

- 9e. *Aëtosaurus crassicauda* n. sp. nebst Beobachtungen über das Becken der Aëtosaurier. Ebenda 1907.
- Plesiosaurier aus dem oberen Lias von Holzmaden. *Palaeontogr.* 57. Stuttgart 1910.
- Reptilien und Säugetiere in ihren Anpassungserscheinungen an das marine Leben. *Jahresh. Ver. vaterl. Naturk. Stuttgart* 1905.
10. Vorträge in vielen *Jahresh. Ver. vaterl. Naturk. Württemberg. Stuttgart* 1888—1913.
- Die Triaszeit in Schwaben. Ein Blick in die Urgeschichte an der Hand von R. BLEZINGER's geologischer Pyramide. 40 p. 6 Textfig. Ravensburg 1900.
- Wüstenreise eines Geologen in Ägypten. Kosmos. 1906.
- Die ostafrikanischen Dinosaurier. WITTING, Samml. wiss. Vorträge. Heft 1. Leipzig 1912.
- Die neuesten Dinosaurierfunde in der schwäbischen Trias. *Die Naturwissenschaften.* Berlin 1913.
- Führer durch das Kgl. Naturalienkabinett zu Stuttgart. I. Die geognostische Sammlung Württembergs, zugleich ein Leitfaden für die geologischen Verhältnisse und die vorweltlichen Bewohner unseres Landes. 82 p. 42 Textfig. Stuttgart 1905.
11. Der Petrefaktensammler. Ein Leitfaden zum Sammeln und Bestimmen der Fossilien Deutschlands. 276 p. 72 Taf., 139 Textfig. Stuttgart 1910.
- Leitfaden für den geologischen Unterricht in den württembergischen Schulen. 57 p. 8 Taf., 13 Textfig. Stuttgart 1913.
- Wandtafeln:
- Die Naturerscheinungen der Erde. Als Einführung in die physikalische Geographie und allgemeine Geologie. 12 Taf. Stuttgart.
  - Die Entwicklung der Erde und ihrer Bewohner. Mit Schichtenprofilen, Leitfossilien und landschaftlichen Rekonstruktionen. 7 Taf. Stuttgart.

## Zerlegung des Speiskobalts und Löllingits durch Luftoxydation.

Von A. Beutell und Fr. Lorenz in Breslau.

Mit 1 Textfigur.

Der Speiskobalt gehört, trotzdem er sich in wohlgeformten Kristallen findet, zu den Mineralien, welche eine außerordentlich wechselnde Zusammensetzung aufweisen. Zwar wird ihm in den Hand- und Lehrbüchern der Mineralogie die von BERZELIUS aufgestellte Formel  $As_2Co$  zugeschrieben, doch kommt ihm dieselbe nur ausnahmsweise zu. Die folgende Zusammenstellung enthält außer den in HINTZE, Handbuch der Mineralogie, p. 810—812, verzeichneten Analysen auch die inzwischen hinzugekommenen. Weggelassen haben wir in der Tabelle 1 nur diejenigen Analysen, welche sich infolge starker Verunreinigung nicht zu Berechnung des Atomverhältnisses  $As : Co$  eignen.

Tabelle 1.  
Die bis jetzt bekanntesten Speiskobaltanalysen nach fallendem Arsengehalt geordnet.

No.	Fundort	Analytiker	% As	% S	% Co	% Ni	% Fe	% andere Metalle	Summe	Co- Atome	As- Atome	Co : As
1	Joachimsthal . . . .	MARIAN	74,52	1,81	11,72	1,81	5,26	1,00 Cu; 3,60 Bi	99,72	0,32	1,07	1 : 3,30
2	Schneeberg . . . .	BULL	77,82	—	3,38	11,57	6,35	0,88 Cu	100	0,37	1,04	1 : 2,81
3	Schneeberg . . . .	VOLLHARDT	76,19	0,61	21,71	—	0,30	0,12 Pb; 0,18 Bi	99,27	0,37	1,04	1 : 2,77
4	Schweina-Glücksbrunn	KRUSCH	75,04	1,61	10,93	6,12	5,22	0,31 Cu	99,23	0,38	1,05	1 : 2,73
5	Schneeberg . . . .	BULL	75,85	—	3,32	12,04	6,52	0,94 Cu	98,67	0,38	1,01	1 : 2,69
6	Schneeberg . . . .	VOLLHARDT	73,53	0,61	21,94	—	0,37	0,37 Pb; 0,31 Bi	97,27	0,38	1,02	1 : 2,68
7	Schneeberg . . . .	VOLLHARDT	75,78	0,61	2,30	19,89	0,47	0,01 Pb; 0,16 Bi	99,35	0,38	1,03	1 : 2,68
8	Wittichen . . . .	PETERSEN	69,70	4,71	10,11	8,52	5,05	0,94 Cu; 0,97 Bi	100	0,41	1,08	1 : 2,65
9	Schneeberg . . . .	RENETZKY	75,73	0,87	6,81	11,59	4,43	—	99,43	0,39	1,04	1 : 2,65
10	Schneeberg . . . .	VOLLHARDT	73,46	0,61	2,03	19,88	0,38	0,36 Pb; 0,41 Bi	97,25	0,38	1,00	1 : 2,63
11	Wolkenstein . . . .	VOLLHARDT	75,40	0,73	3,42	11,90	7,50	0,39 Cu	99,34	0,39	1,03	1 : 2,62
12	Schneeberg . . . .	MC CAY	71,19	0,30	21,19	—	1,35	4,58 Bi	98,61	0,35	0,98	1 : 2,55
13	Wolkenstein . . . .	VOLLHARDT	75,43	0,30	22,24	—	1,22	0,37 Bi	99,56	0,40	1,02	1 : 2,54
14	Riechelsdorf . . . .	STROMEYER	74,21	0,88	20,31	—	3,42	0,16 Cu	98,98	0,41	1,02	1 : 2,54
15	Riechelsdorf . . . .	BULL	76,09	—	4,55	12,25	6,82	—	99,72	0,41	1,01	1 : 2,52
16	Schweina-Glücksbrunn	RAMMELSBERG	74,47	1,53	19,73	—	4,27	—	100	0,41	1,04	1 : 2,51
17	Chatham . . . . .	GENTH	70,11	4,78	3,82	9,44	11,85	—	100	0,44	1,08	1 : 2,48
18	Schneeberg . . . .	KARSTEDT	74,80	0,85	3,79	12,86	7,33	—	99,63	0,41	1,02	1 : 2,47
19	Wolkenstein . . . .	VOLLHARDT	71,19	0,30	22,49	—	1,35	4,58 Bi	99,91	0,41	0,98	1 : 2,41
20	Riechelsdorf . . . .	SARTORIUS	73,53	0,94	9,17	14,06	2,24	—	99,94	0,43	1,01	1 : 2,35
21	Allemon t . . . . .	RAMMELSBERG	71,11	2,29	—	18,71	6,82	—	98,93	0,44	1,02	1 : 2,34
22	Chatham . . . . .	GENTH	67,44	5,62	3,85	10,17	12,92	—	100	0,47	1,08	1 : 2,29
23	Schneeberg . . . . .	LANGE	73,55	0,27	6,28	14,49	5,20	—	99,79	0,45	0,96	1 : 2,21

24	Schneeberg . . . . .	Mc Cay	71,53	1,38	18,07	1,02	7,31	0,01 Cu	99,32	0,46	1,00	1 : 2,19
25	Cerro de Cabeza de Vaca	DOMEYKO	68,51	0,70	15,16	2,62	7,16	—	94,15	0,43	0,94	1 : 2,18
26	Andreasberg . . . . .	KOBELL	72,00	0,43	1,94	7,00	17,39	—	98,76	0,45	0,97	1 : 2,17
27	Schneeberg . . . . .	Mc Cay	71,53	1,38	18,07	1,02	7,31	0,01 Cu	99,32	0,47	1,00	1 : 2,11
28	Riechelsdorf . . . . .	BOOTH	72,64	—	3,37	20,74	3,25	—	100	0,47	0,97	1 : 2,07
29	Joachimsthal . . . . .	MARIAN	71,47	0,58	3,62	21,18	2,83	0,29 Cu	99,97	0,47	0,97	1 : 2,05
30	Schneeberg . . . . .	HOFFMANN	70,37	0,66	13,95	1,79	11,71	1,39 Cu; 0,01 Bi	99,88	0,48	0,96	1 : 2,01
31	Kamsdorf . . . . .	RAMMELSBERG	70,34	—	—	28,40	—	—	98,74	0,48	0,94	1 : 1,94
32	Kamsdorf . . . . .	RAMMELSBERG	70,93	—	—	29,50	—	—	100,43	0,50	0,95	1 : 1,89
33	Dobschan . . . . .	A. LÖWE	71,13	0,36	6,91	11,57	9,70	—	100	0,51	0,96	1 : 1,88
34	Atakama . . . . .	SMITH	70,85	0,08	24,13	1,23	4,05	0,41 Cu	100,75	0,50	0,95	1 : 1,88
35	Colo . . . . .	ILES	63,82	1,55	11,59	—	15,99	0,16 Cu; 1,13 Bi	98,89	0,48	0,91	1 : 1,87
36	Schneeberg . . . . .	Mc Cay	68,40	1,06	4,20	24,95	0,69	0,21 Bi	99,51	0,51	0,95	1 : 1,86
37	Annivier-Tal . . . . .	BERTHIER	65,02	2,90	3,93	26,75	1,40	—	100	0,55	0,96	1 : 1,75
38	Riechelsdorf . . . . .	KLAUER	68,73	—	16,37	12,15	2,30	0,45 Cu	100	0,53	0,92	1 : 1,74
39	Chatham . . . . .	SHEPARD	70,00	—	1,35	12,16	17,70	—	101,21	0,55	0,93	1 : 1,70
40	Andreasberg . . . . .	HAHN	55,85	6,24	11,85	26,04	—	0,92 Cu	100,90	0,64	0,94	1 : 1,46
41	Riechelsdorf . . . . .	RAMMELSBERG	60,42	2,11	10,80	25,87	0,80	—	100	0,64	0,87	1 : 1,35
42	Riechelsdorf . . . . .	WEBER	59,38	2,22	18,30	19,38	0,72	—	100	0,65	0,86	1 : 1,32
43	Schneeberg . . . . .	SALVETAT und WERTHEIM	58,71	2,80	3,01	35,00	0,80	—	100,32	0,66	0,87	1 : 1,32

## Eigene Analysen von 3 Riechelsdorfer Varietäten.

1a)	Riechelsdorf . . . . .	FR. LORENZ	77,32	0,42	10,23	10,41	0,78	0,62 Sb; 0,13 Rückst.	99,91	0,36	1,05	1 : 2,87
1b)	Riechelsdorf . . . . .	FR. LORENZ	77,10	0,39	10,98	9,79	0,75	0,47 Sb; 0,56 Rückst.	100,04	0,36	1,04	1 : 2,85
14a	Riechelsdorf . . . . .	FR LORENZ	72,97	1,20	10,88	9,41	2,78	1,31 Bi; 0,58 Rückst.	99,63	0,41	1,03	1 : 2,53

Wie aus der letzten Kolonne ersichtlich ist, welche die von uns berechneten Atomverhältnisse enthält, schwankt die Zusammensetzung zwischen den Formeln  $As_{3,3}Co$  und  $As_{1,3}Co$ .

Da die unter dem Namen Tesseralkies zusammengefaßten Varietäten durch Übergänge mit dem Speiskobalt verbunden sind, lassen wir der Vollständigkeit wegen die Analysen der bis jetzt bekannten Vorkommen in Tabelle 2 (p. 363) folgen (HINZE, Handbuch, p. 881 u. 882); das Atomverhältnis  $As : Co$  ist von uns hinzugefügt.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, kommt dem Tesseralkies ebensowenig eine bestimmte Formel zu wie dem Speiskobalt, vielmehr schwankt seine Zusammensetzung zwischen  $As_{3,3}Co$  und  $As_{2,6}Co$ . Die Varietäten 1—11, sowie die beiden Speiskobalte von Riechelsdorf (1a und 1b) der Tabelle 1 könnten nach ihrer Zusammensetzung zum Tesseralkies gezählt werden. Da seine Kristallform scheinbar dieselbe ist wie die des Speiskobalts, und da sich eine Grenze zwischen Tesseralkies und Speiskobalt nicht ziehen läßt, so liegt kein Grund vor, den Tesseralkies als eigene Mineralspezies zu betrachten; er ist nichts anderes als ein arsenreicher Speiskobalt.

Schon G. ROSE (Krystallochem. Mineralsystem. 1852. p. 51) hatte die Richtigkeit der Formel  $As_2Co$  angezweifelt, wenn auch erst RAMMELSBERG mit Sicherheit die großen Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung nachwies (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1873. 25. p. 266; Mineralchemie. 1875. p. 28, 1895. p. 12); er betrachtete den Speiskobalt als isomorphe Mischung ganz verschiedener Arsenide wie  $AsR$ ,  $As_4R_3$ ,  $As_3R_2$ ,  $As_5R_2$  und  $As_3R$  mit  $S_2R$ .

GROTH hält den Speiskobalt nach seinen Beobachtungen für isomorph mit Pyrit und schreibt ihm daher die Formel  $As_2R$  zu, wobei er die Abweichungen von dieser Formel durch Verunreinigungen erklärt (Tab. Übers. 1882. p. 18). In den arsenärmeren Varietäten nimmt er die Beimengung von  $AsR$ , in den arsenreicheren diejenige von  $As_3R$  an.

Mit Recht wies BAUER (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1875. 27. p. 245) darauf hin, daß weder die Isomorphie mit Pyrit, noch die Beimengung von  $AsCo$  und  $As_3Co$  sichergestellt seien. Um die Zusammensetzung des Speiskobalts experimentell aufzuklären, hat auf GROTH'S Anregung VOLLHARDT (Inaug.-Diss. München 1886, GROTH'S Zeitschr. 1888. 14. p. 407) versucht, die Komponenten des Speiskobalts chemisch zu trennen. Er ging dabei von der Erwägung aus, daß Arsenide von so verschiedenem Arsengehalt wie  $As_3Co$ ,  $As_2Co$  und  $AsCo$  in bezug auf ihre Löslichkeit in Säuren so beträchtliche Unterschiede zeigen dürften, daß ihre Trennung dadurch ermöglicht werden könnte. Nach den Erfahrungen, die im hiesigen Mineralogischen Institut bei der Untersuchung von Pyrit, Markasit und Magnetkies (Inaug.-Diss. Breslau

Tabelle 2.  
Tesseralkieise, geordnet nach fallendem As-Gehalt.

No.	Fundort	Analytiker	% As	% S	% Bi	% Ni	% Co	% Fe	% andere Metalle	Summe	Co:As
1	Skutterud . . . . .	WÖHLER	79,20	—	—	—	18,50	1,30	—	99,00	1 : 3,14
2	Zschorlau, Sachsen. . . . .	FRENZEL	61,59	0,05	20,17	—	13,70	3,71	0,69 Cu; 0,16 Sb	100,07	1 : 3,09
3	Turtmanthal . . . . .	STAUDENMAIER	74,45	0,72	4,40	—	16,47	3,90	0,28 Gangart	100,22	1 : 2,98
4	Skutterud. . . . .	WÖHLER	79,00	—	—	—	19,50	1,40	—	99,90	1 : 2,96
5	Markirch . . . . .	VOLLHARDT	77,94	—	—	12,01	3,69	5,07	—	98,71	1 : 2,91
6	Skutterud. . . . .	SCHAEFER	77,84	0,69	—	—	20,01	1,51	—	100,05	1 : 2,88
7	unbekannt . . . . .	RAMSAY	46,10	—	37,64	5,66	10,18	0,55	—	100,13	1 : 2,82
8	Ballards Park, New Mexiko . . . . .	WALLER und MOSES	67,37	—	—	11,12	5,13	2,64	8,38 Ag; 4,56 SiO <sub>2</sub>	99,20	1 : 2,78
9	Ballards Park, New Mexiko . . . . .	WALLER und MOSES	78,10	—	—	12,89	5,95	3,06	—	100	1 : 2,78
10	Markirch . . . . .	VOLLHARDT	78,26	—	—	15,05	6,69	6,69	—	100	1 : 2,78
11	Skutterud. . . . .	FR. LORENZ	72,05	2,30	—	—	18,90	3,84	—	100,49	1 : 2,65

1913), sowie von Zinkblende, Wurtzit und Hauerit (Inang.-Diss. Breslan 1914; dies. Centralbl. 1915. p. 263) gemacht worden sind, können nur sehr schwache Lösungsmittel sichere Resultate liefern. Hierdurch erklärt es sich zweifelsohne, daß VOLLHARDT, der mit Salzsäure und Kaliumchlorat arbeitete, keine eindeutigen Erfolge hatte. Er kam zu dem Schluß, daß der bei der Lösung übrig bleibende Rückstand sich entweder als  $As_5R_2$  oder vielleicht als  $As_3R$  erweisen würde, dem auch freies Arsen beigemischt sein könnte. Die Entscheidung überläßt er späteren Untersuchungen.

Eine endgültige Klärung herbeizuführen ist der Zweck unserer Arbeit. Hier soll nur über die Hauptresultate berichtet werden; genauere Angaben über die angewandten Methoden finden sich in der demnächst erscheinenden Dissertation von FR. LORENZ.

Zu unseren Untersuchungen dienten 3 Varietäten von Riechelsdorf (Hessen), für welche die folgende Zusammensetzung ermittelt wurde:

	Varietät 1.	Varietät 2.	Varietät 3.
As <sup>e</sup> . . . . .	77,10 %	77,32 %	72,97 %
Sb . . . . .	0,47	0,62	—
Bi. . . . .	—	—	1,31
S . . . . .	0,39	0,42	1,70
Co . . . . .	10,98	10,23	10,88
Ni. . . . .	9,79	10,41	9,41
Fe . . . . .	0,75	0,78	2,78
Unlös. Rückst. .	0,56	0,13	0,58
	100,04	99,91	99,63

Nach Umrechnung von Antimon, Wismut und Schwefel in Arsen, sowie von Nickel und Eisen in Kobalt, ergeben sich die folgenden Atomverhältnisse:

$$As : Co = 2,85 : 1 \qquad 2,87 : 1 \qquad 2,53 : 1.$$

Um zunächst festzustellen, ob metallisches Arsen im Speiskobalt vorhanden ist, wurde das feine Pulver der Varietät 1 im Vakuum einer BEUTELL'schen Quecksilberpumpe (dies. Centralbl. 1911. p. 491; Jahresber. Schles. Ges. 1910. p. 1; Chemikerztg. 1910. No. 150) der Destillation unterworfen. Während freies Arsen zwischen 350 und 355° rasch überdestilliert, lieferte das Speiskobaltpulver bei 3½stündigem Erhitzen auf 410° keine Spur von Arsen. Hierdurch ist der Beweis erbracht, daß freies Arsen in unserem Speiskobalt nicht vorhanden ist; es können somit nur Arsenide beigemischt sein.

Im Anschluß hieran wurde versucht, ob sich durch Vakuumdestillation bei verschiedenen Temperaturen Anhaltspunkte für die Existenz der im Speiskobalt vorhandenen Arsenide gewinnen ließen. Durch Vorversuche waren die geeignetsten Destillationstemperaturen festgestellt worden. Nach dem völligen Evakuieren wurde das

Mineralpulver (Varietät 1) in einem Kaliglasröhrchen erhitzt, welches an die Quecksilberpumpe angeschlossen war. Der elektrische Ofen war vor dem Einführen des Röhrchens auf  $385^{\circ}$  eingestellt worden. Diese Temperatur empfahl sich, weil bei ihr das  $As_4O_6$ , welches sich stets an der Oberfläche bildet, leicht abdestilliert, ohne daß auch nur die geringste Zersetzung des Speiskobalts eintritt. Nach 22 Stunden war die Destillation beendet, und es waren dann  $2,23\%$   $As_4O_6$  überdestilliert. Nun wurde die Temperatur auf  $510^{\circ}$  gesteigert; durch täglich wiederholtes Herausnehmen und Wägen des Erhitzungsröhrchens wurden die abdestillierten Arsenmengen bestimmt. Nachdem die Destillation mit Unterbrechungen 186 Stunden bei  $510^{\circ}$  im Gang gehalten worden war, destillierte kein Arsen mehr ab. Das Pulver hatte dann die Zusammensetzung  $As_{0,91}Co$ , d. h. sehr angenähert  $AsCo$ . Eine bessere Übereinstimmung war bei den starken Verunreinigungen des Speiskobalts an Fe, Ni, Sb und S nicht zu erwarten. Eine später zu anderen Zwecken angestellte Destillation bei  $600^{\circ}$  lieferte für dieselbe Varietät nach 10 Tagen das Verhältnis  $Co:As = 1:1,01$  und bei Varietät 3 das Verhältnis  $Co:As = 1:1,05$ .

Der Ofen wurde jetzt auf  $700^{\circ}$  einreguliert und die Destillation bei dieser Temperatur noch 146 Stunden fortgesetzt. Als in 20 weiteren Stunden nur noch  $1\%$  Arsen abdestillierte, wurde der Versuch abgebrochen. Die Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der erzielten Resultate, welche die in Fig. 1 dargestellten Kurven liefern.

Tabelle 3.

## Vakuumdestillation der Varietät 1.

Temperatur	Destillat	Einzeldauer Stunden	Gesamtdauer Stunden
$385^{\circ}$	$2,23\%$ $As_4O_6$	$22\frac{1}{4}$	$22\frac{1}{4}$
$510$	$21,74\%$ As	42	$66\frac{1}{4}$
-	29,90 "	25	$91\frac{1}{4}$
"	35,00 "	$21\frac{3}{4}$	113
-	42,23 "	21	134
"	45,74 "	$16\frac{1}{4}$	$150\frac{1}{4}$
"	51,71 "	$22\frac{3}{4}$	173
"	53,04 "	13	186
700	60,20 "	$46\frac{1}{2}$	$232\frac{1}{2}$
-	61,52 "	$22\frac{1}{4}$	$254\frac{3}{4}$
"	66,03 "	16	$270\frac{3}{4}$
"	69,15 "	41	$311\frac{3}{4}$
-	70,21 "	20	$331\frac{3}{4}$

Sowohl bei  $510^{\circ}$  wie bei  $700^{\circ}$  verlaufen die Destillationskurven kontinuierlich; als einzige Verbindung hebt sich  $AsCo$  heraus, das als Rückstand bei  $510^{\circ}$  und  $600^{\circ}$  zurückbleibt. Weder bei  $As_2Co$  noch bei  $As_3Co_2$  ergeben sich Knickpunkte in den Kurven.

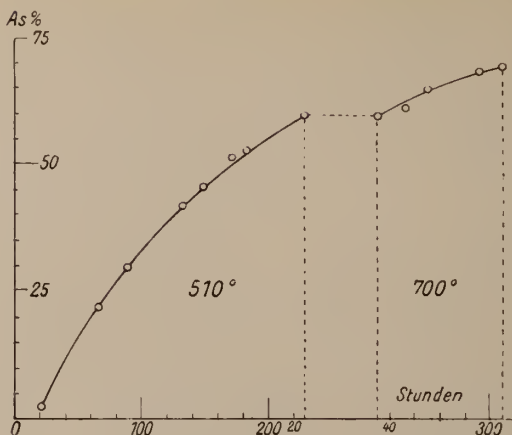


Fig. 1. Destillationskurven von Varietät 1.

Die Existenz der Verbindung  $\text{AsCo}$  ist durch die Destillation bei  $510^{\circ}$  und  $600^{\circ}$  sichergestellt, doch ist damit noch keineswegs bewiesen, daß  $\text{AsCo}$  bereits von vornherein im Speiskobalt vorhanden war; sicherlich ist der größte Teil des zurückgebliebenen Monarsenides durch Zersetzung höherer Arsenide entstanden.

Die Destillation bei  $700^{\circ}$  läßt erkennen, daß auch das Monarsenid des Kobalts noch beträchtliche Mengen Arsen abgibt, doch führte die Destillation nicht auf definierte, niedere Arsenide. Es war somit erforderlich, durch Untersuchungen auf rein chemischem Wege die erwünschte Klärung herbeizuführen. Die von uns benutzten chemischen Methoden sind teils analytischer, teils synthetischer Natur.

#### Oxydation des Speiskobalts durch den Luftsauerstoff.

Zur langsamen Oxydation wurde feines Pulver von Speiskobalt der Varietät 2 in verdünnter Salzsäure entweder an der Luft stehen gelassen oder zur Beschleunigung Luft durchgesaugt. Die Versuche wurden in verschiedenen Stadien abgebrochen, da sich naturgemäß zuerst die leicht zersetzbaren und erst hinterher die schwer zersetzbaren Arsenide herauslösten. Im allgemeinen wurde im Anfang, d. h. nach kurzer Dauer, nur die Lösung analysiert und die Zusammensetzung des Rückstandes berechnet, während am Ende der Versuchsreihe (der längste Versuch hatte 210 Tage in Anspruch genommen) aus praktischen Gründen der Rückstand analysiert wurde. Nur ausnahmsweise wurde zur Kontrolle sowohl die Lösung wie der Rückstand der Analyse unterworfen. Einen Überblick über die erhaltenen analytischen Resultate gibt die Tabelle 4 (p. 368), in der die durch Analyse gefundenen Zahlen mit Sternchen bezeichnet sind.



Betrachtet man zunächst den gelösten Anteil, so ergibt sich, daß zuerst das Atomverhältnis  $\text{Co} : \text{As} = 1 : 2,5$  auftritt, während sich am Schluß Kobalt und Arsen wie  $1 : 3$  verhalten. Bezeichnend ist hierbei, daß das zuerst beobachtete Verhältnis von  $1 : 2,5$  in allen Versuchen von 2 bis 8, d. h. bis zu einer Dauer von 39 Tagen, fast konstant bleibt, und daß erst dann sich ein rasches Ansteigen auf das Verhältnis  $1 : 3$  bemerkbar macht. Auch dieses tritt nicht erst am Ende auf, sondern es ist schon in dem Versuche 9 zu erkennen, wenn auch hier noch die Beimischung der zuerst gebildeten Lösung mit dem niedrigen Verhältnis stark bemerkbar ist. Da die zuerst in der Lösung auftretenden Kobalt- und Arsenmengen sich wie  $1 : 2,5$  verhalten, während das angewandte Mineralpulver die Formel  $\text{As}_{2,86}\text{Co}$  besitzt, muß sich naturgemäß das Arsen im Rückstande anreichern. Ebenso selbstverständlich ist es, daß der Arsengehalt im Rückstand wieder abnehmen muß, weil ja zuletzt die Lösung das Verhältnis  $\text{Co} : \text{As} = 1 : 3$  aufweist.

Nach unseren Versuchsergebnissen tritt in der Lösung zuerst das Arsenid  $\text{As}_3\text{Co}_2$  und dann  $\text{As}_3\text{Co}$  auf, während im Rückstand schließlich nur  $\text{As}_2\text{Co}$  verbleibt. Auffallend ist die Reihenfolge der Arsenide, weil sich dieselben nicht nach dem Arsengehalt ordnen. Man sollte glauben, daß das höchste Arsenid, d. h.  $\text{As}_3\text{Co}$  das löslichste, und das niedrigste,  $\text{As}_2\text{Co}$ , das unlöslichste sein müßte, doch tritt uns im Gegenteil gerade das mittlere  $\text{As}_3\text{Co}_2$  zuerst entgegen. In der Tat ordnen sich die von uns im Vakuum ermittelten Zersetzungstemperaturen nach dem Arsengehalt, auch beobachtet man bei der Einwirkung von Salpetersäure, daß das ursprüngliche Speiskobaltpulver  $\text{As}_{2,82}\text{Co}$  viel heftiger angegriffen wird als das übrigbleibende  $\text{As}_2\text{Co}$ .

Es war daher erwünscht, noch eine andere Varietät von Speiskobalt in derselben Weise zu untersuchen, um festzustellen, ob sie ebenfalls auch das Arsenid  $\text{As}_3\text{Co}_2$  führt. Die Versuche 14 und 15 der Tabelle 4, welche auf Grund dieser Erwägungen mit der Varietät 1 ( $\text{As}_{2,85}\text{Co}$ ) ausgeführt sind, haben auf etwas abweichende Resultate geführt, denn es hat sich hier das Verhältnis  $\text{Co} : \text{As} = 1 : 2,36$  und  $1 : 2,31$  ergeben. Die Existenz des Arsenids  $\text{As}_3\text{Co}_2$  erscheint hiernach noch nicht sicher, doch ist nach unseren Versuchen das Vorhandensein von  $\text{As}_3\text{Co}$  und  $\text{As}_2\text{Co}$  im Speiskobalt nicht mehr zu bezweifeln.

### Oxydation des Löllingits durch den Luftsauerstoff.

Die Untersuchung des Löllingits muß sich logischerweise an die des Speiskobalts anschließen, weil derselbe außer Kobalt- und Nickelarseniden stets auch Eisenarsenide enthält. Besonders bei unseren synthetischen Versuchen, zu welchen wir einen Speiskobalt mit  $2,78\%$

Tabelle 4.  
 Luftoxydation beim Speiskobalt, Varietät 2: (As<sub>282</sub>Co).

No.	Salz- säure cm <sup>2</sup>	Wasser cm <sup>3</sup>	Dauer Tage	in der Lösung				im Rückstand			
				Speis- kobalt %	Atome		Atomverhältnis		Atome		Atomverhältnis
				Co	As	Co:As	Co:Ni	Co	As	Co:As	Co:Ni
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2	100	5	6,46	0,0264	0,0653	*1:2,47	0,3648	1,0309	1:2,82	1:1,02
3	2	100	6	9,57	0,0393	0,0966	*1:2,46	0,3384	0,9656	1:2,95	—
4	4	50	1	11,35	0,0465	0,1148	*1:2,47	0,3245	0,9343	1:2,94	—
5	2	100	22	13,07	0,0526	0,1329	*1:2,52	0,3183	0,9161	1:2,87	—
6	2	100	22	13,13	0,0545	0,1322	*1:2,43	0,3122	0,8980	1:2,87	1:1,00
7	2	100	39	20,97	0,0826	0,2146	*1:2,59	0,3103	0,8987	1:2,93	—
8	4	50	4	29,29	0,1156	0,2996	*1:2,59	0,2822	0,8163	1:2,89	1:1,00
9	4	100	4	45,61	0,1582	0,4500	*1:2,84	0,2492	0,7313	1:2,93	—
10	4	50	21	71,69	0,2989	0,8522	1:2,85	0,2066	0,5809	1:2,81	—
11	4	50	30	92,44	0,3348	0,9695	1:2,87	0,0659	0,1787	1:2,71	—
12	4	50	30	91,89	0,3253	0,9528	1:2,92	0,0300	0,0614	*1:2,05	—
13	4	100	210	93,26	0,3312	0,9837	*1:2,97	0,0395	0,0781	*1:1,97	—
								0,0327	0,0645	*1:1,97	1:0,41
Luftoxydation beim Speiskobalt, Varietät 1.											
14	4	50	2	25,73	0,1094	0,2572	*1:2,36	—	—	—	—
15	4	50	2	25,16	0,1083	0,2504	*1:2,31	—	—	—	—

Eisen benutzten, trat diese Notwendigkeit gebieterisch zutage. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung herrschen beim Löllingit ähnliche Verhältnisse wie beim Speiskobalt, insofern die Analysen nur ausnahmsweise auf die ihm zugeschriebene Formel  $\text{As}_2\text{Fe}$  führen. Bei der Berechnung der Analysen verursacht der fast stets auftretende Schwefelgehalt Schwierigkeiten, da man nicht weiß, ob derselbe von mechanisch beigemengtem Magnetkies oder von isomorph beigemengtem Arsenkies herrührt. Wir haben für die bis jetzt bekannten Analysen, welche in HINTZE, Handbuch d. Min., p. 872 und 873, zusammengestellt sind, beide Rechnungen durchgeführt und dann für beide Fälle das Atomverhältnis  $\text{Fe}:\text{As}$  der Löllingite berechnet. Neu hinzugekommen sind nur die beiden Analysen 13 und 17 (N. Jahrb. f. Min. etc. 1911. II. p. 35, und 1913. II. p. 42). Die Tabelle 5 (p. 370 u. 371) enthält sämtliche bekannten Analysen, einschließlich der sogenannten Leukopyrite, geordnet nach fallendem Arsengehalt, wobei diejenigen Arsenwerte zugrunde gelegt sind, welche nach Abzug des Schwefels als Arsenkies ( $\text{S}_2\text{As}_2\text{Fe}_2$ ) erhalten wurden.

Wie die beiden letzten Kolonnen der Tabelle 5 erkennen lassen, wird das Atomverhältnis sehr geändert, je nachdem Arsenkies oder Magnetkies abgezogen wird. Während für den arsenreichsten Löllingit nach Abzug von Arsenkies die Formel  $\text{As}_{2,08}\text{Fe}$ , d. h. fast genau  $\text{As}_2\text{Fe}$  erhalten wird, führt die Abrechnung von Magnetkies auf die viel höhere Formel  $\text{As}_{2,38}\text{Fe}$ . Auch die 5 folgenden Analysen (2—6) führen bei Abrechnung von  $\text{SFe}$  auf höhere Arsenide als  $\text{As}_2\text{Fe}$ . Nach Abzug von Arsenkies hingegen ergibt sich bei der ersten Hälfte der Analyse sehr angenähert die Formel  $\text{As}_2\text{Fe}$ . Welche der beiden Umrechnungen die richtige ist, kann mit Sicherheit erst aus unseren synthetischen Versuchen geschlossen werden, über die wir in einer zweiten Mitteilung berichten wollen. Hier sei nur vorweggenommen, daß sich höhere Arsenide als  $\text{As}_2\text{Fe}$  nicht darstellen ließen; es liegt daher kein Anhalt dafür vor, höhere Arsenide, wie sie sich nach Abzug von Magnetkies berechnen, im Löllingit anzunehmen.

Der in den Löllingit-Analysen auftretende Schwefel ist somit in Form von Arsenkies beigemischt.

Um Einblick in die Zusammensetzung des Löllingits zu erlangen, wurde derselbe Weg beschritten wie beim Speiskobalt. Auch hier wurde das feine Löllingitpulver in Wasser und Salzsäure unter Durchsaugen von Luft oxydiert und nach verschiedenen Zeiten die Lösung oder der Rückstand analysiert. Das zu den Versuchen benutzte Löllingitmaterial stammt von Reichenstein in Schlesien aus der Grube „Reicher Trost“. Es stellt ein Durchschnittsmuster des in den dortigen Arsenwerken verarbeiteten Löllingits dar und war von Herrn Direktor Dr. SCHAEFERE, dem wir hierdurch zu großem Danke verpflichtet sind, speziell für unsere Zwecke dem üblichen Aufbereitungsverfahren verschiedene

Tabelle 5.

Analysen von Löllingit einschließlich Leukopyrit, nach fallendem Arsengehalt geordnet.

No.	Fundort	Analytiker	% As	% S	% Fe	Beimengung	Summe	Fe:As nach Abzug von	
								S <sub>2</sub> As <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	SFe
1	Schladmig . . . . .	WEIDENBUSCH	72,18	0,70	26,48	—	99,36	1:2,08	1:2,38
2	Brevik . . . . .	NORDENSKIÖLD	72,17	0,37	27,14	—	99,68	1:2,02	1:2,33
3	La Loreto . . . . .	DOMEYKO	71,58	0,87	27,35	—	99,80	1:2,01	1:2,15
4	Sätersberg . . . . .	SCHERER	70,09	1,33	27,39	—	98,81	1:1,99	1:2,13
5	Drums Farm . . . . .	GENTH	70,83	0,77	27,93	—	99,53	1:1,98	1:2,13
6	Carripo . . . . .	DOMEYKO	70,30	1,10	27,60	0,20 Ag	99,20	1:1,98	1:2,12
7	Breitenbrunn . . . . .	BEHNKE	69,85	1,10	27,41	1,05 Bi	99,41	1:1,98	1:2,08
8	Sätersberg . . . . .	SCHERER	70,22	1,28	28,14	—	99,64	1:1,95	1:2,07
9	Andreasberg . . . . .	ILLING	70,59	1,65	28,67	—	100,91	1:1,94	1:2,05
10	Dobschau . . . . .	NIEDWIEDZKI	70,11	0,81	28,21	—	99,13	1:1,92	1:2,04
11	Reichenstein . . . . .	GÜTLER	67,81	1,97	28,19	1,14 Bergart	99,11	1:1,92	1:2,04
12	Hüttenberg . . . . .	WEYDE	67,77	3,18	29,35	—	100	1:1,91	1:2,04

13	Markirch . . . . .	DÜRRFELD	67,26	3,29	29,45	—	100	1 : 1,91	1 : 2,04
14	Reichenstein . . . . .	HOFFMANN	65,99	1,94	28,06	2,17 Bergart	98,16	1 : 1,88	1 : 2,00
15	Reichenstein . . . . .	GÜTLER	66,59	1,93	28,28	2,06 „	98,86	1 : 1,88	1 : 2,00
16	Descubrideoa . . . . .	DOMEYKO	66,20	1,10	27,60	5,10 „	100	1 : 1,86	1 : 1,99
17	Tamela . . . . .	EERO MÄKINEN	71,09	—	28,70	—	99,79	1 : 1,85	1 : 1,99
18	Hüttenberg . . . . .	Mc CAY	68,87	1,09	29,20	—	99,16	1 : 1,83	1 : 1,96
19	Breitenbrunn . . . . .	Mc CAY	61,62	6,84	31,20	—	99,66	1 : 1,83	1 : 1,95
20	Breitenbrunn . . . . .	Mc CAY	61,18	6,63	31,20	—	99,01	1 : 1,83	1 : 1,92
21	Geyer . . . . .	BEHNKE	58,94	6,07	32,92	1,37 Sb	99,30	1 : 1,67	1 : 1,88
22	Reichenstein . . . . .	MEYER	63,14	1,63	30,24	3,55 Bergart	98,56	1 : 1,65	1 : 1,85
23	Reichenstein . . . . .	GÜTLER	66,57	1,02	31,08	0,92 „	99,59	1 : 1,65	1 : 1,72
24	Reichenstein . . . . .	KARSTEN	65,88	1,77	32,35	—	100	1 : 1,62	1 : 1,70
25	Reichenstein . . . . .	WEIDENBUSCH	65,61	1,09	31,51	1,04 Bergart	99,25	1 : 1,61	1 : 1,68
26	Reichenstein . . . . .	GÜTLER	61,52	0,83	29,83	6,07 „	98,25	1 : 1,58	1 : 1,66
27	Andreasberg . . . . .	JORDAN	55,00	8,35	36,44	0,01 Ag	99,80	1 : 1,53	1 : 1,64
28	Andreasberg . . . . .	ILLING	53,64	7,66	38,70	—	100	1 : 1,38	1 : 1,57
29	Pribram . . . . .	BROZ	63,21	—	35,64	—	98,85	1 : 1,32	1 : 1,32

Male unterworfen worden. Durch die sehr sorgfältige Trennung der Beimengungen auf Grund des spezifischen Gewichtes ist das Material, wie die beiden folgenden Analysen beweisen, außerordentlich rein.

	I	II
Fe . . . . .	29,05	28,86
As . . . . .	68,21	68,38
S . . . . .	1,32	1,32
Unlösl. Rückstand . .	1,21	1,21
Summe . . .	99,79	99,77

Rechnet man den Schwefel in Arsen um, so ergibt sich als Atomverhältnis:

I	II
As : Fe = 1 : 1,83 und	1 : 1,85

Hieraus ist zu schließen, daß der Löllingit aus einem Gemenge von  $As_2Fe$  mit einem oder mehreren niederen Arseniden besteht.

Die Tabelle 6, welche die zur Klärung der Zusammensetzung unternommenen Oxydationsversuche enthält, gibt einen Überblick über die Hauptergebnisse.

**Tabelle 6.**  
Luftoxydation des Löllingits.

No.	Dauer	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	cm <sup>3</sup> ClH	im ganzen gelöst o/o	in Lösung			im Rückstand		
					Atome Fe	Atome As	Fe:As	Atome Fe	Atome As	Fe:As
1	—	—	—	—	—	—	—	0,953	0,515	1 : 1,85
2	1 Tag	50	5	3,25	0,028	0,022	1 : 0,77	—	—	—
3	1 „	50	5	2,78	0,025	0,018	1 : 0,72	—	—	—
4	13 „	50	5	7,20	0,047	0,061	1 : 1,29	—	—	—
5	13 „	50	5	9,59	0,072	0,074	1 : 1,03	—	—	—
6	3Mon.	50	6	59,00	0,344	0,529	1 : 1,53	0,190	0,373	1 : 1,96
7	3 „	50	6	62,19	0,370	0,553	1 : 1,49	0,175	0,339	1 : 1,94

In den Versuchen 2 und 3 der Tabelle 6, welche nur einen Tag gedauert hatten, finden wir Eisen und Arsen in dem Verhältnis  $Fe : As = 1 : 0,74$ , das sehr annähernd auf die Formel  $As_3Fe_4$  paßt. Ob diese Verbindung wirklich im Löllingit vorhanden ist oder ob Zufallswerte vorliegen, kann, zumal da sich im ganzen nur 3% vom Löllingit gelöst hatten, erst durch die synthetischen Versuche entschieden werden, die wir in einer zweiten Mitteilung veröffentlichen wollen. Sichere Schlüsse lassen die Versuche 6 und 7 zu, welche 3 Monate in Gang gehalten wurden und bei denen 60% der angewandten Substanz in Lösung gegangen waren. Wir beobachten hier Eisen und Arsen in der

Lösung in Verhältnis  $\text{Fe} : \text{As} = 1 : 1,51$ , das fast genau der Formel  $\text{As}_3\text{Fe}_2$  entspricht. Der in diesen Versuchen unzersetzt gebliebene Rückstand hingegen führt auf das Verhältnis  $\text{Fe} : \text{As} = 1 : 1,95$ ; es kommt ihm also die Formel  $\text{As}_2\text{Fe}$  zu.

Es ist daher die Existenz der beiden Arsenide  $\text{As}_3\text{Fe}_2$  und  $\text{As}_2\text{Fe}$  gesichert, doch erscheint eine Bestätigung durch die Synthese nicht unerwünscht.

Breslau, Mineral. Institut der Universität, Januar 1915.

## Tiefengesteine von den Canarischen Inseln.

Von C. Gagel in Berlin.

In den Jahren 1862/63 hat K. v. FRITSCH sehr eingehende Studien auf den Canarischen Inseln und auf Madeira gemacht und umfangreiche und sehr interessante Sammlungen der dortigen Gesteine mitgebracht. Leider hat v. FRITSCH nur die Ergebnisse seiner Untersuchungen auf Tenerife selbst<sup>1</sup> veröffentlicht; der bei weitem größere Teil seiner Sammlungen und Beobachtungen ist unbearbeitet bzw. unveröffentlicht geblieben, und ein sehr wesentlicher Teil seiner Sammlungen schien spurlos verschwunden. Dem Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. WALTHER in Halle und den Bemühungen seiner Assistenten verdanke ich es nun, daß dieser auscheinend verloren gegangene Teil der v. FRITSCH'schen Sammlungen von den Inseln Gomera, Hierro, La Palma und Fuerteventura jetzt doch noch — wenigstens teilweise — wieder aufgefunden und mir zur Bearbeitung zugänglich gemacht ist, und es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. WALTHER hier meinen besten Dank dafür auszusprechen.

Schon die erste flüchtige Durchsicht dieser mir jetzt zum Studium zugänglich gemachten Gesteine ergab, daß auf Gomera, Hierro und, soweit das sehr dürftige vorhandene Material erkennen läßt, auch auf Fuerteventura ganz dieselben Gesteine vorhanden sind wie auf La Palma<sup>2</sup> und Madeira<sup>3</sup>, Teneriffa und Gran Canaria. Trachydolerite und Alkalibasalte in ihren verschiedensten Modifikationen, daneben auf Gomera auscheinend in weiter Verbreitung phonolithartige und sehr helle alkalitrachytartige Gesteine, die noch nicht näher untersucht sind, und unter den Ganggesteinen in erheblicher Verbreitung ganz typische Monchiquite. Einen anderen Teil der v. FRITSCH'schen Sammlungen von Fuerteventura

<sup>1</sup> Geologische Beschreibung der Insel Tenerife. 1868.

<sup>2</sup> COHEN, Über die sogenannten Hypersthenite von La Palma. Neues Jahrb. f. Min. etc. 1876. p. 747. — C. GAGEL, Die Caldera von La Palma. Zeitschr. d. Gesellsch. f. Erdk. Berlin 1908 Heft 3 und 4, und: Das Grundgebirge von La Palma. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1908. p. 25.

<sup>3</sup> C. GAGEL, Studien über den Aufbau und die Gesteine von Madeira. I und II. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1912 und 1914.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915](#)

Autor(en)/Author(s): Beutell A., Lorenz Fr.

Artikel/Article: [Zerlegung des Speiskobalts und Löllingits durch Luftoxydation. 359-373](#)