Grube Aurora bei Dillenburg. Der Strich ist kirschroth. Die Tetraëder sind in manchen Stufen mit Kupferkies durchwachsen, in andern Stufen aber rein; es wurde natürlich nur von letzteren zur Analyse angewandt. Das erhaltene Resultat ist folgendes:

Schwefel	25,03
Antimon	25,27
Arsenik	2,26
Eisen	1,52
Zink	6,85
Silber	0,83
Kupfer	38,42
	<hr/>
	100,18

e) *Fahlerz von Zilla bei Clausthal.* Es krystallisiert in Tetraëdern, die gewöhnlich mit Kupferkies überzogen sind; dieser bildet eine dünne Rinde, die sich indessen abheben läßt, wodurch dann aber die Oberfläche der Krystalle rauh erscheint. Es kommt diefs Fahlerz mit krystallisiertem Bleiglanze, oft innig damit durchwachsen, mit Spatheisenstein und Braunspath auf Gängen in der Grauwacke vor. Der Strich ist sehr dunkelroth. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Schwefel	24,73
Antimon	28,24
Eisen	2,27
Zink	5,55
Silber	4,97
Kupfer	34,48
	<hr/>
	100,24.

f) *Fahlerz von der Grube Wenzel bei Wolfart im Fürstenbergischen.* Es kömmt mit krystallisirtem Schwerspath und wenigem Bleiglanz auf Gängen im talkigen Gneus vor. Der Strich ist schwarz. Das Resultat der Analyse ist folgendes:

Schwefel	23,52
Antimon	26,63
Eisen	3,72
Zink	3,10
Silber	17,71
Kupfer	25,23
	<hr/>
	99,91.

g) *Fahlerz von Habacht-Fundgrube bei Freiberg.* Ich verdanke die Stücke dieses Fahlerzes, welche zur Analyse angewandt wurden, dem Herrn Bergmeister von Weissenbach. Es wird in Freiberg *krystallisirtes Weifsgültigerz* genannt; wahrscheinlich hält man es wegen seines grossen Silbergehalts für Weifsgültigerz; in der Zusammensetzung aber hat es durchaus keine Aehnlichkeit mit den Weifsgültigerzen von Freiberg, welche Klaproth \*) untersuchte, und darin eine grosse Menge Blei, hingegen kein Kupfer fand. — Das von mir untersuchte Fossil krystallisirt in Tetraedern, und kömmt, nach den Mittheilungen des Hrn. v. Weissenbach, mit Bleiglanz, Kupferkies, Rothgülden, Braunspath, Manganspath,

\*) Beiträge, Bd. I. S. 166.



Blende und Quarz vor. Der Strich desselben ist schwarz.  
Das Resultat der Analyse ist folgendes:

Schwefel	21,17
Antimon	24,63
Eisen	5,98
Zink	0,99
Silber	31,29
Kupfer	14,81
	<hr/>
	98,87.

Bei einer genaueren Ansicht dieser Analysen scheint mir folgendes bemerkenswerth zu seyn: Der Schwefelgehalt vermehrt sich in diesen verschiedenen Fahlerzen mit der zunehmenden Menge des Arseniks; eine Thatsache, die nicht auffallend ist, da Schwefelantimon und Schwefelarsenik sich hier offenbar als isomorphe Substanzen umtauschen, und da letzteres mehr Schwefel enthält als ersteres. Der Eisengehalt vermehrt sich, wenn der Zinkgehalt sich vermindert, und umgekehrt; hieraus folgt, dafs Zink und Eisen auf derselben Schwefelungsstufe in den Fahlerzen enthalten sind, und dafs sich Schwefelzink und Schwefeleisen in ihnen eben so vertauschen können, wie Schwefelantimon und Schwefelarsenik. Man sieht ferner, dafs, wenn der Silbergehalt in den Fahlerzen sich vermehrt, sich in demselben Maafse der Kupfergehalt vermindert.

Um eine deutliche Vorstellung von der chemischen Zusammensetzung der Fahlerze zu geben, ist es nöthig, dafs die Schwefelmengen, welche die Metalle aufnehmen, mit einander verglichen werden. Da Eisen in ihnen auf derselben Schwefelungsstufe wie das Zink stehen mufs, so ist in nachfolgender Uebersicht angenommen, dafs das Eisen mit eben so viel Atomen Schwefel verbunden ist (62,77 Th. Eisen gegen 37,23 Th. Schwefel); das Zink ist in das Verhältnifs zum Schwefel gestellt, wie in der einzigen Schwefelverbindung des Zinks, die man kennt, und

das Kupfer in das Verhältniß zum Schwefel, dafs 2 At. des ersteren mit einem des letzteren verbunden sind; es ist diefs die Schwefelungsstufe des Kupfers, welche fast allein in der Natur vorkommt.

Es soll hier zunächst nur die Zusammensetzung der nicht silberhaltigen Fahlerze betrachtet werden. Es gehören hierzu die vier zuerst angeführten Varietäten, das Fahlerz von St. Marie aux Mines, das von Gersdorf, das von Kapnik und das von Dillenburg. In diesen ist der Silbergehalt so gering, dafs er nicht in Betracht kommen kann. Es ist oben schon angeführt worden, dafs der Silbergehalt bei der Analyse des Fahlerzes von Gersdorf zu hoch angegeben worden ist.

In diesen vier Fahlerzen nehmen die Metalle folgende Mengen von Schwefel auf:

Fahlerz von St. Marie aux Mines.

Das Antimon sättigt	4,66	Theile Schwefel
- Arsenik	6,54	-
- Eisen	2,76	-
- Zink	1,84	-
- Kupfer	10,32	-
	<u>26,12.</u>	

Fahlerz von Gersdorf.

Das Antimon sättigt	6,18	Theile Schwefel
- Arsenik	4,63	-
- Eisen	2,90	-
- Zink	1,38	-
- Kupfer	9,82	-
	<u>24,91.</u>	

## Fahlerz von Kapnick.

Das Antimon sättigt	8,96	Theile	Schwefel
- Arsenik	1,85	-	-
- Eisen	0,51	-	-
- Zink	3,64	-	-
- Kupfer	9,65	-	-
	<u>24,61.</u>		

## Fahlerz von Dillenburg.

Das Antimon sättigt	9,46	Theile	Schwefel
- Arsenik	1,45	-	-
- Eisen	0,90	-	-
- Zink	3,42	-	-
- Kupfer	9,47	-	-
	<u>24,70.</u>		

Vergleicht man die Schwefelmengen, welche das Schwefelantimon und das Schwefelarsenik zusammen genommen enthalten, mit denen, welche das Eisen, Zink und Kupfer zusammen genommen aufnehmen, so findet man, daß sie sich nahe wie 3:4 verhalten. Vergleicht man ferner die Schwefelmengen des Schwefeleisens und Schwefelzinks mit denen des Schwefelkupfers, so sieht man, daß sie sich wie 1:2 verhalten. Nimmt man an, daß eine kleine Menge Kupfer in den Fahlerzen auf einer analogen Schwefelungsstufe stehe, wie das Zink und Eisen, so verhalten sich die Schwefelmengen der verschiedenen zusammengesetzten basischen Schwefelmetalle noch näher wie 1:2. Diese Annahme erhält dadurch noch eine größere Wahrscheinlichkeit, daß dann die Schwefelmenge aller Schwefelmetalle etwas größer ausfällt, und dem gefundenen Resultate gleich kommt.

Bezeichnet man Schwefelantimon und Schwefelarsenik mit  $\overset{''}{R}$ , Schwefeleisen und Schwefelzink mit  $\overset{'''}{R}$  und Schwefelkupfer mit  $\overset{''''}{R}$ , so kann die Zusammensetzung der

nicht silberhaltigen Fahlerze folgendermaßen ausgedrückt werden:  $R^2R + 2R^2R$ . Da in den neutralen unterantimonicht- und arsenichtschweflichten Schwefelsalzen sich die Schwefelmengen im Schwefelantimon und Schwefelarsenik zu denen der basischen Schwefelmetalle verhalten wie 3:2, so bestehen die Fahlerze aus einem Schwefelsalze, in welchem die basischen Schwefelmetalle noch einmal so viel Schwefel enthalten, wie dies in der neutralen Verbindung der Fall ist.

Schwerer läßt sich die Zusammensetzung der silberhaltigen Fahlerze erklären. In der nachfolgenden Uebersicht ist angenommen worden, daß Eisen, Zink und Kupfer auf derselben Schwefelungsstufe stehen, wie in den nicht silberhaltigen Fahlerzen, und daß das Silber mit so viel Schwefel verbunden ist, wie in der bis jetzt allein bekannten Schwefelverbindung des Silbers.

## Fahlerz von Zilla.

Das Antimon sättigt 10,57 Theile Schwefel

- Eisen	-	1,35	-	-
- Zink	-	2,77	-	-
- Silber	-	0,74	-	-
- Kupfer	-	8,77	-	-
		<u>24,20.</u>		

## Fahlerz von Wenzel.

Das Antimon sättigt 9,96 Theile Schwefel

- Eisen	-	2,21	-	-
- Zink	-	1,54	-	-
- Silber	-	2,63	-	-
- Kupfer	-	6,41	-	-
		<u>22,75.</u>		

## Sogenanntes Weifsgültigerz von Freiberg.

Das Antimon sättigt	9,22	Theile	Schwefel
- Eisen	3,54	-	-
- Zink	0,49	-	-
- Silber	4,66	-	-
- Kupfer	3,76	-	-
	<u>21,67</u>		

Aus dieser Uebersicht ergibt sich, dafs sich Schwefelsilber und Schwefelkupfer in diesen Fahlerzen vertauschen können. Auch erhält man für die Zusammensetzung dieser Fahlerze dieselbe Formel, wie für die nicht silberhaltigen, wenn man den Schwefelgehalt des Schwefelsilbers und des Schwefelkupfers zusammengenommen mit dem des Schwefeleisens und des Schwefelzinks vergleicht. Aus der Analyse des sogenannten Weifsgültigerzes ersieht man, dafs die Schwefelmenge des Schwefeleisens und des Schwefelzinks die Hälfte von der des Schwefelkupfers und des Schwefelsilbers ausmacht; man sieht ferner, dafs die Schwefelmenge der basischen Schwefelmetalle sich zu der des Schwefelantimons wie 4:3 verhält, und dafs die berechnete Schwefelmenge aller Schwefelmetalle mit der übereinstimmt, welche die Analyse angegeben hat. Wenn man daher annehmen wollte, dafs Schwefelsilber und Schwefelkupfer sich in ihren Verbindungen vertauschen könnten, so könnte unzweideutig die chemische Zusammensetzung dieses silberhaltigen Fahlerzes durch dieselbe Formel, wie die der nicht silberhaltigen Fahlerze, ausgedrückt werden.

Auch die Zusammensetzung der Fahlerze von Wenzel und von Zilla könnte auf dieselbe Weise ausgedrückt werden, wenn man annehmen wollte, dafs ein kleiner Theil des Kupfers als Schwefelkupfer im Maximum von Schwefel, das mit Schwefelzink und Schwefeleisen isomorph ist, in ihnen enthalten sey.

Aber wenn auch durch die Annahme, dafs Schwe-

felkupfer und Schwefelsilber sich in Verbindungen vertauschen können, die Zusammensetzung der silberhaltigen Fahlerze in gute Uebereinstimmung mit der der nicht silberhaltigen gebracht werden kann, so ist doch eine solche Annahme nicht so wahrscheinlich, dafs sie bei der Berechnung der chemischen Analyse von einer Verbindung zu Grunde gelegt werden darf. Wenn zwei nicht einfache Körper isomorph seyn sollen, so müssen sie eine analoge Zusammensetzung haben. Man nimmt indessen jetzt nach Berzelius an, dafs im Schwefelsilber ein Atom Silber mit einem Atom Schwefel; in dem Schwefelkupfer im Minimum von Schwefel hingegen, von welchem hier die Rede ist, zwei Atome Kupfer mit einem Atom Schwefel verbunden sind. Diese Annahme gründet sich darauf, dafs das Silberoxyd, welches mit dem Schwefelsilber analog zusammengesetzt ist, eine starke Base, wie das Kupferoxyd und andere Metalloxyde, ist, in denen ein Atom des Metalls mit einem Atom Sauerstoff verbunden ist; sie beruht auch darauf, dafs die grofse Leichtigkeit, womit das Superoxyd des Silbers seinen Sauerstoff abgibt, zu zeigen scheint, dafs dasselbe mehr als ein Atom Sauerstoff gegen ein Atom Silber enthalte \*). Wenn aber Schwefelsilber mit dem Schwefelkupfer im Minimum des Schwefels isomorph seyn sollte, so müfste das Silberoxyd eine dem Kupferoxydul analoge Zusammensetzung haben, und das bis jetzt angenommene Atomgewicht des Silbers müfste um die Hälfte verringert werden.

Für diese Annahme spricht die Aehnlichkeit in den chemischen Eigenschaften zwischen dem Chlorsilber und dem Quecksilberchlorür, ganz vorzüglich aber der Umstand, dafs Dulong und Petit bei ihren Untersuchungen über die Wärme gefunden haben, dafs nach der von ihnen gefundenen specifischen Wärme des Silbers ein Atomgewicht dieses Metalles nur halb so grofs seyn

\*) Poggendorff's Annalen, Bd. VIII. S. 180.

müßte, als das, welches Berzelius jetzt angenommen hat \*). Berzelius selbst legt hierauf so viel Gewicht, daß ihn nur die Aehnlichkeit in dem specifischen Gewichte des Silbers und des Blei's, und die Aehnlichkeit in den chemischen Eigenschaften zwischen dem Chlorsilber und dem Chlorblei bewegen konnten, ein Atomengewicht für das Silber anzunehmen, das dem des Bleies analog ist. Ein anderer Grund, doch kein entscheidender, für die Annahme von Berzelius ist auch noch der, daß Glaserz und Kupferglas nicht isomorph sind. Indessen betrachtet Berzelius die Sache bis auf Weiteres noch als unentschieden \*\*).

Es wäre sehr anmaßend von mir, aus der chemischen Analyse einer Reihe von in der Natur vorkommender Verbindungen von derselben Krystallform, deren Zusammensetzung aber nicht sehr einfach ist, über diesen wichtigen Punkt in der Atomentheorie entscheiden zu wollen. Denn wichtig ist in der That dieser Punkt, da man, wenn das Atomengewicht des Silbers halb so groß angenommen wird, als es Berzelius in der neusten Bestimmung der Atomengewichte gethan hat, und man sich deshalb das Silberoxyd aus zwei Atomen Metall und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt denkt, man auch ähnliche Annahmen hinsichtlich der Alkalien machen muß, da Silberoxyd und Natron in ihren entsprechenden Verbindungen isomorph sind \*\*\*).

Um daher nicht in einer so wichtigen Sache entscheiden zu müssen, enthalte ich mich eines Urtheils über die chemische Zusammensetzung der silberhaltigen Fahlerze.

Was den verschieden gefärbten Strich der Fahlerze betrifft, so scheint der rothe Strich einiger Fahlerze von einer größeren Menge von Schwefelzink, oder vielmehr

\*) *Annales de chimie*, T. X. p. 403.

\*\*) *Poggendorff's Annalen*, Bd. VIII. S. 181.

\*\*\*) *Ebend.* Bd. VII. S. 200. und Bd. XII. S. 138.

von unterantimonicht oder arsenichten Schwefelzink herzurühren; denn nur die Fahlerze, in welchen die grösste Menge Zink gefunden wurde, zeigten einen rothen Strich. Ich muß übrigens bemerken, daß es sehr schwer ist, einen sehr dunkelrothen Strich von einem schwarzen zu unterscheiden.

Aus den hier mitgetheilten Analysen der in der Natur vorkommenden unterantimon- und arsenichtschweflichten Schwefelsalze ergibt sich, daß das Schwefelantimon und das Schwefelarsenik wie alle schwachen electronegativen Substanzen eine große Reihe von Schwefelsalzen mit Schwefelbasen bilden können. Die Untersuchungen haben ergeben, daß es nicht weniger als folgende sieben verschiedene Sättigungsgrade giebt, von denen aufser der neutralen Verbindung zwei übersättigt und vier basisch sind.

Verhältniß des Schwefels  
in der Schwefelbase zu  
dem im Schwefelantimon  
und Schwefelarsenik.

Uebersättigte Schwefelsalze.

- |                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 1) Zinkenit und Miargyrit   | 1:3 |
| 2) Jamesonit und Berthierit | 1:2 |

Neutrales Schwefelsalz.

- |             |                   |
|-------------|-------------------|
| 3) Federerz | 1:1 $\frac{1}{2}$ |
|-------------|-------------------|

Basische Schwefelsalze.

- |                                 |                  |
|---------------------------------|------------------|
| 4) Rothgültigerze und Bournonit | 1:1              |
| 5) Fahlerze                     | 1: $\frac{3}{4}$ |
| 6) Sprödglasserz                | 1: $\frac{1}{2}$ |
| 7) Polybasit                    | 1: $\frac{1}{3}$ |

Unter den in der Natur vorkommenden electronegativen Substanzen giebt es keine, Kieselsäure vielleicht ausgenommen, die eine so große Reihe von verschiedenen Sättigungsgraden mit basischen Körpern bildet.



### III. Antimon- und Arsenik-Schwefelmetalle.

Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören zwei Reihen, die bei gleicher oder vielmehr analoger Zusammensetzung verschiedene Krystallform haben. Zu der einen Reihe gehört der Arsenikkies, der aus Schwefeleisen im Maximum von Schwefel und Arsenikeisen im Maximum von Arsenik besteht. Es kann in ihm manchmal das Eisen durch Kobalt ersetzt werden; denn in einem Arsenikkies von Hokambo in Schweden fand ich einige Procent Kobalt.

Zu der andern Reihe gehört der Glanzkobalt, der Nickelglanz, und, wie mein Bruder kürzlich dargethan hat, auch das Nickelspießglanzerz \*). Im Glanzkobalt ist Kobalt oft mehr oder weniger durch Eisen ersetzt; ich habe in einem Glanzkobalt von Hokambo in Schweden etwas mehr Eisen gefunden, als Stromeyer im Glanzkobalt von Tunaberg und Modom angiebt. Dafs in diesen Verbindungen aber auch das Arsenik durch Antimon ersetzt werden kann, beweist die Zusammensetzung des Nickelspießglanzerzes.

Ich habe das Nickelspießglanzerz von der Grube Landescrone im Siegenschen analysirt. Es findet sich hier mit Spatheisenstein und mit Bleiglanz, wovon es schwer zu trennen ist, da es denselben vollkommen rechtwinklichten Blätterdurchgang hat.

Die Antimon- und Arsenik-Schwefelmetalle werden, wie die Arsenikmetalle allein, durch Chlorgas weit langsamer zersetzt, als die Schwefelverbindungen des Antimons und des Arsens, von denen im zweiten Abschnitt die Rede war. Ist die Menge der zur Untersuchung angewandten Verbindung nur etwas bedeutend, so hält es schwer sie ganz vollständig zu zersetzen, selbst wenn man das Chlorgas sehr lange darüber leitet. Berzelius

liefs

\*) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 168.

liefs bei der Analyse des Nickelglanzes über eine Quantität derselben von  $4\frac{1}{2}$  Grm., die gepulvert war, 12 Stunden hindurch Chlorgas streichen, während er sie erhitzte; dennoch wurden nur 3 Grm. der Verbindung zerlegt, und  $1\frac{1}{2}$  Grm. blieben unverändert. Dasselbe fand ich bei Analysen des Glanzkobalts und mehrerer Arsenikmetalle. Enthalten diese Verbindungen aufser Arsenik und Antimon keine andere Metalle, deren Oxyde aus ihren sauer gemachten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, so kann die Analyse besser auf die Weise geschehen, daß man die Verbindung in Königswasser auflöst, und das Arsenik und Antimon durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle fällt. Ist, wie im Nickelspießglanzerz, Antimon vorhanden, so muß man zu der Auflösung in Königswasser Weinsteinsäure setzen, und sie dann mit Wasser verdünnen. Hat sich nicht aller Schwefel oxydirt, so filtrirt man zuerst den ausgeschiedenen Schwefel ab; hierauf wird die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum, und dann durch Schwefelsäure das überschüssig hinzugesetzte Baryterdesalz gefällt. Durch Schwefelwasserstoffgas schlägt man nun das Antimon und auch das Arsenik, wenn dieses vorhanden seyn sollte, nieder. Bei dem ferneren Gange tritt aber noch eine Schwierigkeit ein. Wegen Anwesenheit der Weinsteinsäure läßt sich aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit das Nickeloxyd durch eine Auflösung von kaustischem Kali nicht niederschlagen. Man kann es dann nur durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelnickel fällen. Dieß hat aber nach Berzelius Schwierigkeiten, weil das Schwefelnickel in einem Ueberschusse von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium nicht ganz unauflöslich ist. Die Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel glückt noch am besten, wenn man die Flüssigkeit nach dem Zusatz von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, wobei man einen großen Ueberschuß desselben vermeiden muß, an einem sehr gelinde erwärmten Orte

längere Zeit stehen läßt, bis durch den Sauerstoff und die Kohlensäure der atmosphärischen Luft der Ueberschuß des wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums zerstört worden ist, während das gefällte Schwefelnickel noch nicht oxydirt wird. Wenn die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr bräunlich gefärbt ist, filtrirt man das Schwefelnickel und süßt es schnell mit Wasser aus, zu welchem sehr wenig wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt worden ist. Es glückt indessen nur bei gehöriger Vorsicht, die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit vollkommen frei von Nickel zu bekommen. Das erhaltene Schwefelnickel oxydirt man durch Salpetersäure, oder besser durch Königswasser, und fällt aus der Auflösung das Nickeloxyd durch kaustisches Kali.

Will man wegen der schwierigen Abscheidung des Nickeloxys durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, das Nickelspießglanzerz durch Chlorgas zerlegen, so muß dies zu dem Ende im fein gepulverten Zustande und nur in kleiner Menge angewandt werden. Ich nahm dazu eine Quantität, die etwas mehr als einen Grm. wog; es glückte mir, sie durch mehr als 12stündiges Darüberleiten von Chlorgas vollständig zu zerlegen.

Das Resultat der Analyse von zwei Quantitäten Nickelspießglanzerz, von denen die erste durch Königswasser, die zweite durch Chlorgas zerlegt wurde, war folgendes:

	I.	II.
Schwefel	15,98	15,55
Antimon	55,76	54,47
Nickel	27,36	28,04
	<u>99,10</u>	<u>98,06.</u>

Es ist hierbei zu bemerken, daß bei der ersten Analyse das Antimon und das Nickel, so wie bei der zweiten Analyse das Nickel nicht rein, sondern mit etwas Blei ausgeschieden wurden, welches vom Bleiglanz herrührte, mit welchem das Nickelspießglanzerz so durchwachsen

ist, daß es, ungeachtet aller Sorgfalt, nicht vollkommen davon zu trennen ist. Weil diese Analysen die letzten von einer großen Reihe waren, deren Resultate nur mit einem sehr großen Aufwande von Zeit erhalten werden konnten, so wurde das Blei nicht abgeschieden, was eigentlich hätte geschehen müssen. Dessen ungeachtet lassen die Resultate dieser Analysen keinen Zweifel über die chemische Zusammensetzung des Nickelspießglanzerzes übrig. 15,98 Schwefel erfordern 14,68 Th. Nickel, um ein Schwefelnickel mit zwei Atomen Schwefel zu bilden, so wie zu 55,76 Th. Antimon 12,78 Th. Nickel nöthig sind, um ein Antimonnickel mit zwei Atomen Antimon zu bilden. Man sieht, daß die Menge des Schwefels zu groß ist, wenn gleiche Atome von Schwefelnickel und Antimonnickel vorhanden seyn sollen; aber diese größere Menge von Schwefel rührt von eingesprengtem Bleiglanze her. Die chemische Zusammensetzung kann daher durch die Formel  $\text{NiS}^2 + \text{NiSb}^2$  ausgedrückt werden. Setzt man im zweiten Gliede der Formel für Antimon Arsenik, so erhält man die chemische Zusammensetzung des Nickelglanzes. Nickelspießglanzerz verhält sich daher zum Nickelglanz, wie dunkles Rothgültigerz zu lichtem Rothgültigerz.

Daß es Nickelspießglanzerz geben kann, welches Antimon und Arsenik zugleich enthält, ersieht man aus den Analysen von Ullmann und Klaproth \*).

\*) Beiträge, Bd. VI. S. 329.