IX. *Ueber die Verbindungen des Schwefelantimons mit Antimonoxyd; von Heinrich Rose.*

Es giebt unter den Präparaten des Schwefelantimons mehrere, welche ein Gemenge von diesem Schwefelmetall und von Antimonoxyd enthalten, und in welchen man vermittelst des Mikroskops die krystallinischen Nadeln des Antimonoxyds sehr gut von den amorphen Kügelchen des Schwefelantimons unterscheidet. Zu diesen gehört besonders der sogenannte Kermes minerale, der oxydhaltig, sowie auch oxydfrei erhalten werden kann, wie ich diess vor längerer Zeit auseinander zu setzen mich bemüht habe ¹⁾.

Die Verbindungen des Oxyds mit dem Schwefelantimon entstehen künstlich durchs Zusammenschmelzen beider. Es ist bekannt, daß sie sich in allen Verhältnissen verbinden, und seit den ältesten Zeiten nennt man diese Verbindungen Vitrum Antimonii.

In fast allen Lehrbüchern der Chemie ist angegeben, daß die zusammengeschmolzenen Verbindungen des Antimonoxyds mit dem Schwefelantimon nach dem Erkalten glasähnliche Massen bilden, deren Farbe ungleich ist, je nachdem mehr Oxyd oder mehr Schwefelmetall in denselben enthalten sey. Je mehr in der Verbindung das Oxyd vorwaltet, desto röther ist dieselbe; je mehr Schwefelmetall vorhanden ist, um desto schwärzer ist die Farbe.

Diess ist indessen nicht ganz der Fall. Die Verschiedenheit in der Beschaffenheit und in der Farbe der Verbindung hängt besonders von dem schnelleren oder langsameren Erkalten der geschmolzenen Masse ab.

Bereitet man eine Verbindung von wenig Oxyd mit viel Schwefelantimon, und gießt die geschmolzene Masse aus, und zwar nicht zu dünnen Platten, sondern z. B. in eine kleine Porcellanschaale oder in einen Porcellantiegel, so ist die erhaltene Verbindung schwarz, krystallinisch und

1) Pogg. Ann. Bd. 47, S. 323.

von Metallglanz, und nur die Aufsenseite derselben ist zwar schwarz, aber glasartig und von metallischem Demantglanz. Man kann dies besonders deutlich bemerken, wenn man die geschmolzene Masse in größeren Tropfen auf Porcellan ausgießt. Auf der Unterseite sind die erkalteten Tropfen, da wo sie mit dem kalten Porcellan in unmittelbare Berührung kamen, glasartig, in den übrigen Theilen, die langsamer erkalten konnten, sind sie krystallinisch.

Auf unglasirtem Porcellan geben die glasartigen Stellen einen rothen Strich, der weniger ins Braune sich neigt, als der des rothen Schwefelantimons, die krystallinischen einen schwarzen.

Die glasartige Verbindung ist ein vollkommener Nichtleiter der Elektrizität, die krystallinische ein Leiter. Es ist sehr leicht, sich größere Tropfen der geschmolzenen Verbindung zu verschaffen, die, wenn ihre Unterseite mit dem Knopfe des Goldblatt-Elektrometers in Berührung kommt, die Stellung der Blättchen gar nicht verändern, während durch die Berührung mit der Oberseite dieselben sogleich zusammenfallen.

Man erhält die glasartige Verbindung vollkommen rein, und frei von der krystallinischen, wenn man die geschmolzene Masse in kaltes Wasser gießt. Es bilden sich dadurch kleine spröde Kügelchen von schwarzer Farbe, die aber auf Porcellan einen rothen Strich geben, und vollkommne Nichtleiter der Elektrizität sind.

Wendet man bei der Bereitung der Verbindung mehr Oxyd und weniger Schwefelantimon an, so glückt es auch noch, dieselbe krystallinisch zu erhalten, wenn man sie außerordentlich langsam erkaltet. Ich legte sie in einen Porcellantiegel, den ich in einen größeren hessischen Tiegel stellte; das Ganze wurde in ein starkes Kohlenfeuer gebracht, das lange anhielt; zum Erkalten wurden 24 Stunden angewandt.

Die erkaltete Verbindung war vollkommen krystallinisch und von grauschwarzer Farbe. Sie ist ein Leiter der Elektrizität, aber ein nicht so guter Leiter, als das gewöhnliche

geschmolzene Schwefelantimon, so daß man sie wohl nur einen Halbleiter nennen könnte. Auf unglasirtem Porcellan giebt sie einen schwarzen Strich, dessen Farbe indessen nicht rein schwarz ist, sondern einen Stich in's Röthliche hat.

Wird dieselbe Verbindung umgeschmolzen, und in größeren Tropfen auf Porcellan gegossen, so sind dieselben auf der Außenseite, wo sie schnell erkalten konnten, vollkommen glasartig und von röthlicher Farbe. Das Innere ist körnig und schwarz. Das Aeufere giebt auf Porcellan einen scharlachrothen Strich, das Innere einen schwarzen, der einen Stich ins Röthliche hat. Jenes ist ein vollkommener Nichtleiter der Elektricität, dieser ein schlechterer Leiter oder ein Halbleiter.

Wenn die Verbindung geschmolzen in kaltes Wasser gegossen wird, so erhält man sie vollkommen glasartig. Die kleinen Tropfen, die sich dann bilden, sind beim durchscheinenden Lichte etwas röthlich, sie geben einen gelbrothen Strich auf Porcellan, und sind ein Nichtleiter der Elektricität.

Das in der Natur vorkommende Rothspiesglanzerz ist ein Halbleiter der Elektricität. Es hat bekanntlich die Zusammensetzung $\text{Sb} + 2\text{SbS}^3$, doch weiß ich nicht, ob jedes Rothspiesglanzerz dieselbe Zusammensetzung hat. Der Fundort des Minerals, das ich untersucht hatte ¹⁾, ist mir unbekannt, doch war es höchst wahrscheinlich von Bräunsdorf.

Wird Rothspiesglanzerz (von Bräunsdorf) in einem Strome von Kohlensäuregas geschmolzen, und die geschmolzene Masse schnell abgekühlt, so erhält man ein schwarzes Glas, das aber auf unglasirtem Porcellan einen rothen Strich giebt, und ein Nichtleiter der Elektricität ist.

Das Antimonoxyd, sowohl das pulverförmige, durch Abscheidung mittelst kohlensauren Natrons aus dem Chlorantimon erhalten, als auch das geschmolzene, ist ein Nichtleiter der Elektricität. Auch die in der Natur vor-

1) Pogg. Ann. Bd. 3, S. 452.

kommenden Arten des Antimonoxyds, sowohl das in regulären Octaëdern, als auch das prismatisch krystallisirte (beide aus der Provinz Constantine) sind Nichtleiter.

Das schwarze krystallisirte Schwefelantimon, das ein Leiter der Elektricität ist, kann in einen Nichtleiter also durch zwei Ursachen verwandelt werden.

Es geschieht dieß durch schnelles Abkühlen des geschmolzenen Schwefelmetalls, wodurch dasselbe in eine isomerische amorphe rothe Modification verwandelt wird, die ein Nichtleiter der Elektricität ist.

Es kann aber auch das schwarze Schwefelantimon durch Aufnahme von Antimonoxyd in einen Nichtleiter verwandelt werden. Wird die Verbindung von Schwefelantimon auch mit nur wenig Antimonoxyd nach dem Erkalten schnell abgekühlt, so wird sie ein vollkommener Nichtleiter, und um sie in einen solchen zu verwandeln, braucht das Abkühlen lange nicht so plötzlich und mit so vieler Vorsicht zu geschehen, als das des Schwefelantimons allein, dessen rothe Modification im reinen Zustand darzustellen, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. — Bei langsamer Abkühlung ist zwar die Verbindung von Schwefelantimon mit Oxyd ein Leiter und krystallinisch, aber bei einem größern Gehalte von Oxyd wird sie auch bei sehr langsamen Abkühlen zwar krystallinisch, aber ein Halbleiter, wie es das in der Natur vorkommende Rothspiesglanzerz ist, das nach dem Schmelzen und Abkühlen aber ebenfalls ein Isolator der Elektricität wird.

Andere Oxyde als Antimonoxyd scheinen das Schwefelantimon nicht in einen Nichtleiter oder Halbleiter verwandeln zu können. Ich habe indessen nur Bleioxyd in dieser Hinsicht versucht. Ich schmelzte 2 Atomgewichte Schwefelantimon mit 1 Atomgewicht reinem Bleioxyd zusammen. Ich erhielt dadurch eine leicht schmelzbare und eine nicht schmelzbare Masse, letztere indessen in nicht sehr bedeutender Menge. Die schmelzbare Verbindung wurde auf eine kalte Porcellanplatte ausgegossen, auf welcher sie während des Erkaltes auf eine merkwürdige Weise in

mehrere Stücke zersprang, die zum Theil von selbst weggeschleudert wurden. Ungeachtet des schnellen Erkaltens war die ganze Masse krystallinisch, und an allen Stellen ein elektrischer Leiter. Mit Schwefel geschmolzen entwickelte sie viel schweflichte Säure; mit Schwefel und kohlen-saurem Natron geschmolzen gab sie eine Masse, die bei der Behandlung mit Wasser viel Schwefelblei ungelöst hinterließ. Bleioxyd kann indessen beinahe für einen, wenn auch schlechten, Halbleiter angesehen werden.

Wenn man die verschiedenen Modificationen des Schwefelantimons und der Verbindungen desselben mit dem Antimonoxyd, die schwarzen und die rothen, hinsichtlich ihrer Eigenschaften, namentlich ihrer physikalischen, mit einander vergleicht, so kann die Frage entstehen: ist die Ursache dieser verschiedenen Modificationen ein verschiedener allotropischer Zustand des Antimonmetalls, oder sind es die beiden isomeren Modificationen des Schwefelantimons, welche auch in ihren Verbindungen mit Antimonoxyd ihre Verschiedenheiten nicht nur beibehalten, sondern von denen die amorphe, rothe, die Elektrizität nicht leitende Modification bei weitem leichter und sicherer dargestellt werden kann, wenn das Schwefelantimon mit Antimonoxyd verbunden ist.

Ich habe einige aber vergebliche Versuche angestellt, um eine allotropische Modification des Antimons hervorzu-bringen. Durch schnelles Abkühlen des geschmolzenen Metalles gelang es nicht, dasselbe von veränderten Eigenschaften zu erhalten.

Wenn es indessen einen allotropischen Zustand des Antimons geben sollte, so ist noch sehr fraglich, ob das Metall in demselben ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die amorphen rothen Modificationen des Schwefelantimons und des Vitrum Antimonii. Denn es giebt Verbindungen von Schwefelantimon mit Antimonoxyd, welche wie das in der Natur vorkommende Rothspiesglanzerz, auch im krystallisirten Zustande von rother Farbe sind. Auch die von mir dargestellten Verbindungen von Schwefelantimon mit
viel

viel Antimonoxyd sind im krystallinischen Zustande von grauschwarzer Farbe, geben aber auf unglasirtem Porcellan einen Strich, der nicht rein schwarz ist, sondern einen Stich ins Röthliche hat.

Ein Umstand verdient noch hierbei eine gewisse Beachtung. Ich habe gezeigt, daß die verschiedenen Arten des Vitrum Antimonii krystallinisch erhalten werden können, wenn man sie nach dem Schmelzen langsam abkühlt, selbst auch die, welche viel Oxyd enthalten. In einer krystallinischen Substanz, auch wenn sie von der Art ist, daß sie ihrer Krystallgestalt nach nicht deutlich erkannt werden kann, muß man entweder eine chemische Zusammensetzung nach bestimmten Verhältnissen annehmen, oder es kann in ihr ein oder der andere Bestandtheil durch einen andern (isomorphen) nach bestimmten oder unbestimmten Verhältnissen ersetzt seyn. Da nun im Vitrum Antimonii Schwefelantimon und Antimonoxyd sich in allen Verhältnissen verbinden können, so muß man entweder annehmen, daß in den krystallinischen Modificationen Antimonoxyd das Schwefelantimon, oder Sauerstoff den Schwefel in allen möglichen Verhältnissen ersetzen könne, oder man muß bestimmte krystallische Verbindungen von Oxyd und Schwefelantimon annehmen, die in den krystallinischen Arten des Vitrum Antimonii neben einander krystallinisch sich abge-
scheiden haben.

Früher hat man bisweilen die Meinung geäußert, daß das Rothspiesglanzerz dieselbe Form wie das Grauspiesglanzerz habe. Indessen nach den Untersuchungen von Mohs und Kenngott ¹⁾ ist das Rothspiesglanzerz zwei- und eingliedrig, während das Grauspiesglanzerz zwei- und zweigliedrig ist. Es ist daher wohl die letztere der beiden angeführten Hypothesen die wahrscheinlichere.

1) Dessen mineralogische Untersuchungen, I. Heft, S. 1.