Synthese einiger Erzminerale und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisierenlassen derselben in geschmolzenen Metallen.

Von

FRIEDRICH ROESSLER.

Mit 34 Figuren im Text.

Bei der künstlichen Darstellung von Mineralien auf trockenem Wege hat man häufig mit Erfolg einen Schmelzfluß angewendet, welcher, ohne Einfluß auf die chemische Zusammensetzung des Minerals, dasselbe bei höherer Temperatur gelöst enthält und beim langsamen Erkalten ihm Gelegenheit bietet, sich in Krystallen abzuscheiden.¹

So hat ROSE mittels des Phosphorsalzes SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 in krystallisierten Tridymit, resp. Anatas und Hämatit übergeführt.² EBELMEN hat Borsäure und Borax in mehreren Fällen als Schmelzmittel zu Krystallisationszwecken benutzt.³

BOURGEOIS wendet ein Gemenge gleicher Teile von Chlornatrium und Chlorkalium als Schmelzfluß an, um Karbonate, wie Calcit, Witherit, Strontianit, darin krystallisieren zu lassen.⁴

MARGOTTET endlich hat den Schwefel als Schmelzfluß zur Darstellung krystallisierten Schwefelsilbers und Rotguldigerzes benutzt.⁵ Bekannt ist die Darstellung krystallisierten Siliciums durch Auflösen desselben in Zink, des krystallisierten Bors durch Auflösen in Aluminium, sowie die Abscheidung des im geschmolzenen Eisen gelösten Kohlenstoffes als Graphit. Hierher gehört auch die von MOISSAN ausgeführte Darstellung des Diamants durch Auskrystallisieren des Kohlenstoffes aus Eisen unter hohem Druck.⁶

Außer den zuletzt genannten Fällen sind Metalle noch sehr selten als „agent minéralisateur“, wie französische Forscher derartige Substanzen nannten,⁷ benutzt worden.

¹ DOELTER, *Chem. Miner.* S. 120.

² Ebendasselbst.

³ MEUNIER, *Les méthodes de synthèse en minéralogie*, S. 142.

⁴ Ebendasselbst S. 136. ⁵ Ebendasselbst S. 151.

⁶ *Compt. rend.* 116, 218.

⁷ MEUNIER, *Les méthodes de synthèse en minéralogie*, S. 134.

Im folgenden soll nun eine Reihe von Versuchen beschrieben werden, welche den Zweck verfolgen, Verbindungen verschiedener Schwermetalle, und zwar zunächst Sulfide und Selenide, dadurch krystallisiert zu erhalten, daß man sie im Überschufs des betreffenden Metalles löst und beim Erkalten der geschmolzenen Masse sich wieder abscheiden läßt.

Die erste Anregung zu diesen Untersuchungen gaben folgende Beobachtungen und Vorversuche, welche ich im Laboratorium der Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. zu machen Gelegenheit hatte. Man hat dort mehrfach gefunden, daß als unrein beanstandetes Scheidesilber, sowie einige Sorten Hüttensilber geringe Mengen Schwefel oder Selen enthalten, welche seine technische Brauchbarkeit beeinträchtigen, indem sie es leicht brüchig machen. Auch äußerlich sind solche schwefelhaltige Barren daran zu erkennen, daß ihre Oberfläche nicht spiegelglatt ist, wie die des reinen Silbers, sondern krystallinische, reliefartig hervortretende Zeichnungen zeigt. Löst man solches Silber in heißer, konz. Salpetersäure, so läßt sich Schwefel und Selen in der Lösung als Schwefelsäure, resp. selenige Säure, nachweisen. So fand man in Mansfelder Silber 0.016% S und 0.0003% Se, in Silber von Pertusola in Oberitalien 0.0095% Se, in unreinem Scheidesilber, gewonnen aus Mansfelder Anodenschlämmen, 0.195% Se. Löst man aber solches Silber in kalter, verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.), so hinterbleibt nicht etwa gelber Schwefel und rotes Selen, sondern ein körniger, metallisch glänzender, schwarzer Rückstand von Schwefelsilber, resp. Selensilber. Derselbe macht den Eindruck eines Krystallpulvers, zeigt aber unter dem Mikroskop keine erkennbaren Krystallformen. In der abfiltrierten Lösung läßt sich kein Schwefel oder Selen nachweisen. Auch bei der elektrolytischen Auflösung schwefelhaltigen Silbers hinterbleibt derselbe Rückstand bei Benutzung einer schwach salpetersauren Lauge, welche ebenfalls frei von Schwefelsäure bleibt.

Zur Bestätigung dieser Beobachtungen wurden folgende synthetische Versuche gemacht. 50 g feiner Silberkryställchen wurden mit 0.5 g Schwefel gemischt, im Tiegel zusammengeschmolzen und in Wasser ausgegossen. 20 g wurden in heißer Salpetersäure gelöst, der Schwefelgehalt als BaSO_4 bestimmt, und daraus der Gehalt an Schwefelsilber berechnet. In einer zweiten Menge von 20 g, die, um schneller gelöst zu werden, platt gewalzt waren, wurde das Schwefelsilber direkt als der Rückstand bestimmt, der beim Auflösen in verdünnter, kalter, Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) blieb. In

20 g fanden sich 1.3110 g $\text{BaSO}_4 = 0.97\%$ S. Daraus berechnet sich der Schwefelsilbergehalt auf 7.50% . Gefunden wurden 7.18% , nämlich 0.6690 g Rückstand in 20 g.

Dafs die hier angegebenen Werte für die wirklich gefundene und die aus dem Schwefelgehalt berechnete Menge Schwefelsilber nicht genauer übereinstimmen, hat seinen Grund mit darin, dafs, wie sich bei späteren Versuchen zeigte, das Schwefelsilber nicht in der ganzen Masse gleichmäfsig verteilt ist.

Ein analoger Versuch wurde mit 25 g Silber und 0.3 g Selen angestellt. Der Selengehalt des Silbers läfst sich in diesem Falle sehr bequem als selenigsaures Silber bestimmen, da dieses in Wasser so gut wie unlöslich ist. Man dampft zu diesem Zwecke die salpetersaure Lösung zur Trockne, nimmt mit kaltem Wasser auf und wägt den filtrierten Rückstand auf einem gewogenen und bei 100° getrockneten Filter.

Es fanden sich in 8.69 g, die in heifser Salpetersäure gelöst wurden, 0.3945 g $\text{Ag}_2\text{SeO}_3 = 1.03\%$ Se. Daraus berechnet sich der Gehalt an Selensilber auf 3.88% . Gefunden wurden 4.06% , nämlich in 9.48 g 0.3845 g Rückstand beim Auflösen in kalter, verdünnter Salpetersäure.

In beiden Fällen liefs sich beim Auflösen in kalter verdünnter Säure in derselben kein Schwefel oder Selen nachweisen. Die Versuche zeigen also, dafs aller im Silber enthaltene Schwefel, ebenso wie das Selen, sich beim Erkalten in der Masse des Silbers als Schwefelsilber, resp. Selensilber, abscheidet.

Es schien nun naheliegend, die hier beobachtete Abscheidung eines Schwefelmetalles in der Masse des geschmolzenen Metalles zur Synthese von krystallisierten Schwefel- resp. Selenverbindungen zu benutzen. Um zunächst die Vorgänge bei der Lösung und Abscheidung der Verbindung im geschmolzenen Metall klar zu legen, und die Frage zu studieren, wieweit dabei überhaupt die Bildung von Krystallen möglich ist, wurde eine Anzahl Schmelzungen von Silber mit wechselnden Mengen von Schwefel und Selen gemacht.

Die im folgenden zu beschreibenden Schmelzversuche wurden fast alle in dem RÖSSLERSchen Gasöfchen angestellt. Das Prinzip desselben ist, wie bekannt, einmal die erzeugte Wärme möglichst an dem Punkt, an welchem sie gebraucht wird, d. h. um den Schmelztiegel, zu konzentrieren und möglichst wenig Wärme nach aufsen dringen zu lassen, zweitens die zum Verbrennen des Leuchtgases nötige Luft durch die abziehenden Verbrennungsgase vor-

zuwärmen. Bei einiger Übung kann man leicht durch Änderung der Luft- und Gaszufuhr die Temperatur in dem Ofen regulieren. Man kann in demselben in ca. 15 Minuten Goldschmelzhitze (ca. 1050°) erzielen und bei längerem Brennen eine Legierung von 85 % Au und 15 % Pt schmelzen (ca. 1200°). Wendet man gepresste Luft an, so kann man leicht die Schmelztemperatur des Palladiums (ca. 1400°) erreichen. Die erzeugten Temperaturen können durch das Schmelzen von Legierungen von bekanntem Schmelzpunkt kontrolliert und dazu Legierungen von Gold und Platin nach der bekannten Skala von PRINSEP verwendet werden. Ist der Ofen einmal heiß, so hält er die Hitze lange fest, ein Umstand, der sehr wesentlich ist, wenn es sich darum handelt, geschmolzene Metalle langsam erkalten zu lassen.

Bei einigen Schmelzversuchen wurde auch mit Vorteil ein Muffelofen angewendet, wie er zum Abtreiben der Gold- und Silberproben benutzt wird. Da die Temperatur in dem vorderen Teil der Muffel keine Silberschmelzhitze erreicht, am hinteren Ende derselben aber Goldschmelzhitze übersteigt, so bietet dieser Ofen den Vorteil, zu gleicher Zeit über eine Reihe verschiedener Hitzegrade verfügen zu können. Auch gestattet derselbe leichter, die Vorgänge beim Schmelzen zu beobachten. Zur Erzielung sehr hoher Temperaturen wurde ein Koksofen mit Gebläse nach DEVILLE benutzt. Schmelzungen mit größeren Mengen Metall wurden in gewöhnlichen Silberschmelzöfen mit Koksfeuer ausgeführt.

Schwefel- und Selenverbindungen.

Schwefelsilber und Selensilber im Silber.

Es wurden in dem oben beschriebenen Gasofen je 20 g Feinsilber in einem kleinen Tiegel von feuerfestem Thon unter Borax eingeschmolzen und in dasselbe wechselnde Mengen von Schwefelsilber (2—30%) eingetragen. Das Schwefelsilber war teils auf nassem Wege, teils durch Zusammenschmelzen von elektrolytisch ausgefallenen Silberkryställchen mit überschüssigem Schwefel unter Borax erhalten. Es sank in dem Borax sofort unter, so daß ein Verbrennen von Schwefel ziemlich ausgeschlossen war. Der Tiegel wurde eine halbe Stunde in heller Rotglut gehalten und während etwa zwei Stunden im Ofen langsam erkalten lassen. Der so erhaltene König wurde durchsägt. Mit zunehmendem Schwefelsilbergehalt wurde der Bruch rauher und die Farbe desselben, wie die der Schnittfläche, dunkler.

Betrug die eingetragene Menge des Schwefelsilbers mehr als etwa 20%, so erschien der Durchschnitt nicht mehr homogen, sondern es zeigten sich in demselben mehrere dunkle Flecke und obenauf eine dunkle Schicht. Beim Auflösen der Könige in verdünnter, kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) hinterblieben regelmässig glänzende, schwarze Körperchen, die jedoch niemals krystallisiert waren, sondern unter dem Mikroskop unregelmässige, abgerundete, erstarrten Tropfen ähnliche Formen zeigten (Fig. 1).

Fig. 1.

Fig. 2.

Obwohl also die Darstellung von Krystallen auf diese Weise nicht zu gelingen schien, wurden einige grössere Schmelzungen gemacht, um zunächst zu versuchen, Einblick in die Vorgänge beim Erstarren der Metalllösung zu gewinnen. Eine Lösung von Schwefelsilber in Silber erwies sich aus folgenden Gründen zu solchen Versuchen als sehr geeignet. Erstens lassen sich wegen des Farbenunterschiedes zwischen dem weissen Silber und dem schwarzen Schwefelsilber die Erscheinungen auf der Schnittfläche gut beobachten. Ferner wird Silber von kalter, verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) leicht gelöst, während Schwefelsilber nicht angegriffen wird. Drittens liegt der Schmelzpunkt des Silbers (ca. 950°) ziemlich entfernt von dem des Schwefelsilbers (ca. 850°).

Es wurden nun folgende drei Schmelzungen gemacht.

Schmelzung I. 400 g elektrolytisch ausgefällte Feinsilberkryställchen wurden mit 1 g Schwefel (entsprechend ca. 2% Schwefelsilber) innig gemischt, unter Borax eingeschmolzen und langsam erkalten lassen.

Schmelzung II. 300 g Silber mit 20 g Schwefel (entsprechend ca. 50% Schwefelsilber) wurden ebenso eingeschmolzen und langsam erkalten lassen.

Schmelzung III. 300 g Silber mit 20 g Schwefel (entsprechend ca. 50% Schwefelsilber) wurden durch Ausgießen in eine kalte eiserne Form rasch erkalten lassen.

Die erhaltenen Könige wurden durchschnitten, die Schnittflächen poliert und mit konz. Salpetersäure angeätzt. Sie boten folgende charakteristische Erscheinungen.

König I, ca. 2% Schwefelsilber enthaltend; zeigte auf seiner Oberfläche die krystallinischen Zeichnungen, wie sie an unreinem Silber beobachtet werden, in hervorragendem Maße (Fig. 2). Die Schnittfläche erschien dem unbewaffneten Auge homogen und silberweiss. Mit dem Mikroskop liessen sich aber zu unregelmässigen Linien angeordnete dunkle Punkte erkennen, die zwischen rein weissen Flächen ein feines Netzwerk bildeten (Fig. 3).

König II, ca 50% Schwefelsilber enthaltend, zeigte zwei scharf abgegrenzte Teile, oben eine schwarze Schicht, etwa ein Drittel der ganzen Masse, und darunter eine helle Schicht, in welcher mehrere schwarze Einschliefungen von unregelmässiger Gestalt safsen (Fig. 4). Unter dem Mikroskop zeigte sich, dafs der ganze helle Teil des Königs mit schwarzen Körperchen durchsetzt war, die aber weder eine bestimmte Gestalt, noch eine bestimmte Anordnung erkennen liessen. Ebenso safsen in der oberen dunklen Schicht einige

Fig. 3.

Fig. 4.

weisse kleine Körperchen, von welchen jedoch einige unter dem Mikroskop eine federartige Anordnung ohne scharfe Formen zeigten (Fig. 5 und 6). Die grösseren Einschlüsse, mit verdünnter Salpetersäure herausgelöst, besaßen keine Krystallformen, doch liessen sich an einem derselben mit der Lupe krystallinische Zeichnungen beobachten, die sich wie ein Abdruck der Krystallbildungen darstellten, die langsam erstarrtes Silber auf seiner Oberfläche zeigt.

Ein scheinbar homogenes, aus der Mitte des Königs ausgeschnittenes Stück wurde in verdünnter kalter Salpetersäure gelöst. In der Lösung liess sich kein Schwefel nachweisen. Es hinterliessen dabei 2.6880 g 0.4560 g = 17.00% schwarzen Rückstand, der wieder

die obenerwähnten Formen, aber keine Krystalle zeigte. Derselbe bestand aus reinem Schwefelsilber. 0.8943 g Substanz ergaben 1.0282 g AgCl und 0.8138 g BaSO₄.

Gefunden:	Berechnet:
87.11% Ag	87.06% Ag
12.52 „ S	12.94 „ S
<hr/> 99.63%	<hr/> 100.00%

Ebenso ergab sich die obere dunkle Schicht, sowie auch die größeren Einschlüsse als Schwefelsilber. 1.4605 g der oberen Schicht ergaben 1.6930 g AgCl = 87.25% Ag. 0.1527 g der Einschlüsse ergaben 0,1745 g AgCl = 86.00% Ag.

Der rasch erkaltete König III mit ca. 50% Schwefelsilber zeigte ebenfalls zwei getrennte Schichten. Jedoch fehlten hier völlig die größeren Einschlüsse in der hellen Schicht. Unter dem Mikroskop erwies sich aber der ganze helle Teil mit kleinen, unregelmäßig verteilten schwarzen Körperchen durchsetzt, welche für das unbe-

Fig. 5.

Fig. 6.

waffnete Auge eine gleichmäßige Graufärbung hervorriefen. Ein homogen aussehendes Stück aus der Mitte des Königs wurde in kalter verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) gelöst. In der Lösung liefs sich kein Schwefel nachweisen. Dabei hinterliessen 1.8885 g Material 0.3485 g = 18.46% Rückstand. Derselbe bildete ein schwarzes, glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop wieder die schon beschriebenen abgerundeten Formen zeigte, nur dafs die einzelnen Körperchen kleiner waren als bei König II. Sie erwiesen sich ebenfalls als Ag₂S. 0.5525 g Substanz ergaben 0.6356 g AgCl und 0.5060 g BaSO₄.

Gefunden:	Berechnet:
87.12 % Ag	87.06 % Ag
12.56 „ S	12.94 „ S
99.68 %	100.00 %

Die hier gemachten Beobachtungen kann man sich an der Hand der Theorien über Gefrieren von Lösungen, insbesondere über Erstarren von Legierungen, wie sie in OSTWALDS Lehrbuch¹ entwickelt sind, folgendermaßen erklären. Das geschmolzene Silber vermag je nach seiner Temperatur eine gewisse Menge Schwefelsilber zu lösen, und zwar in der Nähe seines Schmelzpunktes 18—19%. Ein Überschufs von Schwefelsilber setzt sich oben auf und vermag seinerseits auch wieder etwas Silber zu lösen, wie die Abscheidung von weissen Silberteilchen in der Schwefelsilberschicht zeigt. Man hat dann einen der Lösung zweier nicht vollkommen mischbarer Flüssigkeiten, etwa wie Äther und Wasser, analogen Fall. Wäre keine wirkliche Lösung, sondern nur ein mechanisches Gemenge vorhanden, so wäre nicht einzusehen, warum nur ein Teil des spezifisch leichteren Schwefelsilbers sich oben aufsetzt. Zudem spricht für die Annahme einer Lösung die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Silbers durch einen Gehalt an Schwefelsilber. Es wurde nämlich durch Schmelzversuche im Muffelofen konstatiert, daß Silber mit 15% Schwefelsilber später wie Feinsilber und ungefähr gleichzeitig mit einer Legierung von 950 Ag + 50 Cu, d. h. etwa bei 900°, erstarrt, während der Schmelzpunkt des Feinsilbers ca. 950°, der des Schwefelsilbers ca. 850° ist.

Beim langsamen Erkalten der Masse wird sich diese Lösungsfähigkeit des Silbers verringern und sich Schwefelsilber abscheiden, welches sich zuerst noch mit der oberen Schicht vereinigt. Es wird dann der Punkt kommen, wo sich in der geschmolzenen Masse Silberkrystalle zu bilden beginnen, d. h. das Silber wird gefrieren und das in demselben gelöste Schwefelsilber ausfrieren. Die zwischen den Silberkrystallen befindliche Lösung von Schwefelsilber in Silber bleibt stets gesättigt. Das aus ihr ausfrierende Schwefelsilber wird zunächst zusammentreten können und nach oben zu dringen suchen, zum Teil aber durch die festen Silberkrystalle daran gehindert und von ihnen eingeschlossen werden, welcher Vorgang zur Bildung der beobachteten größeren Einschlüsse führt. Bei weiterem Sinken der Temperatur wird dann der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung er-

¹ OSTWALD, *Lehrbuch der allgem. Chemie*. (2. Aufl.) 1, 1018 ff.

reicht werden und diese dann die letzten Reste des gelösten Schwefelsilbers freigeben.

Tritt die Erkaltung sehr rasch ein, so wird sich das gelöste Schwefelsilber in sehr kurzer Zeit völlig ausscheiden. Es wird aber zwischen den schon erstarrten Silberkrystallen nicht mehr nach oben dringen oder zu größeren Partien zusammenzutreten können, sondern ebenfalls sofort erstarren und so in kleinen Partikelchen in der ganzen Masse gleichmäßig verteilt bleiben. Daher wird die Menge des aus dem rasch erkalteten König III ausgelösten Rückstandes ziemlich genau angeben, wie viel Schwefelsilber in dem Silber ungefähr bei seinem Erstarrungspunkt gelöst war. Hier waren es 18.46 %.

Bei einem Schwefelsilbergehalt von nur 2 %, wie bei König I, wird schon sehr viel Silber in Krystallen erstarrt sein, bevor bei langsamem Fallen der Temperatur die zwischen denselben bleibende Lösung gesättigt ist. Eine solche wird schliesslich nur die Fugen zwischen den Silberkrystallen ausfüllen, und bei dem völligen Erstarren werden sich auch die Schwefelsilberteilchen in diesen Fugen ausscheiden, wie die Schnittfläche des Königs I es deutlich zeigt.

Läge nun der Schmelzpunkt des Schwefelsilbers höher wie der des Silbers, so müßten sich bei dieser langsamen Abscheidung Krystalle von Schwefelsilber bilden können, indem in der noch flüssigen Grundmasse sich jedes ausgeschiedene Teilchen regelmässig an das vorhergehende anlagert. Dieser Vorgang scheint bei der Abscheidung des im Schwefelsilber gelösten Silbers eingetreten zu sein. Wenigstens deutet die regelmässige Anordnung einzelner dieser Silberteilchen darauf hin. Leider lassen dieselben sich nicht isolieren.

Das Schwefelsilber aber ist bei seinem tieferliegenden Schmelzpunkt, während es ausgeschieden wird, noch flüssig. So lange nun die flüssigen Schwefelsilberteilchen von der ebenfalls noch flüssigen Mutterlauge, dem Silber, umgeben sind, werden sie naturgemäss Tropfenform annehmen und diese auch beim Erstarren der sie umgebenden Substanz beibehalten. Allerdings können sie dann durch Einwirkung der bereits erstarrten Silberkrystalle Abdrücke derselben annehmen, wie sie ja auch gefunden wurden. Krystalle aber wird das Schwefelsilber in diesem Falle nicht bilden können.

Das Selensilber verhält sich dem Schwefelsilber ganz analog. Eine Schmelzung von Silber mit 50 % Selensilber ergab nach dem langsamen Erkalten einen König, welcher ebenfalls eine obere dunkle Schicht und die größeren Einschlüsse zeigte, und mit der Lupe

auch die kleinen schwarzen Punkte auf der Schnittfläche erkennen liefs. Ein homogen erscheinendes Stück desselben Teiles wurde in verdünnter kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) gelöst. 3.6890 g hinterliessen 0.8755 g = 23.7% Rückstand von demselben Aussehen, wie das ausgelöste Schwefelsilber. Der Rückstand erwies sich als Selensilber. 1.1272 g ergaben 1.0950 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
73.12% Ag	73.22% Ag.

Es wurde hier versucht, den Selengehalt des Selensilbers direkt zu bestimmen. Zu dem Ende wurde das Selensilber in Salpetersäure gelöst und zuerst das Silber ausgefällt. Da, bei dem Verdünnen der Lösung sich selenigsaures Silber ausscheiden würde, so wurde zu der noch konz. Lösung Salzsäure zugegeben, dann erst verdünnt und längere Zeit aufgekocht und so ein selenfreier Chlorsilberniederschlag erhalten. Das Filtrat wurde zur Entfernung der Salpetersäure zweimal mit Kochsalz und etwas Salzsäure zur Trockne gedampft, dann mit Wasser aufgenommen, etwas Salzsäure zugesetzt, das Selen in der Hitze durch schweflige Säure gefällt und längere Zeit aufgekocht. Das Filtrat wurde nochmals zur Trockne gedampft und eine kleine Menge Selen aus ihm noch gefällt. Das Selen wurde schliesslich auf einem gewogenen Filter bei 105° getrocknet und gewogen. Obwohl genau nach Vorschrift gearbeitet wurde, fand sich stets zu wenig Selen. Vier Bestimmungen ergaben:

22.55% Se
24.29 „ „
23.45 „ „
24.77 „ „

im Mittel 23.82% statt 26.78%.

Um die Richtigkeit der Methode zu prüfen, wurden 0.5164 g Selen mit Königswasser oxydiert und genau nach Vorschrift behandelt. Es wurden ausgewogen 0.5005 g Se = 90.77% der Einwage. Mit diesen Erfahrungen stimmt überein, was RATHKE in seiner Abhandlung über Selen¹ über die Bestimmung desselben und die Ungenauigkeit dieser Methode sagt.

Bei den bis jetzt beschriebenen Versuchen ist also die ursprüngliche Absicht, Krystalle von Schwefelsilber und Selensilber im geschmolzenen Silber zu erhalten, nicht erreicht worden. Sie haben

¹ Zeitschr. anal. Chem. (1870), 9, 484.

aber gezeigt, daß sich im geschmolzenen Metall Verbindungen von der chemischen Zusammensetzung natürlicher Mineralien, denselben auch in ihren physikalischen Eigenschaften gleichend, abscheiden können. Sie haben gezeigt, warum in dem gegebenen Fall das Schwefelsilber keine Krystalle bilden konnte, und haben überhaupt die Vorgänge bei der Lösung dieser Verbindungen und ihrer Abscheidung beim Erstarren des Metalls klargelegt. Sie bildeten so die Grundlage für die folgenden Versuche, bei welchen es gelang, eine Reihe von Verbindungen dadurch in hübschen Krystallen zu erhalten, daß man sie in einer leichter schmelzbaren Muttermasse auskrystallisieren liefs. Diese Verbindungen entsprechen teils direkt den natürlichen Vorkommen, wie das Schwefelblei, teils füllen sie Lücken in der Reihe der natürlichen Mineralien aus, wie das in die Gruppe des Pyrits gehörige Arsenplatin und Antimonplatin.

Schwefelblei und Selenblei im Blei.

Wie oben ausgeführt, war zu erwarten, daß das schwerer als Blei schmelzbare Schwefelblei, falls es von Blei gelöst wurde, in demselben beim langsamen Erkalten auskrystallisieren würde.

Es wurde Blei in Form von Bleikörnern mit so viel Schwefel, als einem Gehalt von 10% Schwefelblei entsprach, gemengt und unter Borax zusammengeschmolzen. Nach dem langsamen Erkalten erfolgte ein König, welcher im Innern eine Druse mit hübschen Würfelchen enthielt. Beim Auflösen in verdünnter kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) zeigten sich im oberen Teile des Königs hübsche kleine, treppenförmig aneinandergereihte Würfel.

Ein Bleikönig mit einem 10% Selenblei entsprechenden Selengehalt hinterliefs ebenfalls beim Behandeln mit verdünnter kalter Salpetersäure hübsche Würfel im oberen Teile des Königs.

Als jedoch versucht wurde, eine größere Menge der Kryställchen für die Analyse auszulösen, trat der Übelstand ein, daß dieselben bei längerer Einwirkung auch der verdünnten Säure sich zu zersetzen begannen. Besonders rasch wurden die selenhaltigen Kryställchen angegriffen, wie sich denn in noch mehreren Fällen zeigte, daß die Selenverbindungen der untersuchten Metalle gegen Säuren viel weniger widerstandsfähig sind, als die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Es wurde nun hier mit gutem Erfolg die Auslösung der Kryställchen aus der Muttermasse mittels Elektrolyse angewendet. In

besonderen flachen Tiegeln (Fig. 7) wurden 50 g Blei mit 1 g Schwefel, resp. 1 g Selen, gut gemischt, unter Borax zusammengesmolzen und langsam erkalten lassen. Es erfolgten flache, scheibenförmige Könige, die sich ihrer größeren Oberfläche wegen als Anoden besser verwenden ließen, wie die in gewöhnlichen konischen Tiegeln erhaltenen. An diese Könige wurde ein starker Kupferdraht angelötet und dieser durch eine Klemmschraube an einem über die Wanne gelegten starken Draht befestigt (Fig. 8). Zur Vergrößerung der Anodenoberfläche wurden gleichzeitig vier Könige auf diese Weise neben einander in eine rechteckige Glaswanne eingehängt. Die einzelnen Anoden hingen in Thonzellen, um ein Herüberwachsen des an

Fig. 7.

Fig. 8.

der Kathode ausgeschiedenen Bleies zu verhindern und um die herabfallenden ausgelösten Kryställchen auffangen zu können. Als Kathode diente ein Stück Bleiblech. Der Abstand der Elektroden betrug etwa 8 cm. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 50 g Bleiacetat und 50 g Natriumacetat in 600 ccm Wasser und 10 ccm freier Essigsäure. Als Stromquelle dienten zwei Akkumulatoren von bis zu 4 Volt Spannung. Die Stromdichte wurde ziemlich niedrig gehalten, etwa 0.2—0.3 Amp. auf die Anodenfläche von ca. 10 qcm. Es zeigte sich während der Elektrolyse keine Abscheidung von Bleisuperoxyd an der Anode und lösten sich die Kryställchen sehr glatt aus, ohne angegriffen zu werden. Es trat nur ein Übelstand auf, nämlich der, daß sich zwischen den abgefallenen Kryställchen

kleine Bleibäumchen ausschieden, die sich nur schwer aus der Masse der Kryställchen auslesen ließen. Es schienen hier die am Boden liegenden Schwefelbleikörperchen der Anode gegenüber als Kathode zu wirken und jene Abscheidungen von Blei zu veranlassen.

Die Schwefelbleikryställchen waren hübsch ausgebildete Würfelchen, teils einzeln oder in unregelmäßigen Gruppen in der Bleimasse sitzend, teils treppenförmig oder zu Nadeln aneinander gereiht (Fig. 9).

Fig. 9.

Fig. 10.

Die Analyse ergab die Formel PbS . Sie wurde ausgeführt, indem das feingepulverte Material in einem gewogenen Tiegel mit rauchender Salpetersäure direkt zu Bleisulfat oxydiert und als solches gewogen wurde. 0.2650 g ergaben 0.3255 g PbSO_4 .

Gefunden:	Berechnet:
86.32% Pb	86.58% Pb.

Die Selenbleikrystalle waren besonders hübsch ausgebildet. Sie zeigten ebenfalls aneinandergereihte Würfel, sowie Gruppen von Würfeln mit vertieften Zeichnungen auf den Flächen, wie die künstlichen Bleiglanzkrystalle zeigen, welche sich manchmal beim Hochofenbetrieb als krystallisierter Ofenbruch bilden. Einige hatten über 1 mm Durchmesser. Die Analyse ergab die Formel PbSe . In 0.4105 g fanden sich 0.4375 g PbSO_4 .

Gefunden:	Berechnet:
72.77% Pb	72.28% Pb.

Schon bei diesen Versuchen zeigte es sich, wie schwierig es war, reines Material in genügender Menge für die Analyse zu erhalten, ein Übelstand, der bei den folgenden Versuchen noch zunahm. Denn nur in wenigen Fällen waren die Krystalle groß genug, um sie einzeln auslesen zu können. Meist handelte es sich

um ein Gemenge kleiner, immerhin deutlich erkennbarer Krystalle mit einer größeren oder geringeren Menge von Verunreinigungen. Bei dem Auslösen mit Säure trat sehr leicht der Fall ein, daß auch bei ganz dünner Säure die Kryställchen sich mit der Zeit zersetzten und freier Schwefel oder freies Selen sich dem Krystallpulver beimgelte. Bei der elektrolytischen Auslösung war oft die Abscheidung von Oxydationsprodukten an der Anode kaum zu vermeiden, welche dann mit den Krystallen einen dicken Schlamm bildeten, ein Fall, der stets bei der Elektrolyse des Wismuts eintrat. Auch fielen leicht kleine Metallteilchen von der Anode ab und blieben ungelöst in dem Schlamm. In den meisten Fällen gelang es mechanisch, durch oftmaliges Schlämmen mit Wasser, am besten auf einem großen Uhrglase, die Kryställchen rein zu erhalten. Dabei ging allerdings sehr viel Material verloren und blieb nur wenig für die Analyse. Diese Schwierigkeiten haben jedoch diese Analysen mit denjenigen der meisten natürlichen Mineralien gemein, die ja auch oft durch Einschlüsse und Beimengungen fremder Substanzen verunreinigt sind. Sie haben aber vor diesen den Vorzug, daß nur die zwei, höchstens drei zur Synthese verwendeten Elemente zu bestimmen sind. Es genügt daher in vielen Fällen die Bestimmung des einen Komponenten, um im Verein mit den äußeren Kennzeichen der künstlichen Krystalle dieselben zu identifizieren. Von dieser Erleichterung wurde besonders bei den selenhaltigen Krystallen Gebrauch gemacht, da die Bestimmung von Selen neben Metallen in derselben Menge Material oft kaum auszuführen ist. Will man das Selen aus der metallhaltigen Lösung mit schwefliger Säure fällen, so reißt dasselbe stets etwas Metall aus der Lösung mit nieder, abgesehen von der früher erwähnten Ungenauigkeit der Bestimmung. Andererseits aber sind die aus einer selenhaltigen Lösung auf irgend eine Art erhaltenen Niederschläge der Metalle sehr oft selenhaltig. Daher wurde in den Fällen, wo sich das Selen aus der Differenz berechnen liefs, auf eine andere Bestimmung desselben verzichtet.

Schwefelwismut und Selenwismut im Wismut.

Bei dem Versuch, Wismut mit Schwefel unter Borax zusammen zu schmelzen, wurde eine dunkle Schlacke erhalten. Es scheint sich hier eine schwefelnatriumhaltige Schlacke gebildet zu haben, welche das Schwefelwismut zu lösen im stande ist, eine Erscheinung, wie sie späterhin ganz ähnlich beim Zusammenschmelzen von Platin und Schwefel unter Borax beobachtet wurde. Wismut und Schwefel

lassen sich aber sehr wohl in einem bedeckten Tiegelchen zusammenschmelzen, ohne Schwefel zu verlieren. Bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Wismuts kann man sogar einfach über einem gewöhnlichen Brenner Wismut in einem Tiegelchen oder Thonschälchen einschmelzen und vorher vorbereitetes Schwefelwismut eintragen. Um bei solchen Schmelzungen bei Benutzung des Gasöfchens dem Verbrennen von Schwefel oder Selén nach Möglichkeit vorzubeugen, kann man sich leicht in demselben eine reduzierende Atmosphäre herstellen, indem man den Brenner unter dem Schornstein des Ofens entfernt und die Luftzuführungsöffnung an dem Heizbrenner verkleinert.

Fig. 11.

Fig. 12.

Ein Wismutkönig mit 10% Schwefelwismut war nach dem Erkalten vollständig mit kleinen Nadelchen durchsetzt, welche sich durch Auslösen mit verdünnter kalter Salpetersäure gut isolieren ließen. Schwefelwismut und Wismut ließen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen, ohne daß sich eine besondere Schicht von Schwefelwismut abschied. Vielmehr durchsetzten bei etwa 50% Schwefelwismut lange Nadeln den ganzen König und bildeten nach dem Behandeln mit verdünnter kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) ein zusammenhängendes Skelett (Fig. 11). Die einzelnen Nadeln hatten das Aussehen des natürlichen Wismutglanzes und waren zu büschelförmigen Aggregaten zusammengewachsen. Es waren auf den Seitenflächen geriefte Säulen, welche aber weder deutliche Endflächen noch glatte Prismenflächen erkennen ließen (Fig. 12).

Die Analyse ergab in 0.6080 g 0.5518 g Bi_2O_3 , entsprechend der Formel Bi_2S_3 .

Gefunden:
81.36% Bi

Berechnet:
81.28% Bi.

Um Selenwismutkryställchen zu erhalten, wurden 10 g Wismut mit 0.5 g Selen im bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen. Der erhaltene König war außen mit einer Kruste Selenmetall überzogen, welche beim Auflösen in kalter verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) zurückblieb. An der Innenseite dieser Kruste saßen unregelmäßig durcheinander gewachsene Krystallblättchen von dem Aussehen sechsseitiger rhomboëdrischer Tafeln (Fig. 13). Im Innern des Königs saßen neben solchen Blättchen mehr oder weniger verzerrte reguläre Oktaëder (Fig. 14). Dies führte dazu, auch jene Blättchen als verschobene Oktaëder aufzufassen, wie nachstehende Zeichnung verdeutlichen soll (Fig. 15). Jedenfalls stimmt die Krystallform nicht mit der des natürlichen Selenwismuts, welches dem Schwefelwismut isomorph ist, überein.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Da die Kryställchen sich in verdünnter kalter Salpetersäure rasch unter Abscheidung von rotem Selen zersetzten, so wurde auch hier die elektrolytische Auslösung versucht. Dieselbe war aber bei Wismut mit Schwierigkeiten verknüpft, da die Ausscheidung basischer Salze und die Abscheidung dicker weißer Krusten an der Anode in den meisten Fällen die Auslösung der Kryställchen störte. Eine Lösung von salpetersaurem Wismut in Essigsäure mit der äquivalenten Menge essigsaurem Natron versetzt, erwies sich als der zweckmäßigste Elektrolyt. Sie blieb beim Verdünnen klar. Jedoch liefs sich im Laufe der Zeit auch durch Zusatz von viel Essigsäure die Abscheidung weißer Krusten an der Anode nicht vermeiden. Die größeren Teilchen derselben liefsen sich durch Auslesen und Schlämmen, die schlammigen Teile durch Waschen auf einem Sieb entfernen. Salzsäure löste die weißen Abscheidungen langsam weg,

schien aber auch die Kryställchen anzugreifen. Die übrige Anordnung der Elektrolyse war wie bei dem Blei.

Die Analyse der Kryställchen war ebenfalls mit Schwierigkeiten verknüpft. Fällt man das Wismut durch Verdünnen als BiOCl , so erhält man stets einen selenhaltigen Niederschlag. Ebenso, wenn man das Selen durch Schwefelammonium von dem Wismut zu trennen sucht. Fällt man mit Ammoniumkarbonat, so kann man nur durch längeres Kochen mit einem Überschufs des Fällungsmittels einen selenfreien Niederschlag bekommen. Durch den Überschufs des Fällungsmittels wird aber die Genauigkeit der Wismutbestimmung beeinträchtigt. Es wurde auch versucht, durch längeres Kochen und Abdampfen der Wismut und selenige Säure haltenden Lösung mit Schwefelsäure, die selenige Säure, die leichter siedet wie Schwefelsäure, auszutreiben. Dampft man die Lösung in einem Platintiegel ein, so kann man durch starkes Glühen das schwefelsaure Wismut in Oxyd überführen. Ein Versuch mit Material von bekanntem Wismutgehalt ergab auf diese Weise ein um ein Geringes zu niedriges Resultat.

Eine Analyse von möglichst reinem Material ergab in 0.4563 g 0.4315 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 84.77\%$ Bi. Dieser Wismutgehalt würde der Formel Bi_2Se entsprechen, welche 84.21% Bi verlangt. Eine Probe von elektrolytisch ausgelöstem Material, aus welchem sich die letzten geringen Spuren der weissen Abscheidungen nicht mehr mechanisch entfernen ließen, ergab in 0.3079 g Material 0.2963 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 86.21\%$ Bi. Eine zweite Probe desselben Materials, welche zur Entfernung jener Verunreinigungen mit verdünnter Salzsäure behandelt war, ergab in 0.4567 g 0.4147 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 81.41\%$ Bi.

Beide Resultate liegen in der Nähe von 84.21% und weit ab von 63%, welchen Prozentsatz die Formel Bi_2Se_3 verlangen würde. Jedoch kann man die Formel Bi_2Se nicht für bestimmt erwiesen annehmen. Jedenfalls entspricht die Verbindung weder in ihrer Krystallform noch in ihrer chemischen Zusammensetzung dem natürlichen Selenwismut mit der Formel Bi_2Se_3 .

Schwefelsilberwismut und Selensilber in Wismut.

Da Wismut sich als sehr gutes Krystallisationsmittel erwiesen hatte, wurde versucht, auch Schwefelsilber und Selensilber, welche ja im Silber nicht krystallisieren, in dem leicht schmelzbaren Metall zum Krystallisieren zu bringen, nachdem Versuche, sie in Zink und Aluminium zu lösen, fehlgeschlagen waren.

Es wurden in einem bedeckten Tiegel 20 g Wismut ohne Borax eingeschmolzen und 2 g Schwefelsilber in dasselbe eingetragen. Beim Auflösen des langsam erkalteten Königs in kalter verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) zeigten sich zuerst dunkle Kryställchen, untermischt mit silberweißen, und ließ sich in der Lösung kein Silber nachweisen. Mit der Zeit lösten sich die hellen Kryställchen, welche wohl Silber oder eine Wismutsilberlegierung waren, auf, und hinterblieben nur die dunklen Kryställchen, die beim Trocknen einen stahlblauen Glanz annahmen. Die Elektrolyse hinterließ ein Gemisch von dunklen und hellen Kryställchen. Beide bildeten hübsche Gruppen von aneinander gereihten Oktaëdern (Fig. 16). Die dunklen Kryställchen enthielten Silber, Wismut und Schwefel. Die Analyse wurde ausgeführt, indem das Material in verdünnter Salpetersäure

Fig. 16.

gelöst wurde. Zunächst wurde, ohne stärker zu verdünnen, das Silber als Chlorsilber gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren der meisten Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und das Filter mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, um zu vermeiden, daß BiOCl beim Niederschlag blieb. Dann wurde das Wismut durch Verdünnen gefällt, der Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Bi_2S_3 auf gewogenem und bei 100° getrocknetem Filter gewogen. Zuletzt wurde der Schwefel als schwefelsaures Ba-

rium bestimmt. Die Analyse ergab ziemlich annähernd die Formel AgBiS_2 oder $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3$, nämlich in 0.6335 g Substanz 0.4100 g Bi_2S_3 und 0.2560 g AgCl , in 0.6300 g 0.7383 g BaSO_4 .

Gefunden:	Berechnet:
52.77% Bi	54.74% Bi
30.32 „ Ag	28.42 „ Ag
16.11 „ S	16.84 „ S
99.20%	100.00%

Die Kryställchen entsprechen also dem natürlichen Silberwismutglanz in ihrer chemischen Zusammensetzung, jedoch nicht in ihrer Krystallform, da derselbe rhombisch krystallisiert.

Nun wurden ebenso 2 g Selen Silber in 20 g Wismut in einem bedeckten Tiegel eingeschmolzen. Beim Auflösen des langsam erkalteten Königs in verdünnter kalter Salpetersäure, ebenso wie bei der Elektrolyse in essigsaurer Lösung, hinterblieben dunkle Kryställchen von eigentümlicher federartiger Form, im Gegensatz zu dem vorhergehenden Versuch ohne Beimengung heller Kryställchen. Unter dem Mikroskop stellten sie sich als federartig aneinander gereihete vierseitige Säulen mit pyramidalen Endflächen heraus. Dazwischen zeigten sich aber auch kleine, rundum ausgebildete Kryställchen, welche Rhombendodekaëder zu sein schienen. Denselben Eindruck machten die Säulchen von oben betrachtet. Man kann daher wohl auch diese als in der Richtung einer Hauptaxe in die Länge gezogene Rhombendodekaëder auffassen. Da, wie die Analyse zeigte, hier Kryställchen von Selen Silber vorlagen, stimmt diese Annahme damit überein, daß MARGOTTET auch auf anderem Wege Selen Silber in Rhombendodekaëdern erhielt.¹ Auch findet sich bei dem natürlichen Schwefel Silber die hier beobachtete, säulenförmige Ausbildung und federartige Anordnung.

Die Kryställchen erwiesen sich völlig frei von Wismut und ergaben den der Formel Ag_2Se entsprechenden Silbergehalt, nämlich in 0.5675 g 0.5495 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
73.22% Ag.	72.88% Ag.

Fig. 17.

Sehr auffallend ist das verschiedene Verhalten des Schwefel Silbers und Selen Silbers beim Einschmelzen in Wismut. Denn während bei dem ersteren sich offenbar ein Teil des Silbers gegen Wismut austauscht, so daß eine Doppelverbindung entsteht, wird

¹ *Compt. rend.* 85, 1142.
Z. anorg. Chem. IX.

das Selen Silber unverändert von dem Wismut gelöst und als solches wieder ausgeschieden.

Um auch Kryställchen von der Formel AgBiSe_2 analog dem Silberwismutglanz zu erhalten, wurde zunächst Silber und Wismut mit einem geringen Selenüberschuß entsprechend jener Formel zusammengeschmolzen. Der erhaltene König hatte das berechnete Gewicht. Von demselben wurden 3 g in 30 g Wismut aufgelöst. Beim Auflösen des langsam erkalteten Wismutkönigs mittels Elektrolyse hinterblieb ein einheitlich aussehendes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop zeigten sich hübsche glänzende, dunkelgraue Oktaëderchen, an die Schwefelsilberwismutkrystalle erinnernd. Die Analyse ergab jedoch nicht die diesen entsprechende Zusammensetzung, vielmehr stimmte dieselbe annähernd mit der Formel einer Mischung von $x\text{Bi}_2\text{Se} + y\text{Ag}_2\text{Se}$ überein. Das Verhältnis von $x:y$ ist ziemlich genau 6:1, wofür auch die nebenstehenden Zahlen berechnet sind. Es fanden sich in 0.8110 g Material 0.6960 g Bi_2O_3 und 0.0770 g AgCl .

Gefunden:	Berechnet:
76.91 % Bi	76.50 % Bi
7.14 „ Ag	6.60 „ Ag
15.95 „ Se (Differenz)	16.90 „ Se
100.00 %	100.00 %

Dafs sich auch hier Wismut und Selen in dem Verhältnis 2:1 finden, spricht für die Wahrscheinlichkeit der für die oben beschriebene Selenwismutverbindung angenommenen Formel Bi_2Se .

Kupferverbindungen.

Auch mit Schwefelkupfer und Selenkupfer wurden eine Reihe von Versuchen gemacht, die aber nicht so eingehend verfolgt wurden.

Der im Kupfer enthaltene Schwefel scheidet sich in demselben als Halbschwefelkupfer aus, wie das Schwefelsilber im Silber. So enthält der Anodenschlamm von der elektrolytischen Kupferraffination Halbschwefelkupfer.

Halbschwefelkupfer wurde in Blei aufgelöst und schied sich in demselben beim langsamen Erkalten in Gestalt von hübschen Oktaëderchen aus, die aber auch etwas Blei enthielten. Es wurde hier die Erfahrung bestätigt, dafs, während das natürliche Halbschwefelkupfer, der Kupferglanz, rhombisch krystallisiert, die künstlichen Krystalle desselben regulär sind.¹

¹ TSCHERMAK, *Mineralogie*, S. 353.

Beim Auflösen von Halbselenkupfer in Blei und Behandeln des Bleikönigs mit verdünnter kalter Salpetersäure hinterblieb ein buntes Gemenge verschiedenartiger Krystalle. Unter dem Mikroskop zeigten sich neben rotgelben und stahlblau angelaufenen Oktaëderchen und dunklen federförmigen Kryställchen sonderbare kupferfarbene Gebilde von der Form aneinander gereihter rhombischer Blättchen (Fig. 18).

Es wurde auch versucht, Doppelverbindungen des Kupfers und Wismuts, sowie des Bleies und Wismuts mit Schwefel oder Selen herzustellen. Hierzu wurden zuerst Gemenge der drei Elemente nach der Zusammensetzung natürlich vorkommender Mineralien, entsprechend z. B. dem Zorgit $\text{PbSe} + \text{Cu}_2\text{Se}$ oder dem Emplektit $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3$, geschmolzen, und diese dann in Blei oder Wismut eingetragen. Die beim Auflösen der Könige zurückbleibenden Kryställchen waren meist nicht einheitlich. So entstand statt der Verbindung CuBiS_2 ein Gemenge von Nadelchen und kleinen Oktaëdern, statt der Verbindung PbBi_2S_4 oder PbBi_2Se_4 ein Gemenge von Würfelchen, offenbar Schwefel- oder Selenblei, und silberglänzenden Blättchen.

Nur eine Selenkupferwismutverbindung lieferte einheitliche Oktaëderchen, die wahrscheinlich den beschriebenen Selensilberwismutkryställchen entsprechen, deren Analyse aber keine Formel berechnen ließ.

Ein Versuch, eine dem Rotgültigerz entsprechende Verbindung im Antimon krystallisieren zu lassen, gelang nicht. Auch Schwefelantimon krystallisierte nicht im Antimon aus, vielmehr setzte sich das ganze Schwefelmetall als gesonderte Schicht über dem unverändert bleibenden Antimon ab.

Thallium mit einem Überschufs von Schwefel geschmolzen gab eine schwarze, strahlig krystallinische Masse. Ein Teil davon wurde in eine gröfsere Menge Thallium eingeschmolzen. Der erhaltene König löste sich jedoch in verdünnter kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) auf, ohne Kryställchen zu hinterlassen.

Wenn auch von diesen letzten Versuchen nur wenige ein direktes Resultat gegeben haben, was wohl zum gröfsten Teil daran liegt, dafs es an Zeit mangelte, sie alle eingehend zu verfolgen, so zeigen doch mehrere derselben die Möglichkeit, auch komplizierter zusammengesetzte Sulfide und Selenide in den Metallen krystallisieren zu lassen. Man wird hier sicher mit dieser Methode ein

gutes Resultat erzielen können, wenn man durch eine gröfsere Zahl von Versuchen das richtige Verhältnis, in welchem die Elemente zur Darstellung der betreffenden Verbindung zusammengeschmolzen werden müssen, sowie das für jeden Fall am besten als Lösungsmittel zu verwendende Metall ausprobiert hat. Dann kann man jedenfalls auch durch Variation der Auslösungsmethoden, durch Anwendung verschiedener Säuren von wechselnder Stärke, durch Elektrolyse in verschiedenen Laugen, aus einem Gemenge von mehreren Arten von Kryställchen eine Sorte derselben isolieren.

Bevor zu dem nächsten Teil dieser Untersuchungen übergegangen wird, welcher eine Anzahl Verbindungen des Platins und Palladiums behandeln soll, mögen hier noch einige nicht uninteressante Beobachtungen, welche im Laufe der Versuche mit Silber, Schwefelsilber und Selen Silber gemacht wurden, eine beiläufige Erwähnung finden.

Fig. 18.

Fig. 19.

Beim Mischen von Silberkryställchen mit pulverförmigem Selen hatte ich mehrfach beobachtet, daß die Silberkryställchen sich bald schwarz färbten, so daß nach längerem Mischen überhaupt keine helleren Kryställchen in dem Gemisch mehr zu erkennen waren. Es wurden nun Silberpulver und Selen (wenig mehr als der Formel Ag_2Se entsprach) in einer Reibschale zusammen gerieben und dabei nach kurzer Zeit ein einheitliches schwarzes Pulver erhalten. Dasselbe wurde, um überschüssiges Selen zu entfernen, mehrmals längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff behandelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Verdünnte Salpetersäure wirkte nicht auf dasselbe ein. Eine Analyse ergab 73.86% Ag. Die Formel Ag_2Se verlangt 73.22% Ag. Daß hier wirklich eine Einwirkung von Selen auf Silber bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Ag_2Se

stattgefunden hat, scheint demnach wahrscheinlich, kann aber nicht als bestimmt erwiesen hingestellt werden.

Um das Schwefelsilber aus dem Silber herauszulösen, wurde, wie dort erwähnt, auch die Elektrolyse zu Hilfe genommen. Dabei wurde in einer Lauge von salpetersaurem Silber die Bildung von besonders hübschen Silbersuperoxydkrystallen, welches an sich ja bekannt ist, beobachtet. Es zeigte sich, daß dieselbe besonders bei stark saurer Lauge und sehr hoher Stromdichte eintrat. Da bei den betreffenden Versuchen die Anoden sehr klein waren, so betrug die Stromdichte oft mehrere Tausend Ampères auf den Quadratmeter der Anodenoberfläche. Dabei wuchsen lange Nadeln von Silbersuperoxyd an den Kanten der Anode und an dem diese tragenden Platindraht aus. Dieselben bestanden aus aneinandergereihten Oktaëdern, die aber meist nicht einzeln zu erkennen waren, so daß die Krystalle sonderbar in die Länge gezogen schienen (Fig. 19).

Schwefel- und Selenverbindungen des Platins und Palladiums.

Eine dem Auftreten von Selen Silber im geschmolzenen Silber analoge Erscheinung wurde bei der Verarbeitung der aus der Goldscheideung stammenden platinhaltigen Rückstände beobachtet. Bei der Auflösung des güldigen Silbers in Schwefelsäure hinterbleibt ein meist aus Gold bestehender Schlamm, welcher auch alle im Scheidegut enthaltenen Platinmetalle enthält. Außerdem sammeln sich aber in demselben eine ganze Reihe anderer Elemente, wie Selen, Arsen, Antimon, Wismut und hier und da wohl auch seltenere Elemente, welche durch Verarbeitung unreinen Materials, wie z. B. der Anodenschlämme aus der Kupferelektrolyse von Mansfeld, in den Betrieb kommen, an. Daher weist die weitere Behandlung dieses Schlammes, behufs Reindarstellung von Gold, Platin und Palladium, eine Fülle von interessanten Erscheinungen auf, deren mehrere im Lauf der folgenden Untersuchungen Erwähnung finden werden.

So bleibt beim Auflösen selenhaltigen Silbers das Selen als Selen Silber im Goldschlamm. Beim Lösen desselben in Königswasser wird es mit aufgelöst, und nur ein geringer Teil des Selen fällt mit dem Gold bei dessen Fällung durch Eisenchlorür aus. Die entstandene Eisenchloridlauge wird durch Eisen in Chlorür zurückverwandelt und fallen dabei die Platinmetalle, zugleich aber auch Selen und alle verunreinigenden Metalle, als schwarzer Schlamm aus.

Wird derselbe unter Fluß zusammengeschmolzen, so schmilzt er viel leichter, als der hohe Gehalt an Platinmetallen erwarten läßt. Beim Auflösen des erhaltenen Metallkönigs hinterbleiben dann oft im Königswasser unlösliche metallglänzende Flitterchen, die sich bei näherer Untersuchung als Selenplatin erweisen.

Es lagen mir solche in früheren Jahren zufällig erhaltene Körperchen zur Untersuchung vor. Unter dem Mikroskop ließen sich einzelne säulenförmige Kryställchen erkennen. Jedoch zeigten die meisten Körperchen keine bestimmbare Krystallform, sondern machten den Eindruck von Bruchstücken und Splintern größerer Individuen.

Eine Analyse der Körperchen schien schwierig, da sie sich weder in Königswasser, noch in Salzsäure und chlorsaurem Kali lösten. Da aber eine qualitative Prüfung neben Platin und wenig Palladium nur Selen erkennen ließ, so erschien der einfachste Weg der Analyse, das Selen durch Glühen an der Luft zu verjagen. Nach dem Glühen löste sich der Rückstand völlig in Königswasser. Platin und Palladium wurden hier, wie in allen späteren Fällen, folgendermaßen neben einander bestimmt. Die Königswasserlösung, zu welcher nur die eben genügende Menge Salpetersäure verwendet worden war, wurde mit Wasser und etwas Salzsäure nochmals abgedampft, um sicher alles Palladium als Chlorür in der Lösung zu haben. In der möglichst eingeeengten Lösung wurde das Platin durch Zusatz von festem Salmiak gefällt. Der nach 24 Stunden abfiltrierte Niederschlag wurde zuerst mit konz. Salmiaklösung und dann mit 90⁰/₀igem Alkohol ausgewaschen. Im Filtrat kann man das Palladium als Palladosamminchlorid fällen. Besser aber ist es, dasselbe aus der möglichst wieder eingeeengten Lösung als Palladiumsalmiak abzuscheiden, indem man dieselbe, event. unter nochmaligem Zusatz von etwas Salmiak, mit wenig konz. Salpetersäure aufkocht. Es fällt dann in konz. Salmiaklösung und 90⁰/₀igem Alkohol unlöslicher Palladiumsalmiak. Beide Niederschläge werden durch vorsichtiges Glühen in Metall übergeführt und als solches gewogen. Auf diese Weise ergaben 0.4290 g der Körperchen 0.2982 g Pt und 0.0065 g Pd entsprechend der Formel PtSe, worin etwas Pt durch Pd vertreten ist.

Gefunden:	Berechnet:
69.50% Pt	71.17% Pt
1.52 „ Pd	
71.02% Platinmetall.	

Der obenerwähnte, hauptsächlich aus Platinmetallen bestehende schwarze Schlamm wird zur Gewinnung derselben wieder in Königswasser gelöst und zuerst Platin durch Salmiak ausgefällt. Aus der Mutterlauge wird das Palladium als Palladosamminchlorid durch Fällen mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags im Überschufs und Fällen mit Salzsäure gewonnen. Dasselbe wird durch Glühen in Palladiumschwamm übergeführt. In früheren Jahren wurde dabei einmal beobachtet, daß dieses Palladosamminchlorid beim Glühen keinen gesinterten Schwamm, sondern eine geschmolzene Masse hinterließ, aus welcher sich durch Königswasser glänzende Flitterchen von der Zusammensetzung PdSe herauslösen ließen.¹ Hier hatte offenbar der Gehalt an PdSe den Schmelzpunkt des Palladiums erniedrigt.

Die mir vorliegenden Selenplatinkörperchen waren offenbar krystallisiert. Es muß daher angenommen werden, daß neben Selen noch andere Verunreinigungen in dem damals verarbeiteten Platinschlamm waren, welche mit dem übrigen Teil der Platinmetalle eine leicht schmelzbare, dem Auskrystallisieren der Selenverbindung günstige Muttermasse bildeten, welche durch Königswasser aufgelöst wurde. Da jedoch die Zusammensetzung derselben nicht mehr zu ermitteln war, mußte zunächst aufgegeben werden, Krystalle von Selenplatin oder Selenpalladium synthetisch zu erhalten. Denn wollte man, was ja am nächsten lag, Selenpalladium in Palladium einschmelzen, so war zu erwarten, daß die leichter schmelzbare Verbindung in dem schwerer schmelzbaren Metall keine Krystalle bilden würde, eine Erwartung, welche auch durch den Versuch bestätigt wurde.

Immerhin aber schienen die hier in Frage kommenden Verbindungen auch in amorphem Zustande einer näheren Untersuchung wert, besonders da über Selenverbindungen des Platins und Palladiums fast gar nichts bekannt ist.

Palladiumsubsulfür Pd_2S .

Nach SCHNEIDER² wird dasselbe beim Zusammenschmelzen von 1 Teil Palladosamminchlorid, 6 Teilen Pottasche, 6 Teilen Schwefel und 3 Teilen Salmiak als grauer spröder Regulus erhalten.

Im vorliegenden Fall wurden 10 g Palladosamminchlorid mit 2.5 g Schwefel (genügend zur Bildung von PdS) innig gemischt

¹ H. ROESSLER, *Lieb. Ann.* 180, 240.

² *Pogg. Ann.* 141, 530.

unter einer Boraxdecke zusammengeschmolzen. Im Gasofen ohne Gebläse wurde bei etwa Goldschmelzhitze ein Metallkönig erhalten, welcher auf seiner Oberfläche krystallinische Zeichnungen zeigte. Derselbe war graugelb, etwa wie Schwefelnickel, sehr spröde und so hart, daß er kaum von Stahl geritzt wurde. Der Bruch war körnig und metallglänzend.

Auch sehr fein gepulvert war die Verbindung in Königswasser nicht völlig löslich. Zum Zweck der Analyse wurde daher das feingepulverte Material mit Soda und Salpeter geschmolzen und der ausgelöste Rückstand mit Königswasser behandelt. Ein dabei noch ungelöst bleibender Rückstand war erst nach wiederholtem Glühen völlig in Königswasser löslich. Aus der Lösung wurde das Palladium als Palladosamminchlorid gefällt, vorsichtig geglüht und als Metall ausgewogen. Die Analyse ergab die Formel Pd_2S , nämlich in 0.4961 g Material 0.4332 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
87.46 % Pd	86.89 % Pd.

Nun wurde pulverförmiges Palladium, erhalten durch vorsichtiges Glühen des Palladosamminchlorids, mit ca. 10 % Palladiumsubsulfür gut gemischt. Dieselben wurden unter einer Glasdecke, da Borax bei der großen Hitze die Tiegelchen zerstörte, im DEVILLESchen Koks-Ofen mit Gebläse zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse hinterließ beim Auflösen in kalter konz. Salpetersäure kleine graue, metallglänzende Körperchen, wie zu erwarten war, ohne Krystallformen, unter dem Mikroskop etwa von dem Aussehen der natürlichen Platinerze (Fig. 20).

Fig. 20.

Die Körperchen hatten ebenfalls die Zusammensetzung Pd_2S . Es fanden sich in 0.1300 g Material 0.1142 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
87.79 % Pd	86.89 % Pd.

Palladiumselenür PdSe .

Nach BERZELIUS¹ vereinigen sich Palladium und Selen unter Wärmeentwicklung zu einer grauen, nicht schmelzbaren Verbindung. Dies ist außer der Angabe von H. ROESSLER über die schon

¹ Gmelin-Kraut, 2, 1232.

erwähnten Selenpalladiumkörperchen das einzige, was sich über Selenpalladium auch in den neuesten Handbüchern findet.

10 g Palladosamminchlorid wurden mit 5 g Selen gut gemischt. Dieselben schmolzen unter Borax im Gasofen ohne Gebläse zu einem glatten spröden König zusammen, welcher etwas heller und nicht ganz so hart war wie der Schwefelpalladiumkönig. Auf dem Bruch war er feinkörnig und metallglänzend. Er zeichnete sich im Gegensatz zu der angeführten Angabe durch seine leichte Schmelzbarkeit aus, indem er leichter wie Silber schmolz, ohne dabei an der Luft Selen zu verlieren. Im Gegensatz zu der Schwefelpalladiumverbindung löste sich das Selenpalladium vollkommen in kochendem Königswasser auf, was die früher gemachte Beobachtung ergänzt, daß Selenverbindungen oft weniger widerstandsfähig gegen Säuren sind, als die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Bei der Analyse machte die Trennung von Palladium und Selen einige Schwierigkeiten. Bei der Ausfällung des Palladiums als Palladosamminchlorid fällt etwas Selen mit, wie schon bei der Beschreibung der zufällig entstandenen Selenpalladiumkörperchen erwähnt wurde. Ebenso fällt Selen mit, wenn man Palladium durch Reduktionsmittel als Metall niederschlagen will. Auch die Elektrolyse aus salzsaurer Lösung lieferte einen selenhaltigen Niederschlag, welcher beim Glühen zusammenschmolz. Bei dem Versuch, das Selen durch Glühen an der Luft zu vertreiben, schmolz die Verbindung zusammen, ohne Selen zu verlieren. Ebenso wurde der Versuch, die Trennung durch Schmelzen mit Soda und Salpeter herbeizuführen, durch Schmelzen des Selenpalladiums verhindert. Nur durch Fällen als roter Palladiumsalmiak wurde ein selenfreier Niederschlag erhalten. Zu diesem Zweck wurde das feingepulverte Material in der eben genügenden Menge Königswasser gelöst, mit festem Salmiak im Überschufs versetzt und nochmals mit etwas Salpetersäure zum Kochen erhitzt.

Hier wie auch bei mehreren der folgenden Platin-, Palladium- und Goldverbindungen erwies es sich als sehr zweckmäfsig, vor der genauen Analyse eine orientierende Bestimmung auf trockenem Wege zu machen, da dieselbe in sehr kurzer Zeit auszuführen ist. Es wurde zu diesem Zweck eine gewogene Menge des Materials mit einer bestimmten Menge Feinsilber mit Blei auf der Kupelle abgetrieben. Dann wurde, nachdem nach den Regeln für die Ausführung der trockenen Proben die erfahrungsmäfsig durch den Kupellenzug verloren gehende Menge Silber wieder zugezählt war,

Platinmetall + Silber zusammen ausgewogen. Will man eine genaue Bestimmung auf trockenem Wege erzielen, so hat man nur das Silberkorn in konz. Schwefelsäure aufzulösen und das zurückbleibende Platinmetall zu wiegen. In manchen Fällen, z. B. bei Goldverbindungen, ist eine trockene Probe oft vorzuziehen.

Eine trockene Probe ergab 57% Pd, die Analyse ergab die Formel PdSe, nämlich in 0.2480 g Material 0.1407 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
56.73% Pd	57.29% Pd.

Um auch im geschmolzenen Palladium Körperchen von Selenpalladium zu erhalten, wurden 60 g Palladosamminchlorid mit 2 g Selen unter einer Glasdecke im gewöhnlichen Koksofen bei starker Hitze zusammengeschmolzen und im Ofen langsam erkalten lassen. Die im Palladium gelöste Selenverbindung (etwa 12% PdSe entsprechend) erniedrigte hier bedeutend dessen Schmelzpunkt, denn reines Palladium wäre bei der angewendeten Hitze nicht geschmolzen. Es erfolgte ein gut geschmolzener König mit krystallinischen Zeichnungen auf der Oberfläche, im Innern von kleinen Hohlräumen durchsetzt, welche offenbar von der Gasentwicklung bei der Zersetzung des Palladosamminchlorids herrührten. Beim Auflösen in kalter konz. Salpetersäure hinterblieben graue, spröde, unregelmäßige Körperchen von demselben Aussehen wie Schwefelpalladiumkörperchen. Ihr Palladiumgehalt stimmte jedoch weder mit der Formel PdSe noch Pd₂Se überein. Vielmehr fanden sich in 0.2648 g 0.2243 g = 84.69% Pd. Da angenommen wurde, daß noch metallisches Palladium den Körperchen beigemischt sei, wurden dieselben gepulvert und nochmals mit konz. Salpetersäure behandelt. Die Analyse ergab dasselbe Resultat, nämlich in 0.2225 g 0.1882 g Pd = 84.78% Pd. Dieser Gehalt würde einer Formel Pd₄Se entsprechen.

Gefunden:	Berechnet:
84.78% Pd	84.29% Pd.

So abnorm diese Zusammensetzung im ersten Augenblick erscheint, so hat sie doch eine Analogie in dem Verhalten des Nickels und Kobalts bei der PLATTNERSchen Lötrohrprobe. Dort verlieren CoAs₂ und NiAs₂ beim Schmelzen drei Viertel ihres Arsengehaltes, halten aber das letzte Viertel hartnäckig fest, indem sie Co₂As und Ni₂As bilden. Ebenso muß man annehmen, daß das Selenpalladium PdSe drei Viertel seines Se-Gehaltes an das überschüssige Palladium unter Bildung von Pd₄Se abgegeben hat.

Schwefelplatin.

DAVY¹ erhielt das Platinsulfür PtS durch Erhitzen von Platinschwamm mit Schwefel im geschlossenen Rohr als schwarzes, unschmelzbares Pulver. Als geschmolzener Regulus wurde es noch nicht erhalten. Auch die hier in dieser Richtung angestellten Versuche führten nicht zum Ziel. Beim Erhitzen von Platinpulver mit Schwefel unter Borax bildete sich eine dunkelbraune Schlacke, welche bei viel Schwefelzusatz das ganze Metall aufzunehmen schien. Beim Lösen in heißem Wasser blieb ein dunkles schweres Pulver zurück.² Auch unter Glaspulver im verschlossenen Tiegel ließen sich Platin und Schwefel nicht zusammenschmelzen. Dabei hinterblieb stets reines, stark zusammengesintertes Platin. Diese Sinterung weist darauf hin, daß das Platin sich wohl zuerst mit dem Schwefel verbinden mag und dadurch zu schmelzen beginnt, denselben aber bei stärkerem Erhitzen wieder frei giebt.

Platinselenür PtSe.

Nach Berzelius³ vereinigen sich Selen und Platin unter Erglühen zu einer grauen unschmelzbaren Verbindung. Auch hier findet sich in den neuesten Handbüchern⁴ keine weitere Angabe.

Es wurden 5 g Platinpulver mit 2.5 g Seelen innig gemengt und im Gasofen unter Borax eingeschmolzen. Bei etwa Goldschmelzhitze erfolgte ein glatter glänzender König. Derselbe war dunkelgrau, nicht ganz so hart wie Selenpalladium, spröde und zeigte eine hervorragende Spaltbarkeit, indem er bei gelindem Schlag oder Druck in glänzende Blättchen zersprang. Vor dem Lötrohr schmoz die Verbindung unter Selenabgabe zur Kugel. Auch im offenen Tiegel über freier Flamme vereinigten sich Platin und Selen unter Erglühen zu einer grauen Masse, die nachher unter Borax im Gasofen glatt zusammenschmolz. Die Verbindung hatte die Formel PtSe. Es fanden sich in 0.3005 g 0.2160 g Pt.

Gefunden:	Berechnet:
71.87 % Pt	71.17 % Pt.

¹ GMELIN-KRAUT, 2, 1074.

² Vergl. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* 138, 604; 148, 633.

³ GMELIN-KRAUT, 2, 1078.

⁴ DAMMER, *Handbuch der anorg. Chemie*, 1893, und GRAHAM-OTTOS *Handbuch*, 1889.

Es wurden nun 25 g Platinpulver, mit 1 g Selen gut gemischt, unter einer Sanddecke im DEVILLE-Ofen eingeschmolzen. Es erfolgte ein teilweise geschmolzener König, welcher beim Auflösen in kaltem Königswasser hellglänzende Körperchen hinterließ, welche den aus Palladium erhaltenen Selenpalladiumkörperchen ähnlich sahen. Einige jedoch erschienen gesplittert, manchmal mit glänzenden Spaltflächen, was ja mit der am Selenplatin beobachteten Spaltbarkeit übereinstimmen würde. Eine Formel liefs sich für dieselben nicht feststellen. Die Analyse ergab in 0.1840 g 0.1475 g Pt = 80.16 % Pt.

Bei dem Versuch, Pd_2S und PdSe in Wismut krystallisieren zu lassen, wurde in beiden Fällen ein Filz von kleinen wismuthaltigen Nadelchen erhalten, welche in ihrem Äußeren der später noch zu beschreibenden Wismutpalladiumverbindung glichen.

Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen.

Bei der Verarbeitung der platinhaltigen Rückstände aus der Goldscheidung wird, wie schon erwähnt, zuerst das Platin aus der Lösung in Königswasser durch Salmiak zum allergrößten Teil ausgefällt und dann das Palladium aus der Mutterlauge als Palladosamminchlorid gewonnen. Es wird durch Ammoniak ein fleischfarbener Niederschlag erzeugt, derselbe in der Hitze im Überschufs des Fällungsmittels wieder gelöst und schließlic durch Salzsäure das Palladosamminchlorid als gelbes Salz ausgefällt. Ist der Niederschlag, welcher durch Ammoniak entsteht, rein, so löst er sich beim Erwärmen im Überschufs wieder vollkommen auf. Oft aber fallen mit demselben ein großer Teil der in der Lösung enthaltenen Verunreinigungen, meist Arsen, Antimon und Wismut, aus, die sich nicht wieder lösen. Sie bilden einen braunen Schlamm, welcher auch beträchtliche Mengen von Platinmetallen zurückhält. Derselbe, mit Flufs und Kohle geschmolzen, hinterläßt beim Behandeln mit kaltem Königswasser häufig krystallisierte Körperchen. Die Muttermasse besteht gewöhnlich zum großen Teil aus Wismut, ist also leicht schmelzbar und bietet daher schwerer schmelzbaren Verbindungen Gelegenheit, sich in Krystallen abzuscheiden. Solche Kryställchen, aus früherer Zeit stammend, enthielten nach der qualitativen Prüfung Platin, Palladium, Kupfer, Wismut, Arsen und Antimon. Unter dem Mikroskop zeigten sich neben gut ausgebildeten Würfeln Gebilde unregelmäßiger Gestalt. Die Körperchen waren also nicht einheitlich und wurde daher eine quantitative Ana-

lyse nicht unternommen. Einmal enthielt ein König, erhalten beim Zusammenschmelzen des erwähnten Ammoniakniederschlags, eine Druse mit prachtvoll ausgebildeten Krystallen, meist verzerrten Würfeln (Fig. 21). Einzelne derselben zeigten Würfel mit abgestumpften Ecken und Kanten, entsprechend scheinbar einer Kombination von Würfel, Oktaëder und Rhombendodekaëder. Dieselbe ist am Speiskobalt beobachtet worden, welcher, wie die Analyse ergab, eine diesen Krystallen analoge Zusammensetzung hat. Einzelne Beobachtungen deuteten aber darauf hin, daß hier eine pyritoëdrische Hemiëdrie vorliege, und nicht das Rhombendodekaëder, sondern das Pentagonododekaëder hier die Kanten abstumpfte, entsprechend der in Fig. 22 gezeichneten Kombination. So zeigte eine

Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.

Würfecke an den Abstumpfungen deutlich die schiefen Kombinationskanten zwischen O und $\frac{\infty O m}{2}$. Dieselbe erlaubte auch eine Messung der Kantenwinkel zwischen $\infty O \infty$ und $\frac{\infty O m}{2}$, d. h. in beistehender Figur zwischen a und b und zwischen b und c (Fig. 23). Dieselbe ergab:

$$\sphericalangle a : b = 153^{\circ} 15' 50''$$

$$\sphericalangle b : c = 116^{\circ} 42' 24''.$$

Aus $\sphericalangle a : b = 153^{\circ} 15' 50''$ berechnet sich das Axenverhältnis

= 1:0.5037. Die abstumpfenden Flächen gehören also einer Form $\frac{\infty O 2}{2}$ an.

Die Krystalle waren hart und spröde. Vor dem Lötrohr entwich viel Arsen, der Rest schmolz zum Korn, welches viel Platin neben etwas Palladium enthielt. Eine trockene Probe durch Ansieden und Abtreiben ergab ca. 45% Platinmetall. Die quantitative Analyse wurde durch Aufschließen im Chlorstrom ausgeführt.

In einem Rohr von schwer schmelzbarem Glase wurde die feingepulverte Substanz im Porzellanschiffchen erhitzt, während ein langsamer Strom trockenen, luftfreien Chlors aus einer Chlorbombe darüber geleitet wurde. Die übergelassenen Chloride wurden in zwei hinter einander gelegten, mit Wasser gekühlten VOLHARDSchen Vorlagen aufgefangen. Dieselben enthielten eine Lösung von 4 Teilen verdünnter Salzsäure (1HCl:4H₂O) und 1 Teil 10%iger Weinsäure. Die Erhitzung wurde fortgesetzt, bis alle leichter flüchtigen Chloride übergegangen waren und ein dunkelbraunes Sublimat sich in dem kälteren Teile des Rohres ansetzte. Nach dem Erkalten im Chlorstrom wurde das Schiffchen vorsichtig aus dem Rohr genommen und das noch in dem Rohre sitzende Sublimat zu der Lösung in den Vorlagen gespült.

Aus dieser Lösung wurde zunächst durch Aufkochen das Chlor vertrieben und dann längere Zeit unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde 24 Stunden absitzen lassen, filtriert und das Filtrat nochmals durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Arsen geprüft. Im Filtrat war dann nur noch etwas bei der Aufschließung mit übergegangenes Eisen zu bestimmen. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wurde in Königswasser gelöst, ungelöster Schwefel abfiltriert und nach Zusatz von Weinsäure das Arsen aus der möglichst wenig verdünnten Lösung als arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem bei 100° getrockneten Filter gewogen. In das Filtrat wurde nun wieder längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der geringe Niederschlag bestand hauptsächlich aus Antimonsulfid. Dieses wurde mit frischem Schwefelammonium vom Filter in einen tarierten Tiegel gelöst, eingedampft, mit rauchender Salpetersäure oxydiert und nach dem Glühen als Sb₂O₄ ausgewogen. Das Filter, auf dem ein geringer, in Schwefelammonium unlöslicher Rest des Schwefelwasserstoffniederschlages geblieben, wurde verascht und gemeinsam mit

dem bei der Aufschliessung in dem Schiffchen gebliebenen Rückstand weiter verarbeitet.

Dieser Rückstand wurde in wenig Königswasser mit der gerade eben genügenden Menge Salpetersäure gelöst, und nach nochmaligem Einengen mit Salzsäure und Wasser das Platin durch festen Salmiak gefällt. Dann wurde in der schon beschriebenen Weise das Palladium durch Aufkochen mit Salpetersäure und Salmiak als Palladiumsalmiak abgeschieden. Nun wurde in die fast farblose, verdünnte Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen eingeleitet. Im Filtrat war nur noch Eisen zu bestimmen. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wurde mit frischem Schwefelkalium behandelt, um zu prüfen, ob etwa Antimon bei der Aufschliessung nicht mit übergegangen war. Dann wurde der Niederschlag in Salpetersäure gelöst. Dabei blieb ein dunkler, ungelöster Rückstand, welcher sich nach dem Glühen als Gold herausstellte. Aus der verdünnten Lösung wurde wenig Silber, welches zu Anfang in dem konz. Königswasser gelöst geblieben war, mit Salzsäure gefällt. Dann wurde die Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht, um die Salzsäure wieder zu entfernen, und aus der schwefelsauren Lauge das Kupfer elektrolytisch gefällt. Wismut, welches sich bei einer früheren Analyse von nicht genau demselben Material gefunden hatte, war in dem zuletzt analysierten Material nicht enthalten. Damals wurde dasselbe nach dem Silber durch Verdünnen gefällt.

Die Analyse ergab:

In 0.5164 g Material:		
0.2312 g Pt	=	44.77 % Pt
0.0128 g Pd	=	2.48 % Pd
0.0135 g Au	=	2.61 % Au
0.0407 g Cu	=	8.18 % Cu
0.0123 g Fe ₂ O ₃	=	1.67 % Fe
0.0072 g AgCl	=	1.09 % Ag
<hr/>		
Summe der Metalle	=	60.80 %.
In 0.9388 g desselben Materials:		
0.8785 g MgNH ₄ AsO ₄ + aq	=	36.85 % As
0.0128 g Sb ₂ O ₄ (aus 0.4975 g)	=	2.03 % Sb
<hr/>		
As + Sb	=	38.88 %
<hr/>		
	=	99.68 %.

Die Analyse giebt direkt kein einer Formel entsprechendes Resultat. Die Formel PtAs₂ verlangt 56.32 % Pt und 43.68 % As. Nun stehen allerdings Pt + Au + Pd (49.86 %) zu Sb + As (38.88 %)

nahezu in demselben Verhältnis. Erwägt man ferner, daß aufgewachsene Krystalle, wie die vorliegenden es waren, meist nicht ganz rein sind, daß sie Einschlüsse beherbergen, oder Teile der Masse, die als Unterlage dient, ihnen anhaften können, wie man bei dieser Analyse nicht wissen kann, ob Kupfer und Eisen aus solchen Verunreinigungen stammen oder an der Konstitution teilnehmen, endlich, daß gerade der den Krystallen offenbar isomorphe Speiskobalt oft infolge solcher Beimengungen bei der Analyse einen zu geringen Arsengehalt angiebt,¹ so kann man die Zusammensetzung nach der Formel PtAs_2 im Großen und Ganzen als erwiesen annehmen. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht aber besonders der folgende Versuch.

Es wurde nämlich versucht, die zuerst erwähnten, beim Zusammenschmelzen des braunen Schlammes in der geschmolzenen Masse auskrystallisierten Körperchen, die ja ihrer Entstehung nach eine ähnliche Zusammensetzung wie die untersuchten Krystalle erwarten ließen, nochmals, eventuell reiner und größer zu erhalten. Es wurde zu diesem Zwecke eine größere Menge des braunen Ammoniakniederschlags gesammelt, getrocknet und mit Fluß und Kohle geschmolzen. Der Versuch gelang über Erwarten gut. Es erfolgte ein König, welcher in einer Muttermasse, die aus viel Wismut und Kupfer neben Platinmetallen bestand, prachtvolle Krystalle enthielt, welche sich in kaltem Königswasser unversehrt auflösen ließen.

Die Krystalle waren im Gegensatz zu den in einer Druse gebildeten Krystallen aus einer leichter schmelzbaren Muttermasse frei heraus krystallisiert. Sie waren dabei in der noch flüssigen Masse zu Boden gesunken und saßen daher meist an der unteren Seite des Königs. Sie waren daher auch reiner und genauer der Formel PtAs_2 entsprechend zusammengesetzt, als jene aufgewachsenen Krystalle, wie die untenstehende Analyse ergab.

Was ihre Form anbetrifft, so bildeten sie Gruppen von teils treppenförmig, teils unregelmäßig durch einander gewachsenen Würfeln, darunter einige mit abgestumpften Ecken. Eine Abstumpfung der Kanten wurde nicht beobachtet. Die Krystalle waren hübsch ausgebildet und hatten die meisten Durchmesser von mehreren Millimetern (Fig. 24). Oft saßen auf den treppenförmigen Gruppen noch kleine Würfelchen. Sie zeigten eine unvollkommene Spaltbarkeit nach dem Würfel. Die Oberfläche der Krystalle war

¹ TSCHERMAK, *Mineralogie*, S. 338.

rauh, die Farbe bleigrau, auf den Spaltflächen metallglänzend. Auffallend war die große Härte, die etwa der des Quarzes gleichkam.

Die Analyse wurde in derselben Weise wie bei den anderen Krystallen ausgeführt. Sehr interessant war ein Gehalt an Iridium. Der größte Teil desselben blieb beim Auflösen des Rückstandes aus dem Schiffchen ungelöst. Geringe Mengen, die beim Kochen mit dem konz. Königswasser doch in Lösung gegangen waren, fanden sich nach dem Ausfällen des Platins und Palladiums im

Fig. 24.

Schwefelwasserstoffniederschlag. Auch enthielten die Krystalle etwas Bi, dagegen kein Au und Ag. Die Analyse ergab in 0.8275 g

0.4225 g Pt	= 51.07 % Pt
Spur Pd	—
0.0342 g Ir	= 4.26 % Ir
0.0055 g Cu (aus 1.0455 g)	= 0.42 % Cu
0.0037 g Fe ₂ O ₃	= 0.25 % Fe
Summe der Metalle	56.00 %
0.8340 g MgNH ₄ AsO ₄ + aq	= 39.69 % As
0.0230 g Sb ₂ O ₄	= 2.19 % Sb
0.0088 g Bi ₂ O ₃	= 0.95 % Bi
As + Sb + Bi	42.83 %
	98.83 %

Die Krystalle entsprechen also ziemlich genau der Formel PtAs₂, welche 56.32 % Pt und 43.68 % As verlangt.

Nachdem ich meine Untersuchungen über diese künstlichen Arsenplatin-krystalle schon beendet hatte, wurde mir durch die Güte des Herrn Geheimrat CL. WINKLER in Freiberg eine Abhandlung

zur Verfügung gestellt, welche ein natürliches Arsenplatinvorkommen, den Sperrylith, behandelt.¹ Derselbe ist in den meisten neueren Handbüchern noch nicht erwähnt. Dieser Sperrylith stimmt in jeder Beziehung mit den hier untersuchten künstlichen Krystallen überein. Seine Zusammensetzung ist PtAs_2 mit etwas Rhodium und etwas Antimon. Seine Krystallform ist regulär, meist der Würfel in Kombination mit dem Oktaëder. Auch die Abstufung der Würfelkanten durch das Pentagondodekaëder $\frac{\infty}{2} \frac{02}{2}$ wurde am natürlichen Arsenplatin beobachtet. Seine Farbe, die unvollkommene Spaltbarkeit, seine Härte, welche als zwischen der des Feldspats und der des Quarzes stehend beobachtet wurde, stimmen ebenfalls mit den Eigenschaften der künstlichen Krystalle überein.

Nachdem festgestellt war, daß sich in einer geschmolzenen Muttermasse Krystalle von der Zusammensetzung PtAs_2 gebildet hatten, hätte ja die synthetische Darstellung von krystallisierten Arsenverbindungen des Platins und Palladiums am nächsten gelegen. Daß beim Zusammenschmelzen von Arsen mit Platin oder Palladium die Verbindungen PtAs_2 und PdAs_2 als stahlgraue, spröde, amorphe Körper entstehen, ist bekannt.² Um aber Krystalle durch Lösen in einem Schmelzfluß zu erzielen, hätte man entweder, da ja Arsen sich nicht in offenen Gefäßen einschmelzen läßt, ein Verfahren einschlagen müssen, wie MARGOTTET es zur Darstellung krystallisierten Silberglanzes im geschmolzenen Schwefel verwendete, indem er denselben im geschlossenen Rohr erhitzte, oder man hätte, analog dem Vorgang bei der zufälligen Bildung der Arsenplatin-krystalle, eine indifferente, leichter schmelzbare Legierung als Lösungsmittel anwenden müssen. Ein solches wäre aber erst durch eine Reihe von Versuchen aufzufinden gewesen. Es erschien daher einfacher, den Arsenverbindungen analoge Antimon- und Wismutverbindungen darzustellen, da sich dabei Wismut und Antimon selbst als leichter schmelzbares Krystallisationsmittel benutzen ließen.

Antimonplatin.

Nach SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN³ verbinden sich 1 Teil Platinschwamm und 2 Teile Antimonpulver leicht unter Erglühen.

¹ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* (1889) Vol. XXXIII. Sperrylith a new mineral by MORACE L. WELLS.

² GMELIN-KRAUT, 2, 1192.

³ GMELIN-KRAUT, 2, 1192.

Beim Schmelzen in der Rotglut hinterbleibt ein spröder, grauer Regulus mit krystallinischem Bruch. In den Höhlungen solcher Könige fand CHRISTOFFLE schöne hexagonale Krystalle.¹

Nachdem eine vorläufige Schmelzung von 28 g Antimon und 0.5 g Platin die Bildung von hübschen Krystallen erwiesen hatte, wurde ein größerer Versuch gemacht. Es wurden 400 g gepulvertes Antimon mit 10 g Platinpulver unter einer Glasdecke im Koksofen zusammengeschmolzen. Der erhaltene König zeigte auf der Bruchfläche einige Drusen, in welchen einige würfelähnliche Krystalle saßen. Das Antimon besaß seine gewöhnliche Struktur, vielleicht etwas feiner krystallinisch, wie reines Antimon. Auch zeigten sich hellere Pünktchen in demselben. Zur Auflösung der Kryställchen wurde hier, wie bei den folgenden Antimonverbindungen, eine Mischung von 1 Teil verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) und 1 Teil konz. Weinsäurelösung angewendet. Nach längerer Einwirkung der Säure zeigten sich in dem König hübsche Kryställchen, welche fast nur an der unteren Aufsenseite des Königs saßen und dort ein hübsches Relief bildeten. Auch hier waren also die schwereren Krystalle in der noch flüssigen Muttermasse zu Boden gesunken und dort weitergewachsen, gerade wie Kochsalzkrystalle beim Verdunsten einer gesättigten Lösung. Es ließen sich hübsche, zum Teil mehrere Millimeter große Kryställchen, oft zu mehreren verwachsen, herauslösen. Sie waren dunkelgrau, mit glänzenden, oft eingefallenen Flächen, sehr hart und so spröde, daß sich nur wenige ringsum unversehrte Krystalle isolieren ließen. Mehrere derselben zeigten deutlich die Kombination von Würfel und Oktaeder, mit vorwaltendem Oktaeder (Fig. 25), meistens jedoch in sehr einseitiger Ausbildung, so daß sich viele Krystalle von ähnlicher Form, wie nachstehende Zeichnung (Fig. 26), vorfanden.

Die Analyse wurde durch Aufschließen im Chlorstrom ausgeführt. Sie ergab die Formel PtSb_2 . Es fanden sich in 0.4140 g 0.1837 g Pt, in 0.5394 g 0.4068 g $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 0.0073$ g Sb_2O_4 .

Gefunden:	Berechnet:
44.37 % Pt	44.83 % Pd
54.93 % Sb	55.17 % Sb.
<hr/> 99.30 %	<hr/> 100.00 %

¹ CHRISTOFFLE, *Recherches sur les combinaisons de l'antimoine* (Göttingen 1863).

Wismutplatin.

Nach GEHLEN¹ verbinden sich 1 Teil Platinschwamm und 2 Teile Wismut leicht ohne Feuererscheinung zu einer spröden leichtflüssigen Masse von blätterigem Bruch.

Nachdem ein vorläufiger Versuch die Bildung von Krystallen erwiesen hatte, wurden 400 g Wismut mit 10 g Platin unter Glas im Koksofen zusammengeschmolzen und langsam erkalten lassen. Beim Behandeln des Königs mit verdünnter kalter Salpetersäure zeigte sich, daß auch hier die grofse Masse der Kryställchen an

der Außenseite des Königs saßen. Doch war auch das Innere desselben von kleinen Kryställchen durchsetzt. Es waren dunkelgraue, braun und blau anlaufende, außerordentlich spröde, unregelmäßig durcheinander gewachsene Blättchen, zum Teil von einigen Millimetern Durchmesser. Sie zerbrachen sehr leicht und zeigten daher nur wenige die nachstehenden, wohl quadratischen Formen unter dem Mikroskop (Fig. 27).

Zum Zweck der Analyse wurde das Material in möglichst wenig Königswasser gelöst, indem zu wenig konz. Salzsäure nur gerade

¹ Gmelin-Kraut 2, 1093.

so viel Salpetersäure tropfenweise zugegeben wurde, als zum Lösen des Materials erforderlich war. Aus der Lösung wurde zuerst Wismut durch Verdünnen als BiOCl gefällt und auf einem gewogenen Filter getrocknet und gewogen. Dann wurde die Lösung durch Eindampfen möglichst eingeeengt, das Platin als Platinsalmiak gefällt und nach dem Glühen als Metall gewogen. Ein wenig Wismut, das noch in Lösung geblieben, wurde zuletzt durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit dem Filter verascht, mit Salpetersäure oxydiert, geglüht und als Bi_2O_3 ausgewogen. Sonderbarerweise ergab die Analyse auch noch 0.85 % Silber, welches vor dem Füllen des Wismuts als Chlorsilber abfiltriert wurde. Das mir zur Verfügung stehende Wismut gilt als technisch rein. Jedoch kann zuweilen ein Silbergehalt bis zu höchstens 0.1 % in demselben vorkommen. Es hat sich hier also offenbar der geringe Silbergehalt des Wismuts in der Platinwismutverbindung angesammelt. Das Resultat der Analyse weicht etwas von der erwarteten Formel PtBi_2 ab, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, daß durch die Einwirkung auch der verdünnten Säure sich leicht etwas Wismut aus der Verbindung auslöst, ohne daß Platin mit in die Lösung gehen kann.

Es fanden sich in 1.1047 g Material 0.3765 g Pt, 0.8757 g BiOCl + 0.0063 g Bi_2O_3 und 0.0125 g AgCl .

Gefunden:	Berechnet:
34.08 % Pt	31.92 % Pt
64.19 „ Bi	68.08 „ Bi
0.85 „ Ag	—
99.12 %	100.00 %

Antimonpalladium.

Palladium und Antimon verbinden sich nach FISCHER¹ unter Feuererscheinung zu einer schmelzbaren spröden Verbindung.

20 g Antimon und 0.5 g Palladium wurden unter Glaspulver zusammengeschmolzen und langsam erkalten lassen. Beim Auflösen des erhaltenen Königs in Salpeter-Weinsäure hinterblieb ein Pulver kleiner grauer Körperchen. Dieselben machten zwar den Eindruck von Krystallen oder Krystallsplittern, waren aber offenbar von der Säure angefressen und ließen keine bestimmte Krystallform erkennen. Einige zeigten eine federartige Anordnung. Auch hier ergab die Analyse nur annähernd die erwartete Zusammensetzung PdSb_2 .

¹ Gmelin-Kraut 2, 1252.

Eine trockene Probe ergab 33% Pd. Eine Analyse auf nassem Wege ergab in 0.6715 g 0.2326 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
34.64% Pd	30.74% Pd.

Auch hier muß man wohl eine Einwirkung der Säure auf die Kryställchen annehmen, die bei der Kleinheit der Körperchen naturgemäß viel stärker sein muß. Eine größere Schmelzung wurde nicht unternommen, da kein besseres Resultat zu erwarten war.

Wismutpalladium.

Palladium und Wismut zu gleichen Teilen zusammengeschmolzen geben eine graue, spröde, stahlharte Legierung.¹

Es wurden 20 g Wismut und 1 g Palladium zusammengeschmolzen. Der erhaltene König war auffallend spröde. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure zeigten sich in demselben kleine Nadelchen, und bei weiterer Einwirkung der Säure hinterblieb zuletzt eine filzige Masse, aus kleinen, zum Teil nur mikroskopisch erkennbaren Nadelchen bestehend. Bestimmbare Formen ließen sich an den Kryställchen, die meist büschelförmig zusammengewachsen waren, nicht erkennen. Die Analyse wurde ebenso ausgeführt wie die der Wismutplatinverbindung und ergab die Formel PdBi₂. In 0.7620 g fanden sich 0.7528 g BiOCl und 0.1582 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
20.76 % Pd	20.31 % Pd
79.14 „ Bi	79.69 „ Bi
99.90 %	100.00 %

Die hier beschriebenen Arsen-, Antimon und Wismutverbindungen des Platins und Palladiums sind also nach dem Typus des Pyrits zusammengesetzt. In der allgemeinen Formel MeX₂ treten hier für Me Pt und Pd, für X As, Sb und Bi ein. Arsenplatin und Antimonplatin zeigen auch die Formen des regulären Systems, welche vielen Mineralien jener Gruppe eigentümlich sind.

Wismutgold.

Beim Zusammenschmelzen von 100 g Wismut und 3 g Gold wurde ein Wismutkönig erhalten, der beim Auflösen in verdünnter

¹ Gmelin-Kraut 2, 1252.

kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) ein gelbgraues Krystallpulver hinterliefs. Dasselbe enthält nach einer Abtreibeprobe ca. 74% Au. Hier wurde nun eine Anzahl Versuche angestellt, um gröfsere Kryställchen zu erzielen.

Zunächst wurde Wismut in einem offenen Thonschälchen über einem gewöhnlichen Brenner geschmolzen. Es löste, nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, ein hineingehängtes Goldstreifchen rasch und vollständig auf. Das Wismut wurde mehrere Stunden lang im flüssigen Zustand erhalten und dann langsam erkalten lassen.

Ferner wurde Wismut mit etwa 3% Gold in einem Luftbade bei 300° längere Zeit flüssig gehalten, darauf bei langsam sinkender Temperatur (bis 250°) erstarren lassen, dann wieder längere Zeit bis 300° erhitzt, wieder erstarren lassen und dieser Vorgang mehrere Male wiederholt. Diese Behandlungsweise wurde zuerst von *SAINTE-CLAIRE DEVILLE*¹ angewendet, um schwerlösliche Substanzen in gröfseren Krystallen zu erhalten.

Endlich wurde noch eine gröfsere Schmelzung von 400 g Wismut und 10 g Gold ziemlich heifs gemacht und im Ofen sehr langsam erkalten lassen. Bei allen diesen Versuchen wurden keine erheblich gröfseren Krystalle erhalten.

Auf der frischen Bruchfläche zeigten die Wismutkönige auffallend kleinere Krystallbildung als reines Wismut und auf den Krystallflächen helle Pünktchen. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure erwies sich der ganze König mit kleinen teils grauen, teils messingfarbenen Kryställchen durchsetzt. Unter dem Mikroskop zeigten sie sich meist

Fig. 28.

zu sonderbaren Gruppen vereinigt. Einzelne hatten eine federartige Anordnung. Auch liessen sich einige kleine Oktaëder erkennen (Fig. 28). Die verschiedene Färbung schien nur auf Einwirkung der Säure zurückzuführen und die Kryställchen trotzdem einheitlich zu sein.

Bei der Analyse fand sich wieder ein Silbergehalt der Krystalle, welcher hier, auf die Menge des verwendeten Wismuts berechnet, etwa $\frac{1}{1000}$ derselben betrug, so dass man auch hier annehmen kann,

¹ *DOELTER, Chemische Mineralogie, S. 123.*

daß der geringe Silbergehalt des Wismuts sich in den Kryställchen angereichert hat. Bei der Aufstellung einer Formel muß der Silbergehalt jedenfalls zum Gold gerechnet werden. Dann stimmt die Zusammensetzung ziemlich gut mit der Formel Au_3Bi . Es fanden sich in 0.3230 g 0.2277 g Au, 0.0115 g AgCl, 0.0957 g BiOCl.

Gefunden:	Berechnet:
70.49 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Au	73.97 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Au
2.68 „ Ag	
26.56 „ Bi	26.03 „ Bi
99.75 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	100.00 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

Eine trockene Probe ergab 74.20 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ag + Au.

Antimongold.

100 g Antimon mit 3 g Gold ergaben einen König, welcher auf der frischen Bruchfläche sich von reinem Antimon höchstens durch etwas kleinere Krystallbildung unterschied. Nach kurzer Einwirkung der Säure zeigten sich in dem König kleine bronzerote Körperchen, deren Menge nach außen zunahm und welche auf der Außenseite des Königs zu größeren Anhäufungen vereinigt waren, so daß sie stellenweise ein deutliches Relief auf derselben bildeten. Unter dem Mikroskop machten einige der Körperchen wohl den Eindruck einer krystallisierten Substanz, ließen aber keine bestimmbareren Formen erkennen. Andere schienen stark von der Säure angegriffen. Auch Schmelzungen mit 10 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ und mehr Gold ergaben keine größeren Krystalle. Die rote Farbe war wohl nur auf Einwirkung der Säure zurückzuführen. Denn eine Legierung von 20 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Antimon und 80 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Gold, ungefähr der Formel Au_3Sb entsprechend, zeigte auf der frischen Bruchfläche eine graue, auf der mit Salpeterweinsäure behandelten Fläche eine bronzerote Farbe, wie die Kryställchen. Eine trockene Probe durch Ansieden und Abtreiben ergab in dem zuerst ausgelösten Material 82 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Au. Die Formel Au_3Sb , analog der vorhergehenden Verbindung Au_3Bi , verlangt 83.12 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Au. Die später ausgelösten Körperchen erschienen unter dem Mikroskop mit weißen und grauen Partikelchen verunreinigt, die sich nicht völlig herauswaschen ließen. Sie enthielten daher nur 80.95 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Au. Bei Versuchen, durch weitere Behandlung mit verdünnter Salpetersäure diese Verunreinigungen herauszulösen, wurden auch die Goldantimonkörperchen angegriffen. Da also kein ganz zuverlässiges Material

zu erhalten war, so kann man eine Zusammensetzung nach der Formel Au_3Sb nur als wahrscheinlich annehmen.

Es folgen nun noch einige Versuche, die nicht weiter verfolgt wurden, die aber zeigen, welcher Ausdehnung diese Methode zur Darstellung krystallisierter Metallverbindungen fähig ist.

So wurden 2 g Nickel in 40 g Wismut eingeschmolzen. Es zeigten sich beim Auflösen kleine, durcheinander gewachsene Nadelchen, welche Nickel und Wismut enthielten. Ähnliche Kryställchen wurden beim Einschmelzen von Nickel in Antimon erhalten.

Speiskobaltkryställchen wurden dadurch dargestellt, dafs man gepulverten, natürlichen Speiskobalt unter Glas in geschmolzenem Blei auflöste und wieder auskrystallisieren liefs. Es zeigten sich in dem Bleikönig kleine Drusen mit schönen, zu Gruppen vereinigten Würfelchen, von welchen einige Abstumpfungen der Ecken, andere Zeichnungen auf den Würfelflächen erkennen liefsen. Auch beim Zusammenschmelzen von 3 g Kobaltoxyd, 6 g Arsen, 1 g Kohle und 2 g Soda mit 100 g Blei unter Glasdecke wurden dieselben Würfelchen erhalten.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche haben bewiesen, dafs man die Fähigkeit der Metalle, im geschmolzenen Zustand gewisse Verbindungen aufzulösen und dieselben beim Erkalten wieder abzuscheiden, sehr gut zur Synthese krystallisierter, künstlicher Mineralien benutzen kann. Jedoch können, wie die eingehenden Versuche mit Schwefelsilber gelehrt, und alle ausgeführten Synthesen bestätigt haben, die betreffenden Substanzen sich nur dann in Krystallen abscheiden, wenn sie schwerer schmelzen als die Metalle, welche sie gelöst enthalten.

Folgende Tabelle enthält die im Laufe dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen.

Bezeichnung	Formel	Krystallform	Min. Name
Schwefelblei	PbS	Reguläre Würfel	Galenit
Selenblei	PbSe	„ „	Clausthalit
Schwefelwismut	Bi ₂ S ₃	Rhombische Nadelchen	Bismutit
Selenwismut	Bi ₂ Se (?)	Reguläre Oktaëder	
Selensilber	Ag ₂ Se	Reg. Rhombendodekaëder	Naumannit
Schwefelsilberwismut	AgBiS ₂	Reguläre Oktaëder	
Selensilberwismut	(Ag.Bi) ₂ Se(?)	„ „	
Arsenplatin	PtAs ₂	Regulär. ∞ 0 ∞ . 0. $\frac{\infty}{2}$ O ₂	Sperryolith
Antimonplatin	PtSb ₂	Regulär. Oktaëder u. Würfel	
Wismutplatin	PtBi ₂ (?)	Quadratische (?) Blättchen	
Antimonpalladium	PdSb ₂ (?)	?	
Wismutpalladium	PdBi ₂	Nadelchen	
Wismutgold	Au ₃ Bi	Regulär (?)	
Antimongold	Au ₃ Sb (?)	?	

In amorphem Zustand dargestellt, analysiert und beschrieben wurden außerdem:

Palladiumsulfür . . . Pd₂S,
Palladiumselenür . . . PdSe,
Platinselenür PtSe.

Im Laufe der Versuche wurde mehrfach beobachtet, daß Schwefel und Selen unter ganz gleichen äußeren Verhältnissen keine analogen Verbindungen bildeten.

So ergab Schwefel, in Wismut eingetragen, dem natürlichen Wismutglanz entsprechende Kryställchen, während Selen in Wismut nicht die erwartete, jenen isomorphe Verbindung Bi₂Se₃, sondern reguläre Oktaëder, wahrscheinlich von der Formel Bi₂Se bildete.

Beim Einschmelzen von Schwefelsilber in Wismut entstanden Oktaëder von der Zusammensetzung AgBiSe₂, indem sich Wismut gegen Silber umsetzte. Selensilber dagegen löste sich in Wismut unverändert auf und krystallisierte beim Erkalten in Rhombendodekaëdern aus.

Während Palladium mit einem Überschufs von Schwefel unter Borax geschmolzen die Verbindung Pd₂S ergab, erhielt man beim Schmelzen von Palladium mit überschüssigem Selen einen Körper von der Zusammensetzung PdSe.

Platin und Schwefel ließen sich nicht zusammenschmelzen, während Platin und Selen unter Borax die Verbindung PtSe ergaben, die erst beim Glühen an der Luft ihr Selen verlor.

Im überschüssigen Palladium bildete Schwefel Körperchen von der Formel Pd_2S , während Selen hier Körperchen bildete, welchen wahrscheinlich die Formel Pd_4Se zukommt.

Platin und Palladium bildeten im geschmolzenen Antimon und Wismut Verbindungen nach dem Typus des Pyrits, wie z. B. PtSb_2 . Gold bildete im Wismut die Verbindung Au_3Bi und eine derselben analoge wahrscheinlich auch im Antimon.

Anhang.

Durch die Lektüre des Werkes von Prof. BEHRENS¹ in Delft wurde ich darauf gebracht, auch bei den von mir ausgeführten Versuchen den Einfluß der Abscheidung gewisser Verbindungen in den Metallen auf die Struktur derselben etwas zu untersuchen.

BEHRENS führt in jenem Werke aus, daß fast jedes Metall krystallinisch erstarre, daß aber bei reinem Metall die Gruppen der Krystalle so vollkommen in einander wachsen, daß die krystallinische Struktur nicht mehr zu erkennen ist. Scheiden sich jedoch zwischen den Krystallen Oxyde oder Sulfide aus, so können dieselben den Zusammenhang der Krystalle der Metallmasse beeinträchtigen. Hierdurch erklärt sich die ganz allgemein beobachtete Erscheinung, daß geringe Mengen von Schwefel, Selen, Antimon, Arsen etc. manche Metalle leichtbrüchig machen, indem sie in denselben Verbindungen bilden, wie sie in der vorliegenden Arbeit beschrieben sind.

So zeigte Silber, welches 2% Schwefelsilber enthielt, auf der polierten und geätzten Schnittfläche unter dem Mikroskop sehr hübsch die Schwefelsilberkörperchen in unregelmäßigen Linien angeordnet, wie sie sich zwischen den Silberkrystallen ausgeschieden haben (Fig. 29). Durch diesen Schwefelsilbergehalt wird das Silber leichter brüchig und hat einen grauen, grofszackigen Bruch. Auch auf der Oberfläche der Silberbarren zeigte sich ein Gehalt an Schwefel oder Selen meistens durch stark hervortretende Krystallbildung an (vergl. Fig. 30). Auf der Oberfläche eines Feinsilberbarrens dagegen kann man meistens beobachten, wie die Silberkrystalle in einander gewachsen sind. Die Oberfläche ist vollkommen glatt und zeigt nur in schräg auffallendem Licht teils matte, teils hell glänzende, zackig in einander greifende Felder. Unter dem

¹ BEHRENS, *Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen*. Hamburg und Leipzig, LEOP. VOSS. S. 2 ff.

Mikroskop zeigt sich, daß dieser verschiedene Glanz von einer außerordentlich feinen Riefung herrührt, welche der Richtung entspricht, in welcher sich die kleinen Silberkryställchen zu größeren Gruppen vereinigen, die dann wiederum zu einer einheitlichen Masse zusammenwachsen. Der Bruch solchen reinen Silbers ist weiß und zähe.

Noch schöner lassen sich ähnliche Erscheinungen an Gold beobachten. Feingoldbarren zeigen oft auf der Oberfläche sehr feine, krystallinische Zeichnungen, die durch die verschiedene Wachstumsrichtung der Krystallgruppen entstehen und in den einzelnen

Fig. 29.

Fig. 30.

Fig. 31.

Gruppen zwei senkrecht zu einander stehende Axen erkennen lassen (Fig. 31).

20 g chemisch reines Gold wurden nach dem Schmelzen in ein flaches Thonschälchen ausgegossen und das erhaltene, flache Metallstück mit Königswasser geätzt. Weitere 20 g Gold, denen jedoch 200 mg = 1 % Blei zugesetzt worden war, wurden ebenso behandelt. Unter dem Mikroskop zeigte das reine Gold eine große Zahl dicht aneinander geschlossener, unregelmäßiger Felder von verschiedenem, je nach der Beleuchtung wechselndem Glanz (Fig. 32).

Das bleihaltige Gold dagegen zeigte kleinere Felder, durch dunkle Furchen von einander getrennt. In diesen hatte sich offenbar eine leichter schmelzbare Bleigoldverbindung abgeschieden, welche von der Säure stärker angegriffen wurde, als das reine Gold (Fig. 33). Solches bleihaltiges Gold ist daher sehr spröde und läßt sich leicht durchbrechen, während reines Gold sich bekanntlich durch seine außerordentliche Duktilität auszeichnet. In der Nähe der Bruchstelle zeigte ein Stück bleihaltiges Gold Risse, welche genau den Fugen zwischen den einzelnen Krystallen folgten (Fig. 34). Die zwischen den Krystallen ausgeschiedene Bleigoldlegierung ließ sich nicht isolieren. Bei antimonhaltigem Gold, welches ganz dieselben

Erscheinungen aufweist, wurde versucht, die Zwischensubstanz herauszulösen. Königswasser zerstörte dieselbe. Auch durch Behandeln des Goldes mit Quecksilber liefs sie sich nicht isolieren. Wohl aber führte die Elektrolyse zum Ziel. Bei Verwendung einer Goldchloridlösung als Elektrolyt überzog sich das antimonhaltige Gold (2% Sb) mit einer grauen Haut, die von Zeit zu Zeit abfiel. In derselben liefsen sich noch viele Goldteilchen erkennen, die sich aber nicht entfernen liefsen. Sie enthielt 10% Antimon. Bei der Elektrolyse in einer Cyangoldlösung zeigten sich in dem Gold Anhäufungen grauer Körperchen, die sich, nachdem etwas mehr Gold gelöst war, abbürsten liefsen. Ihre genaue Zusammensetzung liefs sich nicht feststellen, da eine Probe 22%, eine andere 41% Au ergab. Jedenfalls war der Goldgehalt höher, vielleicht ebenfalls der Formel Au_3Sb entsprechend, denn es ist kaum anzunehmen, dafs

Fig. 32.

Fig. 33.

Fig. 34.

die Verbindung sich aus Gold ärmer ausscheiden sollte, als aus Antimon. Aus einer goldreichen Verbindung wird aber die Elektrolyse leicht ziemlich viel Gold auslösen können.

Bei Wismut und Antimon wurde insofern ein Einfluß eines Gehaltes an Platin, Palladium und Gold auf das Gefüge dieser Metalle beobachtet, als ein solcher Gehalt eine auffallend kleinere Krystallbildung des Wismut und Antimons zur Folge hat. Die sich ausscheidenden Körperchen hindern eben auch hier den festen Zusammenhalt der einzelnen Krystallgruppen.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde teils im ersten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin, teils im Betriebslaboratorium der Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. im Wintersemester 1893/94 und Sommersemester 1894 ausgeführt.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1895.