

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

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

THE
NEWBERRY
LIBRARY
CHICAGO

FUNFZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE EINUNDNEUNZIGSTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1829.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

VIII. *Ueber die in der Natur vorkommenden nicht oxydirten Verbindungen des Antimons und des Arseniks; von Heinrich Rose.*

Die in der Natur vorkommenden nicht oxydirten Verbindungen des Antimons und des Arseniks können in drei Klassen gebracht werden.

Die erste von diesen Klassen enthält die Verbindungen des Antimons und des Arseniks mit elektropositiven Metallen.

Die zweite Klasse umfasst die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit elektropositiven Schwefelmetallen. Diese Verbindungen sind denen gleich zusammengesetzt, welche Berzelius entdeckt, und Schwefelsalze genannt hat.

Zur dritten Klasse gehören Doppelverbindungen aus Verbindungen der ersten Klasse mit Schwefelmetallen.

Alle diese Verbindungen, besonders aber die der zweiten Klasse, sind sowohl in wissenschaftlicher, als auch in technischer Hinsicht wichtig. Da ich mich seit längerer Zeit bemüht habe, eine möglichst genaue Kenntniss ihrer Zusammensetzung zu erlangen, so werde ich hier nicht nur die Resultate der Analysen dieser Substanzen mittheilen, sondern auch von dem Gange der Untersuchungen Rechenschaft ablegen, zumal da dieser in manchen Fällen mit ungewöhnlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

I. Antimon- und Arsenikmetalle.

Zu dieser Klasse gehören zwei Verbindungen des Arseniks mit dem Nickel (Kupfernichel und Arseniknickel), ferner die Verbindung des Arseniks mit dem Ko-

balt (Speiskobalt) und zwei Verbindungen des Antimons mit dem Silber, die bisweilen Arsenik enthalten.

Außer diesen gehören noch zu dieser Klasse mehrere Arsenikverbindungen, die zwar nur selten krystallisiert oder krystallinisch vorkommen, aber doch in technischer Hinsicht sehr wichtig sind. Man hat sie oft mit den Verbindungen der dritten Klasse verwechselt, doch unterscheiden sie sich von diesen dadurch, daß in ihnen der Schwefel zwar nicht gänzlich fehlt, aber doch nur in so geringer Menge vorhanden ist, daß er nicht wesentlich zur Zusammensetzung der Verbindung gehören kann. Die wichtigste von diesen Verbindungen ist der sogenannte Arsenikkies von Reichenstein in Schlesien, aus welchem der größte Theil der im Handel vorkommenden arsenichten Säure bereitet wird. Klaproth und Karsten haben gezeigt, daß er nur sehr wenige Procente Schwefel enthält, und sonst bloß aus Arsenik und Eisen besteht. Mohs, der ihn axotomen Arsenikkies nennt, hat seine Krystallform beschrieben. Er hat eine analoge Zusammensetzung mit dem Arseniknickel, und enthält 2 Atome Arsenik gegen ein Atom Eisen.

II. Unterantimon- und arsenichtschtweflige Verbindungen.

Die wahre Zusammensetzung der Verbindungen, die aus Schwefelantimon und Schwefelarsenik, verbunden mit elektropositiven Schwefelmetallen, bestehen, kann erst richtig erkannt werden, nachdem Berzelius gefunden hat, daß einfache elektronegative Körper mit elektropositiven Körpern, wenn beide mit Schwefel verbunden sind, salzartige Verbindungen geben, die ganz analog den Verbindungen sind, welche beide Körper, wenn sie an Sauerstoff gebunden sind, bilden. Nur Substanzen, die mit Sauerstoff Säuren bilden, geben, wenn sie in einem ähnlichen Verhältnisse mit Schwefel verbunden sind, mit Schwefelmetallen diese

Verbindungen. Das der arsenichten Säure entsprechende Schwefelarsenik, das Operment (^{'''}A), giebt, nach Berzelius, mit den Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und Erden eine Reihe von Schwefelsalzen in mehreren Verhältnissen, die im Wasser auflöslich sind, und von denen ein großer Theil krystallisirt. Aehnliche, aber im Wasser unauflösliche Verbindungen, werden mit den Schwefelverbindungen anderer elektropositiver Metalle hervorgebracht. Die Natur liefert mehrere derselben im krystallisirten Zustande. — Berzelius hat seine Untersuchungen noch nicht auf die Schwefelsalze ausgedehnt, welche die Schwefelverbindungen des Antimons mit elektropositiven Schwefelmetallen bilden. Wir wissen indessen durch die Untersuchungen von Schlippe *), daß Schwefelsalze dieser Art, und zwar recht ausgezeichnete, durch das Schwefelantimon gebildet werden, welches der Antimonsäure entsprechend zusammengesetzt ist. Auch die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons, welche dem Antimonoxyde entspricht (^{'''}Sb), liefert Schwefelsalze, die jedoch noch nicht untersucht sind. Dieses Verhalten ist dem des Antimonoxyds ganz analog, welches weit geneigter ist, salzartige Verbindungen mit Basen, als wie mit stärkeren Säuren zu bilden. In der Natur treffen wir Schwefelsalze, welche die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons bildet; es finden sich diese sehr häufig, auch sind sie im reinen Zustande krystallisirt.

Da es schwer ist, krystallisirte Antimonverbindungen künstlich darzustellen, so hat man bis jetzt noch nicht die Isomorphie des Antimons und des Arseniks in ihren entsprechenden Verbindungen mit Gewißheit beweisen können. Mitscherlich hat in früheren Zeiten Gelegenheit gehabt, ein von v. Bonsdorff bereitetes Antimonoxyd mit den Krystallen der arsenichten Säure zu vergleichen; ersteres war in regulären Octaëdern krystallisirt wie letz-

*) Schweigger's Jahrbuch der Chemie, Bd. 33. S. 320.

tere. Auch die Rhomboëder des regulinischen Arseniks und Antimons scheinen dieselben Winkel zu haben; doch sind die Krystalle des erstern von der Art, daß die Winkel derselben nicht genau gemessen werden können. Breithaupt scheint vielleicht davon besser meßbare Krystalle gehabt zu haben *). Aus den Untersuchungen, die ich hier mittheilen werde, geht indessen ganz unzweideutig hervor, daß die in der Natur vorkommenden krystallisirten Verbindungen des Schwefelarseniks und des ihm entsprechend zusammengesetzten Schwefelantimons isomorph sind. Sie ersetzen sich gegenseitig nicht nur so, daß dieselben Schwefelbasen Verbindungen von derselben Krystallform, sowohl mit Schwefelantimon, als auch mit Schwefelarsenik bilden, sondern es kommen beide in andern Verbindungen in den mannigfaltigsten Verhältnissen zusammen vor; doch so, daß dann immer der Schwefelgehalt beider zusammengenommen in demselben Verhältnisse zu dem der basischen Schwefelmetalle steht, als wenn diese in isomorphen Verbindungen entweder mit Schwefelantimon oder mit Schwefelarsenik allein vorkommen.

Die Schwefelbasen, mit welchen Schwefelantimon und Schwefelarsenik zusammen vorkommen, sind folgende: Schwefelblei, Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelzink und Schwefeleisen. Alle diese kommen nie, wenigstens in den Verbindungen, die ich analysirt habe, zusammen vor, doch finden sich häufig die vier letzten zugleich in Verbindungen, z. B. in den Fahlerzen. Ich habe nie gesehen, daß Schwefelblei mit den übrigen Schwefelbasen zusammen vorkommt, ausgenommen mit dem Schwefelkupfer, und manchmal mit kleinen Quantitäten von Schwefeleisen, die jedoch so klein sind, daß sie nicht wesentlich zur Zusammensetzung der Verbindung zu gehören scheinen. Die Verbindungen, welche kein Schwefelblei enthalten, sind völlig frei von Blei, auch wenn sie mit

*) Schweigger's Jahrbuch der Chemie, Bd. LI. S. 360.

Bleiglanz umgeben sind, oder ihre Krystalle in denen des Bleiglanzes sitzen. Ich fand ferner, daß Schwefelblei nur mit Schwefelantimon, nie aber mit Schwefelarsenik Verbindungen bildet, während die übrigen Schwefelbasen mit beiden verbunden vorkommen.

Die Analyse dieser Verbindungen ist mit den größten Schwierigkeiten verknüpft. Es giebt vielleicht wenige in der Natur vorkommende Substanzen, deren Untersuchung schwieriger ist. Ich habe mehrere Methoden versucht, doch gaben sie mir im Anfange größtentheils keine genaue Resultate; ich werde daher nur die beschreiben, nach welchen ich, bei gehöriger Sorgfalt, Resultate erhielt, mit denen ich zufrieden seyn konnte.

Zur Analyse benutzte ich nur Stücke von vollkommener Reinheit. Obgleich die meisten dieser Verbindungen in ihrem krystallisirten und reinsten Zustande sehr selten sind, so habe ich doch zu meinen Untersuchungen nur vollkommen reine Krystalle, nie derbe Massen benutzt, wenn diese auch von der größten Reinheit zu seyn schienen. Es wäre mir unmöglich gewesen, diese Untersuchungen anzustellen, wenn ich nicht von vielen Seiten auf das zuvorkommendste dazu unterstützt worden wäre. Vorzüglich verdanke ich sehr viel der Güte des Hrn. Professor Weifs, durch den ich alle Stücke aus der Königlichen Mineraliensammlung erhielt, deren Analyse ich anzustellen wünschte. Auch wurde ich noch sehr bei meinen Untersuchungen unterstützt von dem Hrn. Bergmeister von Weissenbach in Freiberg, so wie von dem Herrn Medicinal-Rath Bergemann in Berlin, Hrn. Bergrath Zinken in Mägdesprung, und Hrn. Professor Zippe in Prag.

Bei der Analyse dieser Verbindung ist eine der größten Schwierigkeiten die Bestimmung der Menge des Schwefels und des Antimons, wenn in der Verbindung zugleich Silber, oder auch Blei enthalten ist. Antimon und Arsenik lassen sich zwar vom Silber und Blei sehr gut durch

wasserstoffschwefliges Schwefelammonium trennen, dann kann indessen nicht die Menge des Schwefels bestimmt werden. Will man die Verbindungen durch Königswasser oxydiren, so mengt sich Chlorsilber und schwerlösliches Chlorblei mit ausgeschiedenem Schwefel; oxydirt man sie durch Salpetersäure, so erhält man Antimonoxyd, oder antimonichte Säure mit Schwefel gemengt. Man könnte wohl durch rauchende Salpetersäure allen Schwefel vollständig oxydiren, doch läßt sich durch Behandlung mit Salpetersäure das Antimon nicht quantitativ von den andern Substanzen abscheiden, weil immer eine nicht unbeträchtliche Menge von Antimonoxyd von der Säure mit aufgelöst wird. Am vortheilhaftesten ist es daher in diesen Verbindungen den Schwefel und die Metalle durch Chlorgas in Chlorverbindungen zu verwandeln, und die flüchtigen Chlorbindungen von den nicht flüchtigen durch Destillation zu trennen, eine Methode, der sich bekanntlich zuerst Berzelius bei Mineralanalysen bedient hat. — Es werden zwar alle Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt, doch geschieht dieß bei keinen so leicht und in kürzerer Zeit, als bei denen, in welchen Schwefelantimon und Schwefelarsenik mit basischen Schwefelmetallen verbunden sind. Auch aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, die Zersetzung dieser Verbindungen durch Chlorgas zu bewirken. Sie verwandeln sich leichter in Chlormetalle, als die Verbindungen des metallischen Antimons und Arseniks mit andern Metallen.

Bei diesen Zerlegungen ist es nothwendig, daß das Chlorgas sehr langsam über die zu untersuchende Verbindung geleitet wird. Man muß es deshalb aus Kochsalz und Braunstein ohne äußere Erwärmung entwickeln, und zu dem Gemenge nach und nach kleine Quantitäten von Schwefelsäure hinzusetzen, die mit wenigem Wasser verdünnt worden ist. Es geschieht dieß am besten durch einen Sicherheitstrichter. Das Chlorgas wird darauf durch Chlorcalcium getrocknet, und dann über die Verbindung

geleitet, die in einer kleinen Glaskugel liegt, an welche zu beiden Seiten Glasröhren gelöthet sind. Diese Glaskugel ist vorher gewogen worden. Wenn die zu untersuchende Substanz im gepulverten Zustande hineingebracht worden ist, wird sie wieder gewogen, und darauf mit der Chlorentbindungsflasche in Verbindung gesetzt. Die eine längere Glasröhre der Kugel muß von einem nicht zu kleinen Durchmesser seyn, sie wird nach dem Wägen rechtwinklicht gebogen und durch das Loch eines Korkes in eine Flasche geleitet, die bis zum dritten Theile ihres Volumens mit einer schwachen Auflösung von Weinsteinensäure, zu welcher man etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, angefüllt ist. Die Glasröhre endigt einige Linien unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Durch ein zweites Loch des Korkes geht eine Gasableitungsröhre aus der Flasche. Wenn der ganze Apparat sich mit Chlorgas angefüllt hat, erbitzt man die Glaskugel, in welcher die zu untersuchende Verbindung liegt, durch die kleinste Flamme, die man mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Chlorschwefel, so wie auch Chlorarsenik und Chlorantimon, destilliren dann ab, und werden durch die Flüssigkeit in der Vorlage zersetzt. Wenn man das Chlorgas sehr langsam über die Verbindung streichen läßt, und der leere Raum über der Auflösung der Weinsteinensäure mit feuchtem Chlorgas angefüllt ist, so wird die schweflichte Säure, welche sich durch Zersetzung des Chlorschwefels bildet, leicht und vollständig in Schwefelsäure verwandelt, während sich Schwefel abscheidet. Dieser sondert sich als Tropfen ab, die lange flüssig bleiben. — Das Antimon wird hiebei nur in festes Antimonchlorür verwandelt, das leicht flüchtig ist. Wird es durch die Flüssigkeit der Vorlage zersetzt, so scheidet sich anfangs zwar Antimonoxyd ab, doch wird dieß bald durch die Weinsteinensäure und die Chlorwasserstoffsäure der Flüssigkeit wieder aufgelöst. Man treibt durch die Flamme einer kleinen Spi-

rituslampe die flüchtigen Chlormetalle von der Glaskugel ab immer weiter nach der Flasche zu; wenn sich dann nichts Flüchtiges mehr entwickelt, hört man auf die Glaskugel zu erwärmen. Nach dem Erkalten kann man noch längere Zeit hindurch das Chlorgas sich entwickeln lassen, weil dadurch oft die ganze Menge des Schwefels in der Flüssigkeit vollständig aufgelöst wird. Man schneidet darauf den untern Theil der Glasröhre, in welchem noch flüchtige Chlormetalle befindlich sind, ab, und läßt ihn in die Flasche fallen, die man gleich darauf mit einem Glasstöpsel verschließt.

Die Länge der Zeit, in welcher die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen zersetzt werden, beträgt ungefähr bei einer Quantität von einigen Grammen etwas mehr als eine Stunde, von der Zeit an, wo sich der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt hatte, und wo man anfing, die Substanz zu erwärmen. — Die Verbindungen werden schon in ganzen Stücken durch Chlorgas vollständig zersetzt. Es ist indessen durchaus nothwendig, sie gepulvert anzuwenden, weil sie fast alle in Stücken bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiren, wodurch sehr leicht Stücke aus der Glaskugel geschleudert, und in die Flasche, die als Vorlage dient, geworfen werden können.

Enthält die zu untersuchende Verbindung Schwefel-eisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des entstehenden Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisenchlorids mit den andern flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwefel überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei der Zersetzung dieser Schwefelverbindungen anwenden darf. Wiederum kann die Operation unmöglich so eingerichtet werden, daß alles Eisenchlorid bei den nicht flüchtigen Chlormetallen bleibt. Man muß daher in solchen Fällen das Chlorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen lassen, bis

aufser Eisenchlorid keine andere flüchtige Chlormetalle mehr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an seiner Farbe und an den Krystallflittern, die es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter getrieben wird, leicht zu erkennen, und läßt sich dadurch von den andern, leichter flüchtigen Chlormetallen ganz gut unterscheiden. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid verflüchtigt, hört man mit dem Erhitzen auf. Der größte Theil des Eisenchlorids befindet sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; der weit geringere Theil ist mit den flüchtigen Chlorverbindungen überdestillirt.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelverbindung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zersetzung keine zu starke Hitze angewandt worden ist, die ganze Menge des Chlorzinks bei den nicht flüchtigen Chlormetallen. Es scheint, daß nur das wasserhaltige, nicht das wasserfreie Chlorzink leicht flüchtig ist. Hat man indessen eine zu starke Hitze gegeben, so befindet sich eine Spur von Chlorzink bei den flüchtigen Chlormetallen.

Wenn Schwefelblei in der Verbindung enthalten ist, muß man eine zu heftige Erhitzung der Substanz sorgfältig vermeiden, weil sonst nicht die ganze Menge des Chlorbleis in der Glaskugel bei den nicht flüchtigen Chlormetallen bleibt.

Die fernere Untersuchung zerfällt nun in die Untersuchung der Flüssigkeit in der Flasche, und in die der nicht flüchtigen Chlormetalle in der Glaskugel.

Untersuchung der flüchtigen Chlorverbindungen. In der Flüssigkeit der Flasche sind die flüchtigen Chlormetalle aufgelöst; außerdem befindet sich noch Schwefelsäure und Schwefel darin, deren Menge zuerst bestimmt werden muß. Es ist schon oben angeführt, daß es nicht schwer hält, allen Schwefel vollständig zu oxydiren; um dies zu bewirken, muß man zwar das Chlorgas während

einiger Tage durch die Flüssigkeit leiten, doch braucht man während dieser Zeit sich gar nicht um die Operation zu bekümmern.

Nach beendigter Zersetzung erwärmt man die Flasche höchst gelinde so lange, bis das freie Chlor verjagt ist. Wenn freier Schwefel vorhanden ist, so wartet man mit dem Filtriren desselben noch etwas, weil er nicht nur längere Zeit flüssig bleibt, sondern auch selbst nach Erwärmung der Flüssigkeit noch einige Zeit hindurch schmierig ist. Wenn er vollkommen erhärtet ist, wird er auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, getrocknet und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die entstandene Schwefelsäure nieder. Es ist dann gut zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure zu setzen, um die überschüssig zugesetzte Baryterde fortzuschaffen. Hierauf leitet man durch die Flüssigkeit einen langsamen und lange anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoffgas, um das aufgelöste Antimon und Arsenik als Schwefelmetalle zu fällen. Das Schwefelantimon wird früher gefällt, als das der Arseniksäure entsprechende Schwefelarsenik; man sieht deutlich, daß eine oranienrothe Schicht, die zuerst entsteht, von einer hellgelben, später entstehenden bedeckt wird. Wenn nun die Flüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, darf man sie nicht sogleich von den gefällten Schwefelmetallen abfiltriren, sondern muß sie vorher an einen sehr mäßig erwärmten Ort so lange hinstellen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Versäumt man diese Vorsicht, so bleiben kleine Mengen von Schwefelantimon und größere Mengen von Schwefelarsenik aufgelöst; es werden diese aber vollständig gefällt, wenn der aufgelöste Schwefelwasserstoff durch Erwärmung verjagt worden ist. Hierauf werden durch fleißiges Umrühren Schwefelantimon und Schwefelarsenik mit einander sehr gut gemengt, dann auf einem gewogenen

Filtrum filtrirt und ausgesüßt. — Die von diesen Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch eine kleine Menge von Eisenoxyd aufgelöst, wenn Schwefeleisen in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten war. Wegen der Gegenwart der Weinsteinssäure kann das Eisenoxyd nicht durch Ammoniak gefällt werden. Man übersättigt daher die Flüssigkeit mit Ammoniak, und versetzt sie mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium. Sie wird zuerst dadurch nur grün gefärbt, ohne dafs eine Fällung entsteht. Setzt man aber das Ganze während einiger Zeit einer mäßigen Wärme aus, so scheidet sich das Schwefeleisen ganz vollkommen aus. Man süßt es mit Wasser aus, zu dem etwas wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzugefügt worden ist, und zersetzt es durch Chlorwasserstoffsäure; man oxydirt hierauf die Auflösung durch Salpetersäure, und fällt aus derselben das Eisenoxyd durch Ammoniak.

Ich habe viele Versuche angestellt, um in dem erhaltenen Niederschlag des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks das Antimon vom Arsenik zu trennen. Die Methode, welche mir Resultate gegeben hat, mit welchen ich ziemlich zufrieden seyn konnte, und die ich bei der Analyse aller Mineralien, die Arsenik und Antimon zugleich enthalten, anwandte, ist folgende: Es wird das Gemenge beider Schwefelmetalle auf dem gewogenen Filtrum bei höchst gelinder Wärme getrocknet; wenn es hiedurch nichts mehr an Gewicht verliert, bestimmt man das Gewicht desselben. Hierauf nimmt man einen beliebigen Theil davon, etwa die Hälfte, und schüttet ihn in ein großes Becherglas. Das zurückgebliebene Schwefelmetall wird mit dem Filtrum wieder so lange getrocknet, bis man das Gewicht desselben bestimmen kann; hieraus ergibt sich dann die Menge des Schwefelmetalls, die zur weitem Untersuchung genommen worden ist. Diese oxydirt man sehr vorsichtig mit Königswasser, oder behandelt sie zuerst mit rauchender Salpetersäure, und dann

mit Chlorwasserstoffsäure. Wendet man statt der rauchenden Säure eine schwache Salpetersäure an, so geschieht es oft, daß sich dann aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt, was sorgfältig vermieden werden muß. Will man eine schwächere Säure anwenden, so muß diese vorher beinahe bis zum Kochen erwärmt werden. Es wird nachher so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, daß sich alles Antimonoxyd vollständig auflöst; hierauf setzt man noch eine gehörige Menge von Weinsteinssäure hinzu. Manchmal hat sich aller Schwefel vollständig oxydirt. Ist dieß nicht der Fall, so verdünnt man die Auflösung mit Wasser, und filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel auf einem gewogenen Filtrum; hierauf bestimmt man die Menge desselben. Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man nun eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus dem Gewicht der gefällten schwefelsauren Baryterde die darin enthaltene Menge Schwefel. Wenn man so den Gehalt an Schwefel in einer gewogenen Menge der Schwefelmetalle bestimmt hat, ergiebt sich das gemeinschaftliche Gewicht des Arseniks und des Antimons leicht. — Ein anderer Theil der getrockneten Schwefelmetalle wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch reines metallisches Antimon zurückbleibt, während Schwefel und Arsenik verjagt werden. Man wägt zu dem Ende eine kleine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und füllt sie mit einer beliebigen Menge der getrockneten Schwefelmetalle an; dann reinigt man die Glasröhren mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, und wägt das Ganze von Neuem, wodurch man die Menge der Schwefelmetalle erfährt, die zum Versuche angewandt wird. Hierauf wird die Glaskugel mit einem Apparat verbunden, in welchem man einen langsamen Strom von Wasserstoffgas entwickelt, welcher durch eine Röhre, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, geleitet wird. Wenn sich nun

die Kugel mit trockenem Wasserstoffgas angefüllt hat, so erhitzt man sie anfangs allmählig, nachher aber stärker. Es entweicht zuerst der überschüssige Schwefel des Schwefelantimons; darauf sublimirt Schwefelarsenik, von dem ein großer Theil durch die Einwirkung des Wasserstoffgases in metallisches Arsenik verwandelt wird. Man trägt Sorge, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe alles Sublimirte aus der Röhre zu treiben. Sehr nothwendig ist es, die Glaskugel nicht zu lange stark zu erhitzen, weil sonst mit dem sublimirten Arsenik leicht auch Antimon fortgehen kann; wiederum darf man keine zu schwache Hitze geben, weil dann die Reduction nicht vollständig geschieht. Wenn man die gehörige Vorsicht beobachtet, so giebt nach einiger Uebung und Erfahrung diese Methode ein Resultat, das gewöhnlich nur um ein halbes Procent von der Wahrheit abweicht. — Das zurückgebliebene Antimon wird gewogen. Da man auf diese Weise den Antimongehalt in den erhaltenen Schwefelmetallen erfährt, und durch einen andern Versuch schon den Schwefelgehalt in denselben bestimmt hat, so ergiebt sich die darin befindliche Menge Arsenik durch den Verlust.

Diese Methode, Arsenik von Antimon zu trennen, ist andern Methoden, die man zur Scheidung beider Metalle, oder der Oxyde beider vorgeschlagen hat, vorzuziehen. Es ist übrigens nöthig, das Schwefelarsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von dem Antimon abzutreiben, weil bei einer gewöhnlichen Destillation eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon mit dem Schwefelarsenik verflüchtigt wird. Das zurückgebliebene Antimon ist ganz frei von Arsenik. Beide Metalle haben so wenig Verwandtschaft zu einander, daß sie sich durch bloße Erhitzung beim Ausschluss der Luft von einander trennen lassen.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß man bei der angeführten Methode Sorge tragen muß,

nichts von den Arsenikdämpfen einzuathmen; auch versteht es sich von selbst, daß die Operation unter einem Rauchfange, und nicht in einem Zimmer des Laboratoriums angestellt werden muß.

Man sieht übrigens ein, daß nach dieser Methode der geringste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter aufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein geringer Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen läßt.

Untersuchung der nicht flüchtigen Chlormetalle. — Wenn in der zur Untersuchung angewandten Verbindung sich kein Kupfer befindet, so ist es in den meisten Fällen vortheilhaft, das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen. Dies geschieht auf die Weise, daß man nach Zersetzung der Verbindung durch Chlorgas das Gewicht der Glaskugel mit ihrem Inhalte bestimmt, und nachher die leere und getrocknete Glaskugel wiederum wägt. Da indessen die Glaskugel mit den an beide Seiten angelötheten Glasröhren schon früher gewogen worden ist, ehe man die zu untersuchende Verbindung hinein gebracht hat, so braucht man nur die abgeschnittenen Theile der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen, und gemeinschaftlich mit der Glaskugel und den darin befindlichen nicht flüchtigen Chlormetallen zu wägen. Die Bestimmung des Gewichtes derselben ist dann besonders vortheilhaft, wenn in der zur Untersuchung angewandten Verbindung als basisches Schwefelmetall nur Schwefelsilber oder Schwefelblei vorhanden war. Es bleibt dann nur Chlorsilber oder Chlorblei zurück, aus deren Gewicht man gleich den Gehalt an Silber oder Blei berechnen kann. Wenn indessen in der Verbindung auch Schwefelkupfer vorhanden war, so ist das Wägen der nicht flüchtigen Chlormetalle von gar keinem Nutzen. Es enthalten diese dann Kupferchlorid und Kupferchlorür zugleich nach unbestimmten Verhältnissen, und zwar um so viel mehr von letzterem, je stärker

ker die Hitze war, welche bei der Zersetzung angewandt wurde.

Die Glaskugel mit den nicht flüchtigen Chlormetallen wird gewöhnlich zuerst in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser beim Zutritt der Luft behandelt. Das vorhandene Kupferchlorür verwandelt sich dadurch vollständig nach einiger Zeit in Kupferchlorid, und wird aufgelöst. Ist Silber zugegen, so bleibt dies nach Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser als Chlorsilber vollständig zurück. Durch die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, um das Kupfer als Schwefelkupfer zu fällen. Das Kupferoxyd ist vom Eisenoxyd sowohl, als auch vom Zinkoxyd durch kein anderes Mittel quantitativ zu trennen. Das erhaltene Schwefelkupfer wird durch Königswasser oxydirt; wenn das Kupferoxyd durch Abdampfen und durch Zusatz von Schwefelsäure vollständig in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt worden ist, wird es aus der mit Wasser verdünnten Auflösung durch kaustisches Kali heifs gefällt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird mit etwas Salpetersäure versetzt, und so lange erhitzt, bis alles Eisen in Eisenoxyd verwandelt worden ist; dieses fällt man dann durch einen Ueberschufs von Ammoniak. Die vom Eisenoxyd getrennte Flüssigkeit versetzt man mit einem bedeutenden Ueberschufs von kohlensaurem Kali, und dampft Alles bis zur Trocknifs rasch ab. Die trockne Masse behandelt man mit Wasser; es bleibt dann kohlensaures Zinkoxyd zurück, welches abfiltrirt und nach dem Trocknen geglüht wird.

Ist unter den nicht flüchtigen Chlormetallen Chlorblei, so ist dies nur mit Chlorkupfer, und auch manchmal mit etwas Chloreisen verbunden. Man löst Alles in Wasser auf, um zu sehen, ob die ganze Verbindung vollständig durch Chlorgas zersetzt worden ist. Die Auflösung wird darauf mit Schwefelsäure versetzt, und in einer Platinschale bis zur vollständigen Trocknifs abgedampft;

auch der Ueberschufs von Schwefelsäure muß verjagt werden. Die trockne Masse läßt man einige Zeit stehen und behandelt sie mit Wasser. Es bleibt der größte Theil des schwefelsauren Bleioxyds ungelöst zurück, und wird dem Gewichte nach bestimmt. Ein sehr kleiner Theil desselben, so wie die ganze Menge des schwefelsauren Kupferoxyds, löst sich auf. Die Auflösung wird mit kaustischem Kali versetzt und gekocht, wodurch das Kupferoxyd gefällt wird. Zu der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzt man so viel Chlorwasserstoffsäure, daß sie nur noch schwach alkalisch bleibt, und versetzt sie darauf mit oxalsaurem Ammoniak. Hierdurch wird die kleine Menge des Bleioxyds vollständig als oxalsaures Bleioxyd gefällt; man glüht dies in einem kleinen Porcellantiegel, und verwandelt es so in reines Bleioxyd.

Wenn nun zugleich noch Chloreisen zugegen ist, so muß man zuerst durch Schwefelwasserstoffgas das Blei und Kupfer gemeinschaftlich als Schwefelmetalle niederschlagen; aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man, wenn man sie vorher mit etwas Salpetersäure versetzt und hinlänglich erwärmt hat, das Eisen als Eisenoxyd. Die Schwefelmetalle verwandelt man durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaure Salze, und behandelt sie auf die Weise, wie es so eben angegeben worden ist.

Die Analyse der Verbindungen, von denen hier die Rede ist, kann auch noch auf die Weise ausgeführt werden, daß man durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium das Antimon und Arsenik vom Kupfer, Eisen, Zink, Blei oder Silber trennt. Bei diesem Gange der Untersuchung kann indessen nicht die Quantität des Schwefels bestimmt werden. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Die gewogene Verbindung wird im gepulverten Zustande in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt. In den meisten Fällen wird sie dadurch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt; ist dies nicht der Fall,

so wendet man Königswasser an, doch vermeidet man die Anwendung desselben, wenn Chlorwasserstoffsäure allein die Zersetzung bewirkt. Die concentrirte Auflösung wird im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch gewöhnlich ein sehr starker Niederschlag entsteht, indem fast Alles gefällt wird. Man fügt darauf eine hinlängliche Menge von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium hinzu, und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr großer Theil des gebildeten Schwefelantimons mit den andern unlöslichen Schwefelmetallen sich ausscheidet; durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös, färbt sich aber tiefer schwarz. Wenn das wasserstoffschweflige Schwefelammonium etwas freien Schwefel enthält, so geschieht die Trennung leichter, da dann das Schwefelantimon leichter aufgelöst wird. Es ist daher gut, in dem wasserstoffschwefligen Schwefelammonium vorher etwas gepulverten Schwefel aufzulösen. Nach dem Erkalten werden die unlöslichen Schwefelmetalle filtrirt und mit Wasser ausgesüßt, zu dem etwas wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gemischt ist. Das Filtriren und Aussüßen muß ohne Unterbrechung hinter einander geschehen. — Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon und Arsenik aufgelöst. Man fällt beide als Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoffsäure, womit man vorsichtig die Auflösung sauer macht. Die gefällten Schwefelmetalle werden auf einem gewogenen Filtrum getrocknet, und auf die Weise behandelt, wie es oben angegeben ist. Auch die ungelösten Schwefelmetalle untersucht man dann ferner nach Methoden, die schon oben angegeben worden sind.

Es glückt nicht, diese Verbindungen auf die Weise zu zerlegen, daß man sie im fein gepulverten Zustande mit einer Mischung aus kohlensaurem Kali oder Natron

und überschüssigem Schwefel schmilzt, wie Wöhler *) vorgeschlagen hat, um zu technischem Gebrauch Nickel von Arsenik zu trennen. Der Grund, warum die Trennung des Antimons und des Arseniks von den übrigen Metallen hierdurch nicht vollständig gelingt, ist wohl unstrittig der, daß sich hierbei Schwefelkalium oder Schwefelnatrium im Maximum von Schwefel bildet, das eine schlechtere Schwefelbase gegen Schwefelarsenik und Schwefelantimon zu seyn scheint, als das gewöhnliche Schwefelkupfer, Schwefelblei u. s. w., und diese daher nicht von einander trennen kann. Auch aus demselben Grunde kommt es wohl, daß die Wöhler'sche Methode besser gelingt, um Nickel von Arsenik, als um Kobalt von Arsenik zu trennen, da Schwefelkobalt eine stärkere Schwefelbase als Schwefelnickel ist.

Das Schwefelantimon und das Schwefelarsenik bildet mit basischen Schwefelmetallen sowohl einfache Schwefelsalze, als auch Doppelschwefelsalze.

I. Einfache unterantimonicht und arsenichtsweiflichte Verbindungen.

1) *Zinkenit* von Wolfsberg im östlichen Harze. Dieses Fossil, das Hr. Zinken entdeckt, und mein Bruder beschrieben hat **), ist schon vor längerer Zeit von mir analysirt worden. Die Resultate mehrerer Analysen desselben habe ich schon in diesen Annalen, Bd. VIII. S. 99., bekannt gemacht; der Vollständigkeit wegen indessen führe ich sie hier noch einmal an:

	I.	II.	III.
Schwefel	22,58	—	—
Antimon	44,39	44,11	46,28
Blei	31,84	31,97	30,63
Kupfer	0,42	—	—
	<hr/>		
	99,23.		

*) Poggendorff's Annalen, Bd. VI. S. 227.

***) Ebendasselbst, Bd. VII. S. 91.

Bei der ersten Analyse wurde das Fossil durch Chlorgas zerlegt, bei den andern beiden hingegen durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, weshalb die Menge des Schwefels nicht bestimmt werden konnte. Bei der dritten Analyse enthielt das abgeschiedene Antimon noch eine kleine Quantität Blei, die nicht von ihr getrennt wurde.

31,84 Theile Blei nehmen 4,95 Theile Schwefel auf, so wie 0,42 Th. Kupfer 0,11 Th. Schwefel, um die niedrigste, oder 0,22, um die höchste Schwefelungsstufe zu bilden. 44,39 Th. Antimon verbinden sich mit 16,61 Schwefel, welche Menge dreimal so groß, wie die Schwefelmenge der elektropositiven Schwefelmetalle ist. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $\overset{m}{\text{Sb}} + \overset{l}{\text{Pb}}$ ausgedrückt.

2) Eine neue, hierher gehörige Species, die von Mohs *) entdeckt, beschrieben, vom Rothgültigerz getrennt, und von ihm zum Unterschied von demselben *hemiprismatische Rubinblende* genannt wurde, da derselbe das Rothgültigerz rhomboëdrische Rubinblende nennt. Sie findet sich bei Bräunsdorf in Sachsen. Ich verdanke Hrn. von Weissenbach in Freiberg die Krystalle dieses sehr seltenen Fossils, die zur Analyse angewandt wurden. Das Resultat derselben war:

Schwefel	21,95
Antimon	39,14
Silber	36,40
Kupfer	1,06
Eisen	0,62
	<hr/>
	99,17.

Da 36,40 Th. Silber 5,41 Th. Schwefel aufnehmen, um Schwefelsilber zu bilden, und 39,14 Th. Antimon 14,65 Th. Schwefel, so verhält sich die Menge des Schwefels im Schwefelantimon zu der im Schwefelsilber wie 3:1.

*) Grundriss der Mineralogie, Bd. II. S. 606.

Das Fossil enthält ferner noch kleine Quantitäten von Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefeleisen. 1,06 Th. Kupfer nehmen 0,54 Th. Schwefel auf, um die höchste Schwefelungsstufe zu bilden, und 0,62 Th. Eisen erfordern 0,74 Th. Schwefel, um Schwefelkies zu bilden. Die Zusammensetzung dieses Minerals, die der des Zinkenits analog ist, wird durch die Formel $\overset{''''}{\text{Sb}} + \overset{'''}{\text{Ag}}$ ausgedrückt.

Da aus dieser Zusammensetzung hervorgeht, daß dieses Mineral zwar die Bestandtheile des dunklen Rothgültigerzes hat, aber in einem ganz andern Verhältnisse, so kann es nicht als eine bloße Varietät des Rothgültigerzes angesehen werden, wie man vielleicht aus dem Namen vermuthen sollte, sondern muß, wie dies auch schon Mohs gethan, als eine besondere Species betrachtet werden. Da eine kürzere Benennung für dasselbe wünschenswerth ist, so schlage ich den Namen *Miargyrit* vor, von *ἀργυρος*, Silber, und *μῆλον*, weniger, weil es weniger Silber enthält als das Rothgültigerz.

3) *Jamesonit* von Cornwall. Die Analyse dieses Fossils habe ich schon früher in diesen Annalen, Bd. VIII. S. 100., bekannt gemacht, will sie aber der Vollständigkeit wegen hier anführen.

	I.	II.	III.
Schwefel	22,15	22,53	—
Antimon	34,40	34,90	33,47
Blei	40,75	38,71	40,35
Blei mit geringen Spuren von Eisen und Zink	—	0,74	—
Kupfer	0,13	0,19	0,21
Eisen	2,30	2,65	2,90
	99,73	99,72.	

Bei den ersten beiden Analysen wurde das Fossil durch Chlorgas, bei der dritten durch wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium zerlegt, weshalb hierbei der Schwefelgehalt nicht bestimmt werden konnte. Die Schwe-

felmengen, welche das Antimon und das Blei (in der ersten Analyse) aufnehmen, verhalten sich wie 12,87 zu 6,33, also wie 2:1. Der Ueberschufs von Schwefel ist hinreichend, um mit dem Eisen Schwefelkies zu bilden. Obgleich nun das Fossil rein zu seyn schien, so läßt sich doch wohl nicht annehmen, daß der Gehalt an Schwefelkies wesentlich zur Zusammensetzung gehört. Sollte dies der Fall seyn, so gehört der Jamesonit nicht zur zweiten, sondern zur dritten Klasse der Verbindungen von denen hier die Rede ist. — Die wesentliche Zusammensetzung des Jamesonits kann daher durch die Formel $2\text{Sb} + 3\text{Pb}$ ausgedrückt werden.

4) *Federerz* von Wolfsberg im östlichen Harze. Man hat bis jetzt das Federerz für eine blofs haarförmige Varietät des Grauspiefsglanzerzes gehalten, mit dem es sich oft zusammen findet. Es ist sehr leicht möglich, daß das reine Schwefelantimon in haarförmigen Krystallen in der Natur vorkömmt; ich habe indessen das Federerz von Wolfsberg untersucht, und einen bedeutendern Bleigehalt darin gefunden, als im Zinkenit und Jamesonit. Es kömmt zu Wolfsberg auf Gängen im Uebergangsthonschiefer vor. Die kleinen haarförmigen Krystalle bilden filsartig verwebte Massen, die in den Drusenräumen des Quarzes liegen. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Schwefel	19,72
Antimon	31,04
Blei	46,87
Eisen	1,30
Zink	0,08

99,01.

Die Schwefelmengen, welche das Antimon und das Blei aufnehmen, verhalten sich wie 11,61 zu 7,28. Der Ueberschufs des Schwefels reicht hin, um mit dem Eisen Schwefeleisen zu bilden. Dieses ist mit dem Erze gemengt, wie man deutlich sehen kann, und obgleich die zur Analyse angewandte Menge so viel wie möglich da-

von befreit worden war, so konnte dies doch nicht so vollständig geschehen, daß die Analyse gar keinen Eisengehalt hätte geben sollen. Die Zusammensetzung des Federerzes, in welchem der Schwefel des Schwefelantimons sich zum Schwefel des Schwefelbleis wie 3:2 verhält, kann durch die Formel $\overset{m}{\text{Sb}} + 2\overset{p}{\text{Pb}}$ ausgedrückt werden.

5) *Rothgültigerz*. Die Chemiker sind seit langer Zeit über die Zusammensetzung dieses Silbererzes, das in technischer Hinsicht so wichtig ist, uneinig. Früher nahm man an, daß es aus Arsenik, Schwefel und Silber bestehe; Klaproth zeigte darauf durch die Analyse zweier Arten von Rothgültigerz, von Andreasberg und von Freiberg, daß es statt des Arsens Antimon enthalte. Vauquelin bestätigte dieses Resultat, zeigte indessen, daß manchmal auch Arsenik vorhanden sey. Proust *) bewies durch eine Reihe von Versuchen, daß es zwei Arten von Rothgültigerz gebe, ein antimonhaltiges und ein arsenikhaltiges, und zeigte, daß ersteres ein dunkelrothes, letzteres ein helleres Pulver habe, legte jedoch diesem Kennzeichen nur wenig Gewicht bei. Er zeigte ferner, daß man nicht berechtigt seyn könne, einen Gehalt von Schwefelsäure oder von Sauerstoff im Rothgültigerze anzunehmen, was Klaproth und Vauquelin vor Bekanntmachung seiner Analyse, und Klaproth auch noch nach Bekanntmachung derselben that. v. Bunsdorf **), der ein dunkles Rothgültigerz von Andreasberg analysirte, fand in demselben nur Antimon, nicht Arsenik, zeigte aber dabei überzeugend, daß es keinen Sauerstoff enthalte, und also das Antimon nicht als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd im Erze befindlich seyn könne, wie man aus der Farbe des Pulvers Grund hatte zu vermuthen. Mohs ***) machte, wie

*) Gehlen's neues allg. Journal, Bd. IV. S. 508.

**) Schweigger's Jahrbuch, Bd. AA. S. 000.

***) Grundriß der Mineralogie, Bd. II. S. 604.

vor ihm schon Werner, darauf aufmerksam, daß das dunkle Rothgültigerz sich vom lichten nicht nur durch Farbe, Strich, Glanz und Durchsichtigkeit, sondern auch durch das specifische Gewicht unterscheide, da das des dunklen vom Harze 5,831, das des lichten von Annaberg 5,524 sey. Das Neueste, was mir über die Zusammensetzung des Rothgültigerzes bekannt geworden ist, sind die Bemerkungen von Fuchs *), daß in einigen Rothgültigerzen Arsenik enthalten sey, wodurch die Angaben von Proust bestätigt werden, und die von Breithaupt welche den Unterschied im specifischen Gewichte des dunklen und lichten Rothgültigerzes bestätigen.

Da wir so genau wie möglich die Zusammensetzung des dunklen Rothgültigerzes von Andreasberg durch von Bonsdorf's Analyse kennen, so war es nur noch nöthig, das lichte Rothgültigerz vom geringeren spec. Gewichte zu untersuchen. Hr. Professor Zippe in Prag schickte mir deshalb ein ausgesuchtes krystallisirtes Stück vom lichten Rothgültigerz von Joachimsthal in Böhmen, dessen specifisches Gewicht 5,552 bei $10\frac{1}{2}^{\circ}$ R. (nach einem Versuche meines Bruders) betrug. Die Analyse gab mir folgendes Resultat:

Schwefel	19,51
Antimon	0,69
Arsenik	15,09
Silber	64,67
	<hr/>
	99,96.

Die Schwefelmengen, die Arsenik und Silber aufnehmen, um Schwefelarsenik (Operment ^{''}A) und Schwefelsilber zu bilden, sind 9,68 und 9,62. V. Bonsdorf hat gefunden, daß im dunklen Rothgültigerze die Schwefelmengen im Schwefelantimon und im Schwefelsilber gleich sind. Da nun dunkles und liches Rothgültigerz in ihren Krystallformen ganz übereinstimmen, so folgt dar-

*) Schweigger's Jahrbuch, Bd. LI. S. 356.

aus ganz unzweideutig, daß Arsenik und Antimon isomorph seyn müssen; eine Thatsache, welche durch die Analyse mehrerer Doppel-Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks wird bestätigt werden.

Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, daß es Rothgültigerze giebt, die Schwefelantimon und Schwefelarsenik zugleich enthalten, aber immer muß dies in einem solchen Verhältnisse seyn, daß der Schwefelgehalt beider zusammengenommen dem des Schwefelsilbers gleich ist.

6) *Sprödglaserz*. Das von mir analysirte Sprödglaserz ist von Schemnitz in Ungarn, von wo es mein Bruder mitgebracht hat, der mir darüber die nachstehenden Bemerkungen mitgetheilt hat. Es wird in Schemnitz Röschgewächs genannt, und ist wahrscheinlich dasselbe, welches auf der Grube Alte Hoffnung zu Freiberg vorkömmt und von Mohs *) beschrieben worden ist. Es bestand aus mehreren, ziemlich großen Krystallen, die sechsseitige Prismen bildeten, an den Enden mit gegen die Axe rechtwinklichten Flächen begränzt. Die Prismen sind sehr wahrscheinlich, wie die von Mohs beschriebenen Krystalle, geschobene vierseitige Prismen mit abgestumpften scharfen Seitenkanten, doch waren die Flächen nicht glatt genug, um gemessen werden zu können; die übrigen Charaktere stimmten vollkommen mit denen überein, die Mohs in der oben angeführten Beschreibung gegeben hat. — Spaltungsflächen waren nicht zu bemerken, der Bruch war kleinsmuschlig und uneben. Die Krystalle waren von Farbe eisenschwarz, stark metallisch glänzend im Bruch, weniger glänzend auf den Krystallflächen, der Strich ist unverändert, die Härte zwischen der des Steinsalzes und Kalkspaths, das specifische Gewicht betrug 6,275 (bei einer Temperatur von 17° R.) Das von Mohs untersuchte Sprödglaserz von Przibram hat ein specifisches Gewicht von 6,269. — Es findet sich dieses Sprödglaserz in den Gängen von Schemnitz, und

*) Dessen Mineralogie, Bd. II. S. 587.

ist mit dem Glaserz, das dort Weichgewächs genannt wird, eins der hauptsächlichsten Silbererze der dortigen Gruben.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Schwefel	16,42
Antimon	14,68
Silber	68,54
Kupfer	0,64
	100,28.

Die Schwefelmengen, welche das Antimon und das Silber aufnehmen, um Schwefelantimon und Schwefelsilber zu bilden, sind 5,48 und 10,20, die sich wie 1:2 verhalten; 0,64 Kupfer nehmen ferner noch 0,32 Schwefel auf, um ein Schwefelkupfer zu bilden, das dem Schwefelsilber entsprechend zusammengesetzt ist. Die chemische Zusammensetzung kann durch die Formel $\overset{'''}{\text{Sb}} + 6 \overset{\text{'}}{\text{Ag}}$ ausgedrückt werden.

Da Schwefelantimon und Schwefelarsenik in den Verbindungen, welche sie mit basischen Schwefelmetallen bilden, isomorph sind, so ist es leicht möglich, dafs es ein Sprödglaserz giebt, dem das Antimon fehlt, und das dafür Arsenik enthält. Ein solches scheint Berzelius gehabt zu haben, als er die Löthrohrversuche anstellte, die er in seinem Werke beschrieben hat *).

Das untersuchte Sprödglaserz ist, das Glaserz, das Hornerz und das gediegene Silber ausgenommen, unter allen Erzen das silberreichste.

Aufser diesen sechs einfachen unterantimonicht- und arsenichtschweflichten Verbindungen giebt es noch eine, die Berthier entdeckt und analysirt hat; sie ist nach ihm Berthierit genannt worden **); sie besteht aus Schwe-

*) Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 145.

**) Poggendorff's Annalen, Bd. XI. S. 478.

felantimon und Schwefeleisen, in einem entsprechenden Verhältnisse wie im Jamesonit.

Das Schwefelantimon und das Schwefelarsenik stehen in den Verbindungen, welche hier beschrieben worden sind, in einem sehr einfachen Verhältnisse zu den elektropositiven Schwefelmetallen. Der Schwefel in letzteren verhält sich zu dem im Schwefelantimon und Schwefelarsenik in den Verbindungen folgendermaßen:

Im Zinkenit und Miargyrit wie 2:6

Im Jamesonit und Berthierit wie 2:4

Im Federerz wie 2:3

In den Rothgültigerzen wie 2:2

Im Sprödglasserze wie 2:1

Von diesen in der Natur vorkommenden unterantimonicht- und arsenichtschweflichten Verbindungen ist das Federerz das einzige neutrale Schwefelsalz. In der Abhandlung von Berzelius über die arsenichtschweflichten Schwefelsalze, hält derselbe die für neutral, in welchen sich der Schwefel im Schwefelarsenik zu dem im elektropositiven Schwefelmetall wie 3:2 verhält *). Wegen des Isomorphismus des Schwefelantimons mit dem Schwefelarsenik muß in den neutralen unterantimonichtschweflichten Schwefelsalzen dasselbe Verhältniß statt finden.

(Schluß im nächsten Hefte.)

IX. Ueber einige Verbindungen des Kupferoxydes mit der Schwefelsäure; von C. Brunner, Professor der Chemie in Bern.

Vogel **) hat zuerst das dreifache Salz beschrieben, welches man durch Vermischen gleicher Atome neutralen

*) Poggendorff's Annalen, Bd. VII. S. 143.

**) Schweigg. Journal, Bd. VII. S. 40.