#### 3. Ueber das Antimonsilber.

#### Von Herrn C. Rammelsberg in Berlin.

Im Besitz ausgezeichnet reiner Exemplare des seltenen Antimonsilbers oder Dyskrasits von Andreasberg und von Wolfach, habe ich Anlass genommen die Analysen dieses Minerals, welche grösstentheils einer früheren Periode der Wissenschaft angehören, zu wiederholen.

Das Antimonsilber von Andreasberg wurde von Abich dem Vater, von Vauquelin, Klapkoth und Plattner untersucht. Klapkoth hat eine derbe blättrig-körnige Abänderung mit Blei unter der Muffel abgetrieben und 77 pCt. Silber erhalten. Die Analyse auf nassem Wege, mittelst Salpetersäure, führte er mit directer Bestimmung beider Bestandtheile durch.

	Авісн	KLAPROTH	VAUQUELIN	PLATTNE
Silber	75,25	77,52	78	84,7
Antimon		22,50		15,0
		100,02		99.7

Das Antimonsilber von Wolfach, dessen chemische Natur von T. Bergman und von Selb bestimmt wurde, ist von Letzterem und von Klaproth analysirt worden.

	Gro	Feinkörniges		
	SELB	KLAPROTH	KLAPROTH	
01 • 00			a.*)	b.
Silber	70 — 75	76	84	84

Hiernach scheinen an beiden Fundorten zwei Arten von Antimonsilber vorzukommen, ein silberärmeres mit 75 bis 78 pCt., und ein silberreicheres mit 84 pCt. Silber. Jenes kann als

<sup>\*)</sup> Auf trocknem Wege.

dieses als

bezeichnet werden.

Alles Antimonsilber hat jedoch nach G. Rose's Untersuchung\*) eine und dieselbe Krystallform, woraus folgt, dass es keine Verbindung, sondern eine isomorphe Mischung ist, deren Form, wie wir weiter sehen werden, mit derjenigen der Antimonzinklegirungen übereinstimmt.

Die Silberprobe, d. h. das Abtreiben des Antimonsilbers mit Blei, giebt nach PLATTNER zwar ziemlich genaue Resultate, doch hält es schwer, den letzten Rest Antimon zu entfernen.\*\*) Die vollständige Analyse auf nassem Wege, wobei das Antimon direct und auch ein kleiner Gehalt an Arsenik zu bestimmen ist, bietet einige Schwierigkeiten dar. Nach H. Rose zersetzt man die Substanz mit Königswasser und digerirt das Ganze mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat, oder man schmilzt sie mit kohlensaurem Natron und Schwefel; oder endlich man erhitzt sie in einem Strom von Chlorgas.

Versucht man diese Methoden zur Analyse des Antimonsilbers anzuwenden, so findet man sie sämmtlich nicht recht geeignet. Bei der Behandlung des Antimonsilbers, welches sich nicht sehr fein pulvern lässt, mit Königswasser umhüllt das sich abscheidende Chlorsilber eine gewisse Menge schweren antimonsauren Silberoxyds, welches durch die Digestion mit Schwefelammonium nicht gut zersetzt wird und mithin im Schwefelsilber bleibt.

Ebenso unvollkommen ist die Zersetzung beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Schwefel, gleichfalls wohl eine Folge davon, dass das bis zu einem gewissen Grade geschmeidige Antimonsilber nicht in Form eines sehr feinen Pulvers angewendet werden kann.

Die Zersetzung durch Chlor, welche für Schwefelantimonverbindungen (Rothgültigerz z. B.) so vorzüglich geeignet ist,

\*) Dessen krystallochemisches Mineralsystem S. 45.

<sup>\*\*)</sup> Nach Bonsdorff gelingt dies durch wiederholtes Abtreiben mit der fünffachen Menge Blei.

giebt die schlechtesten Resultate, weil das Chlorsilber schmilzt und den Rest des Antimonsilbers einhüllt, so dass der Process sehr verlangsamt wird und nur sehr unvollständig bleibt.

Ich habe es am besten gefunden, reine Salpetersäure zur Zersetzung anzuwenden, wie schon KLAPROTH gethan hat. Man dampft schliesslich das Ganze im Wasserbade zur Trockne ab, und behandelt den gelblichen Rückstand, welcher aus salpetersaurem und antimonsaurem Silberoxyd besteht, mit Wasser, um das erstere aufzulösen. Bemerkt man in dem Unlöslichen einzelne metallische Theilchen, so wiederholt man die Behandlung mit der Säure u. s. w. Aus der wässrigen Auflösung fällt man das Silber und scheidet dann eine geringe Menge Antimon und Arsenik durch Schwefelwasserstoff ab. Der Rückstand, welcher ein saures antimonsaures Silberoxyd ist, wird entweder mit Königswasser zersetzt, wobei Chlorsilber zurückbleibt, worauf man Weinsteinsäure und Wasser hinzufügt und das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas fällt; oder man schmelzt ihn mit kohlensaurem Kali und Kalihydrat, behandelt mit Wasser, löst das zurückbleibende Silber in verdünnter Salpetersäure auf und fällt das Antimon wie vorher.

Das Schwefelantimon enthält eine geringe Menge Arsenik, welches als arseniksaure Ammoniak-Magnesia bestimmt wurde.

Das gelbe antimonsaure Silberoxyd, welches durch Behandlung des Antimonsilbers mit überschüssiger Salpetersäure entsteht, enthält einem besonderen Versuch zufolge 19,45 pCt. Silberoxyd, ist also dreifach antimonsaures Silberoxyd,

Åg Sb3,

welches aus

Silberoxyd 19,43 Antimonsäure 80,57

besteht.

## I. Antimonsilber von der Grube Gnade Gottes zu Andreasberg.

Zu der Analyse dienten Theile eines grossen Krystalls, welcher hier und da mit kleinen Mengen Rothgültigerz, gediegen Arsenik und Bleiglanz verwachsen war. Die ausgesuchten Fragmente waren anscheinend ganz rein, blättrig; gediegen Silber habe ich an ihnen nicht wahrnehmen können. Aus den Differenzen im specifischen Gewicht und im Silbergehalt scheint

hervorzugehen, dass der grosse Krystall nicht an allen Stellen ganz gleiche Zusammensetzung besitzt; ich fand nämlich einerseits das spec. Gewicht = 9,729 - 9,770

während die Substanz einer anderen Stelle

gab.

Das Antimon mehrfach direct bestimmt näherte sich der verlangten Menge; das Arsenik war nahe = 0,2 pCt.

Hiernach sind die specifisch leichteren silberärmeren Partien des Krystalls eine Mischung von 1 At. Antimon und 3 At. Silber,

$$Ag^{3}$$
 Sb,  
3 At. Silber = 324 = 72,92  
1 At. Antimon =  $\frac{120,3}{444,3} = \frac{27,08}{100}$ 

Die specifisch schwereren Theile dagegen lassen kein einfaches Mischungsverhältniss erkennen; sie nähern sich

$$Ag^{10} Sb^{3} = 74,95 \text{ pCt. Silber, oder}$$
  
 $Ag^{7} Sb^{2} = 75,86$  , ,

## II. Antimonsilber von der Grube Wengel bei Wolfach.

Von diesem alten berühmten Vorkommen stand mir ein grösseres Stück zu Gebote, woran das derbe feinkörnige Antimonsilber in Kalkspath eingewachsen war. Beimengungen von gediegen Silber oder anderen Erzen habe ich daran nicht gefunden.

Das spec. Gewicht ist = 10,027.

Zwei Analysen gaben:

1. 2.
Silber 82,19 83,85
Antimon 15,81
Arsenik Spuren 99,66

Es ist also in Uebereinstimmung mit Klaproth's Versuchen Ag<sup>6</sup> Sb = 84,34 Silber und 15,66 Antimon.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass das krystallisirte grobblättrige Antimonsilber von Andreasberg und das derbe feinkörnige von Wolfach als Ag³ Sb und Ag⁶ Sb und mit dem spec. Gewicht von 9,75 und 10,03 in einer einfachen Beziehung zu einander stehen. Es wäre wichtig zu wissen, ob PLATTNER's Antimonsilber wirklich von Andreasberg stammte, und ob es feinkörnig war. Wenn das von Breithaupt gefundene spec. Gewicht = 9,90 sich auf diese Abänderung bezieht und an ganzen Stücken genommen, also wohl etwas zu niedrig ist, so stimmt dies gut mit dem gleichzusammengesetzten Antimonsilber von Wolfach.

Wenn auch die Isomorphie der beiden Metalle die Möglichkeit der Mischungen Ag<sup>10</sup> Sb<sup>3</sup> oder Ag<sup>7</sup> Sb<sup>2</sup> oder Ag<sup>4</sup> Sb zulässt, so könnten die etwa 75 bis 78 pCt. Silber enthaltenden Abänderungen von beiden Fundorten doch vielleicht Gemenge von jenen beiden selbstständigen Mischungen sein. KLAPROTH fand das spec. Gewicht des Andreasberger Antimonsilbers mit 77,5 pCt. Silber = 9,82.\*)

Die Krystallform des Antimonsilbers ist nach Hauv und BREITHAUPT sechsgliedrig-rhomboëdrisch, nach Mohs und den Späteren zweigliedrig, in den Combinationen und Zwillingen dem Aragonit ähnlich. Nach dieser auch durch die Lage der Spaltungsflächen gerechtfertigten Annahme kommen beim Antimonsilber nach MILLER folgende Formen vor:

die Rhombenoktaëder a:b:c  $a:b:c^{\frac{1}{2}}$  3a:b:cdie ersten Paare  $a:b:\infty c$   $2a:b:\infty c$   $3a:b:\infty c$   $5a:b:\infty c$ die zweiten Paare  $b:c:\infty a$   $2b:c:\infty a$ das dritte Paar  $a:c:\infty b$ die Hexaidflächen a,b und c.

Nach Hausmann ist der Winkel des ersten zugehörigen Paares  $a:b:\infty c=118^{\circ}4'$ , nach Miller =  $120^{\circ}0'$ , so dass also in diesem Fall die Combination mit der Hexaidfläche b ein

<sup>\*)</sup> HAUY's Zahl 9,44 ist wohl zu niedrig.

in geometrischer Hinsicht reguläres sechsseitiges Prisma giebt, gleichwie dies für  $3a:b:\infty c$  in Combination mit a gilt.

Vor längerer Zeit beschrieb COOKE\*) die krystallisirten Legirungen aus Antimon und Zink. Die nach der Formel Zn² Sb zusammengesetzte bildet Rhombenoktaëder mit Abstumpfung der Endecken. Bei meinen Versuchen erhielt ich die Krystalle mitunter ganz deutlich, mit spiegelnden Flächen, wiewohl nur die Hexaidfläche eben war, die Oktaëderflächen in der Regel aber treppenförmig vertieft. Meist herrscht jene vor, so dass rhombische Tafeln mit Randzuschärfung entstehen, oder es sind äusserst dünne Blätter, in den verschiedensten Richtungen durcheinander gewachsen. COOKE's und meine Messungen geben:

		Berecnnet		Beobachtet	
				C.	R.
0:0	(Endkante ac)	=		*118° 24'	119°
0:0	(Endkante $bc$ )	=	95° 24'	95° 30′	$95\frac{1}{2}^{0}$
0:0	(Seitenkante)	=		*115° 30'	
o:c		=	122° 15′	112° 15'	12210

Die Legirung Zn³ Sb krystallisirt in langen Prismen, deren Endflächen sich nicht beobachten lassen; nach Cooke sind es rhombische Prismen von  $117^{\circ}$ , mit gerader Abstumpfung der beiderlei Kanten, wodurch Winkel von  $121\frac{1}{2}^{\circ}$  und  $142\frac{1}{2}^{\circ}$  entstehen. Meinen eigenen Beobachtungen zufolge, die wegen des Verwachsens und der Streifung der Flächen nur annähernd richtig sind, betragen die Winkel des rhombischen Prismas etwa  $120^{\circ}$  und  $60^{\circ}$ , denn ich habe an den achtseitigen Prismen aufeinanderfolgend die Winkel = 120, 150, 150,  $120^{\circ}$  (annähernd) gefunden.

Man kann nicht umhin, die Formen dieser beiden Legirungen als abhängig von einander und in naher Beziehung zu der Form des Antimonsilbers zn betrachten. Die Flächen der Horizontalzone von  $\operatorname{Zn}^3$  Sb und  $\operatorname{Ag}^3$  Sb sind offenbar die nämlichen. Das Rhombenoktaëder von  $\operatorname{Zn}^2$  Sb ist zwar beim Antimonsilber noch nicht beobachtet worden, würde jedoch bei demselben krystallonomisch möglich sein. Denn wenn man nach MILLER das Axenverhältniss berechnet, so erhält man a:b:c=0.5773:1:0.6715,

<sup>\*)</sup> Am. J. of Sc. II. Ser. XVIII. 229. XX. 222. Im Auszuge in Pogg. Ann. Bd. 96 S. 584.

während das Oktaëder des Antimonzinks 0.7609:1:0.960 giebt. Käme beim Antimonsilber  $\frac{4}{3}a:b:\frac{3}{2}c$  vor, so würde das Axenverhältniss 0.7697:1:1.007 sein, die drei Kantenwinkel resp.  $117^{\circ}$  6′,  $95^{\circ}$  14′ und  $117^{\circ}$  36′, die Neigung der Fläche gegen die Fläche  $c=121^{\circ}$  12′ betragen, Werthe, die nicht weit von den beobachteten jedenfalls nur annähernd richtiger abweichen.

COOKE fand indessen die Zusammensetzung jener Krystalle von Antimonzink innerhalb gewisser Grenzen schwankend. Während die berechnete Zusammensetzung von

Zn<sup>2</sup> Sb Zn<sup>3</sup> Sb  
2 At. Zink = 
$$65 = 35,08$$
 3 At. =  $97,5 = 24,77$   
1 At. Antimon =  $120,3 = 64,92$  1 At. =  $120,3 = 55,23$   
 $185,3 = 100$ .

ist, ergaben Krystalle der ersten Legirung 21 bis 35 pCt., die der zweiten 43 bis 64 pCt. Zink, wohl ein genügender Beweis, dass die Legirungen beider Metalle, mögen sie = ZnSb (= 21,3 Zn) oder Zn<sup>6</sup> Sb (= 61,9 Zn) oder dazwischenliegende Mischungen sein, gleiche Form haben, d. h. isomorphe Mischungen sind.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch einer Legirung des Wismuths mit Nickel und Kupfer gedenken, welche DICK untersucht, und deren Form MILLER beschrieben hat.\*) Vertheilt man die 2,82 pCt. Schwefel auf die Metalle, so besteht der metallische Theil aus 91,43 Wismuth, 6,4 Nickel und 2,17 Kupfer,

welche = Cu Ni<sup>3</sup> Bi<sup>12</sup> oder = 
$$\frac{\text{Ni}}{\text{Cu}}$$
 Bi<sup>3</sup> sind (Bi = 104). Auch

diese Legirung krystallisirt vollständig sowie Zn² Sb, und die Winkel des Rhombenoktaëders sind =  $118^{\circ} 22'$ ,  $90^{\circ} 56'$ ,  $120^{\circ} 34'$ ; die Neigung seiner Flächen gegen c (Spaltungs- und Zwillingsfläche) ist =  $119^{\circ} 43'$ . Hier ist a:b:c=0.7305:1:1.034.

Es sind mithin isomorph

eine Folge der Heteromorphie der einzelnen Metalle.

<sup>\*)</sup> Phil. Mag. 1856 Juli

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1863-1864

Band/Volume: 16

Autor(en)/Author(s): Rammelsberg Karl [Carl] Friedrich

Artikel/Article: Ueber das Antimonsilber. 618-624