© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Synthese von Speiskobalt und Löllingit.

Von **A. Beutell** und **Fr. Lorenz** in Breslau.

Mit 4 Textfiguren.

Bei der Oxydation von Speiskobalt und Löllingit durch den Luftsauerstoff (dies. Centralbl. 1915. p. 359—373) waren in dem gelösten Teil die beiden Arsenide As_5Co_2 und As_3Fe_4 aufgetreten, doch blieb ihre Existenz noch zweifelhaft, weil eventuell Gemenge vorliegen konnten. So war es nicht ausgeschlossen, daß As_5Co_2 ein Gemisch der beiden Arsenide As_3Co und As_2Co darstellte, auch konnte durch Zufall ein einfaches Verhältnis zwischen Arsen und Metall zustande gekommen sein. Aus diesem Grunde war es nötig, die dort erhaltenen Resultate durch synthetische Versuche sicherzustellen.

In der Literatur finden sich für Kobalt nur Angaben über niedere Arsenide, sogenannte Kobaltspeisen, und zwar sind von Friedrich (Metallurgie, Zeitschr. f. d. gesamte Hüttenkunde. 1908. 1. p. 150) die Verbindungen As_2Co_5, $AsCo_2$ und As_2Co_3 hergestellt worden. Beim Eisen sind von demselben Forscher die beiden Arsenide $AsFe_2$ und As_2Fe_3 erhalten worden (a. a. O. 1907. 1. p. 129); die Existenz von AsCo und AsFe wird als wahrscheinlich hingestellt. Ferner gelang es Hilpert und Dieckmann (Bericht deutsch. chem. Ges. 1911. p. 2378—2385), die beiden Eisenarsenide As_2Fe und AsFe künstlich darzustellen.

Unseren synthetischen Versuchen lag dieselbe Idee zugrunde, die zur Darstellung der verschiedenen Desminhydrate geführt hatte (dies. Centralbl. 1915. p. 4—11). Ebenso wie sich durch Überleiten feuchter Luft bis zur Sättigung bei konstanten Temperaturen und konstantem Druck die verschiedenen Desminhydrate gebildet hatten, sollten mit Arsendampf die verschiedenen Arsenide dargestellt werden. Nur wenn chemische Verbindungen und nicht feste Lösungen vorlagen, mußte auch hier nach völliger Sättigung Gewichtskonstanz in einem mehr oder weniger ausgedehnten Temperatur-Intervall auftreten und nicht nur bei einer Temperatur. Da das Überleiten von Arsendampf bei gewöhnlichem Druck mit großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft ist, zogen wir es vor, die Versuche in zugeschmolzenen, vorher mit der Beutell'schen Quecksilberluftpumpe evakuierten Röhren vorzunehmen. Die nebenstehende Fig. 1 zeigt das Vakuumrohr mit Beschickung; bei späteren Versuchen wurden stets drei Versuchsröhrchen in demselben untergebracht, wodurch Parallelversuche mit verschiedenen Metallen angestellt werden konnten. Als Ausgangsmaterial diente entweder genügend entarsenter Speiskobalt und Löllingit oder auch Pulver von Kobalt.

Das Erhitzen fand in einem elektrischen Röhrenofen statt, dessen Temperatur mit einem Thermoelement aus Platin-Platin-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

rhodium gemessen wurde, welches mit einem Voltmeter verbunden war. Die gesamte Versuchsanordnung wird durch Fig. 2 veranschaulicht. Erst nachdem wir das Vakuumrohr mit Silberblech

Fig. 1. Natürliche Größe. V = Vakuumrohr, As = Arsenstückchen, r = Röhrchen für Speiskobalt, Kobalt oder Eisen.

umwickelt hatten, erreichten wir bei Parallelversuchen gute Übereinstimmung, weil hierdurch für das ganze Rohr eine völlig gleichmäßige Erhitzung gewährleistet wurde.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei gesteigerter Erhitzung stark vermehrt, weil die rasch zunehmende Tension des Arsendampfes ebenso beschleunigend wirkt wie die Erhöhung der Tem-

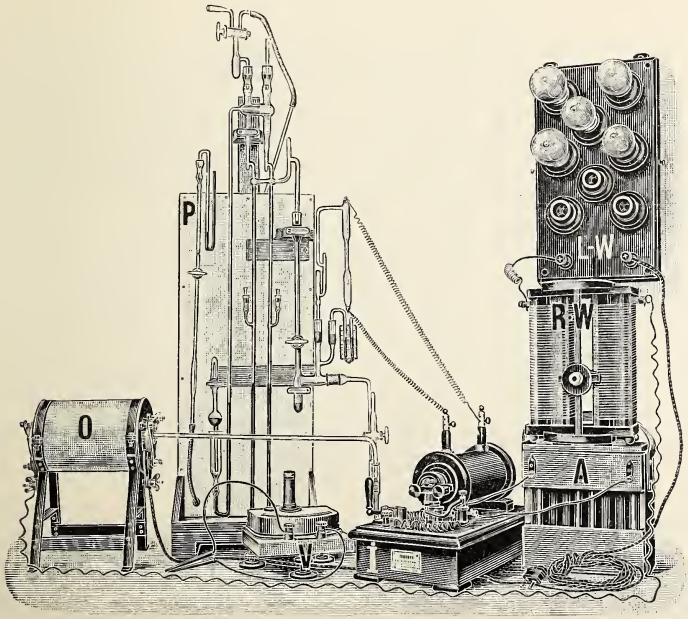

Fig. 2. P = Quecksilberpumpe, I = Induktor, O = elektrischer Ofen, L-W = Lampenwiderstand, R-W = Ruhstratwiderstand, A = Akkumulator, V = Voltmeter.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

peratur. Die Versuche waren z. T. sehr zeitraubend; in einigen Fällen war erst nach wochenlangem Erhitzen Sättigung eingetreten.

Tabelle 1, welche der Inaugural-Dissertation von Gibson, Breslau 1911, entnommen ist, liefert einen Einblick in die Beziehungen zwischen Tension und Temperatur des Arsendampfes.

Tabelle 1.

Arsentension für verschiedene Temperaturen.

Temperatur	Tension	Differenz für 10°
469,4° C	26,0 mm Hg	
476,3	31,6	8,1 mm Hg
488,4	50,9	16,1
499,9	67,4	14,4
512,3	96,2	23,4
526,4	131,6	25,1
557,4	269,9	44,6
568,9	334,1	55,8

Die Versuchstemperaturen erstreckten sich von 275—618°. Bei 275° ist die Arsentension noch sehr gering und daher die Reaktionsgeschwindigkeit äußerst langsam; niedere Temperaturen kommen deshalb für uns nicht in Frage. Nach oben war die Grenze dadurch gegeben, daß bei Dauerversuchen die Temperatur von 600° nicht weit überschritten werden durfte, weil sonst das Glas zu erweichen beginnt.

Gegen unsere Erwartung stellte sich heraus, daß mit steigender Temperatur immer höhere Arsenide entstanden. Während wir in der Vakuumdestillation gefunden hatten, daß sich zwischen 500° und 600° die höheren Arsenide des Speiskobalts unter Abgabe von Arsen in das Monarsenid As Co verwandelten, entstand im zugeschmolzenen Rohr in diesem Intervall das höchste Arsenid As_3 Co. Dieses unerwartete Ergebnis wird dadurch verursacht, daß die zersetzende Wirkung der höheren Temperatur mehr als ausgeglichen wird durch die überaus rasche Zunahme der Arsentension.

Synthese der Kobaltarsenide.

Wir gingen zunächst vom Speiskobalt aus, doch mußten wir, um hinterher das Erzpulver wieder mit Arsendampf sättigen zu können, zunächst eine genügende Menge Arsen durch Vakuumdestillation austreiben. Dieser Umweg ist nicht zu vermeiden, weil die Vakuumdestillation im allgemeinen auf keine einheitlichen Arsenide führt. Der Grund hierfür liegt, wie in der Arbeit über Desmin gezeigt

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

wurde (dies. Centralbl. a. a. O.), in der starken Kohäsion im Innern eines Massenteilchens, im Vergleich zu der schwachen an der Oberfläche. Deshalb zersetzen sich bei der Destillation im Innern andere Arsenide als an der Oberfläche, und es bleibt als Rückstand ein Gemenge. Nur ausnahmsweise, wenn das Beständigkeitsintervall groß ist, führt der Abbau auf eine einheitliche Verbindung, wie es z. B. bei AsCo zutrifft. Bei der Darstellung der Arsenide durch Sättigung mit Arsendampf spielt die Kohäsion keine Rolle, und so ergeben sich die einzelnen Arsenide nacheinander in verschiedenen Temperaturintervallen.

Der von uns benutzte Speiskobalt von Riechelsdorf in Hessen ergab bei der Analyse die folgende Zusammensetzung:

Arsen	72,97 %
Wismut	1,31
Schwefel	1,70
Kobalt	10,88
Nickel	9,41
Eisen	2,78
unlösl. Rückst.	0,58
Summe	99,63 %

Atomverhältnis R : As = 1 : 2,53.

Das feine Mineralpulver wurde zunächst bei 600° so lange im Vakuum erwärmt, bis kein Arsen mehr abdestillierte, und dann noch einige Stunden zwischen 600 und 700° weiter erhitzt; es hatte dann die Zusammensetzung R : As = 1 : 0,95. Nachdem es 12 Tage lang bei 275° im Arsendampf verblieben war, hatte es zwar deutlich Arsen aufgenommen, doch war das Verhältnis R : As nur auf 1 : 0,96 gestiegen. Da die Sättigung bei dieser schwachen Arsentension mehrere Monate in Anspruch genommen hätte, und da die Versuche wegen des Stromverbrauchs kostspielig sind, gingen wir zu höheren Temperaturen über. Das Beständigkeitsintervall muß jedoch, weil ein zwischen 0,96 und 1 liegendes Arsenid nicht angenommen werden kann, von 275° an gerechnet werden.

Die Versuchstemperatur wurde gesteigert, sobald in $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Tagen keine merkliche Arsenaufnahme stattgefunden hatte. Die Ergebnisse der synthetischen Versuche am Speiskobalt sind in Tabelle 2 (p. 14) zusammengestellt.

Die in der Tabelle festgelegten Beständigkeitsintervalle beanspruchen keine absolute Gültigkeit, denn wenn auch innerhalb eines Tages keine merkliche Arsenaufnahme nachzuweisen ist, so kann eine solche bei längerer Einwirkung doch noch eintreten. Die Anfangstemperatur eines Intervalls bedeutet daher nichts anderes, als daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei ihr bereits so groß ist, daß sie innerhalb 24 Stunden mit Sicherheit nachgewiesen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Tabelle 2.

Synthetische Versuche mit Speiskobalt, der durch Vakuumdestillation auf die Formel $As_{0,95}R$ gebracht worden war.

Temperatur	Dauer	Atomverhältnis R : As	Formel	Beständigkeits-Intervall
275°	12 Tage	1 : 0,96		
360	50 „	1 : 1,06	AsR	75°
350	42 Stunden	1 : 1,08		
355°	20 Tage	1 : 1,33	das Verhältnis muß wegen der Verunreinigungen als zufällig angesehen werden; es hat sich mit reinem Kobalt nicht bestätigt	
365	15 Stunden	1 : 1,33		
375	23 „	1 : 1,33		
385	24 „	1 : 1,33		
395°	20 Tage	1 : 1,84	As_2R	10°
405	15½ Stunden	1 : 1,84		
415°	96 Tage	1 : 2,41		
500	16 „	1 : 2,82	As_3R	118°
618	23 Stunden	1 : 2,84		

werden kann. Ähnlich verhält es sich mit den Endtemperaturen der Beständigkeitsintervalle. So haben wir als Höchsttemperatur für das Arsenid AsR die Temperatur von 350° angegeben, trotzdem wir in einem Dauerversuch von 9 Wochen bis auf das Verhältnis R : As = 1 : 1,50 gelangt waren. Auch bei 400° stieg in einem 8 Wochen fortgesetzten Versuche der Arsengehalt weit über das Verhältnis R : As = 1 : 2. In beiden Fällen haben wir diese langsam nebenher verlaufenden Prozesse vernachlässigt, um nicht das übersichtliche Bild, welches die Tabelle von den Hauptvorgängen gibt, zu verwischen.

In Wirklichkeit bestehen keine so scharfen Temperaturgrenzen zwischen der Bildung des einen und des anderen Arsenids, sondern es entstehen im allgemeinen mehrere gleichzeitig, von denen jedoch nur eins eine merkliche Reaktionsgeschwindigkeit besitzt.

Es haben sich die drei Arsenide AsR, As_2R und As_3R ergeben, von denen das Biarsenid nur in einem ziemlich beschränkten Temperaturintervall beständig ist. Bei As_2R und As_3R sind die Abweichungen, wie die Atomverhältnisse zeigen, größer, als die Versuchsfehler sein können, wofür die Verunreinigungen des Speiskobalts an Wismut, Schwefel und hauptsächlich an Eisen ver-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

antwortlich zu machen sind. Ob noch Zwischenarsenide existieren wie As_4R_3, konnte bei diesen starken Abweichungen nicht entschieden werden; es trat daher die Notwendigkeit an uns heran, noch Versuche mit reinem Kobalt anzustellen. Das Kobaltpulver war von C. A. F. Kahlbaum bezogen und wurde vor dem Gebrauch nochmals mit Wasserstoff reduziert. Die Versuchsanordnung war im übrigen genau dieselbe wie bei den Versuchen mit Speiskobalt. Die erzielten Resultate enthält die Tabelle 3.

Tabelle 3.

Darstellung der Kobaltarsenide aus reinem Kobalt.

Temperatur	Dauer	Atomverhältnis Co : As	Formel	Beständigkeits-Intervall
275°	12 Tage	1 : 0,16		
310	180 Stunden	1 : 0,97	AsCo	60°
325	34 „	1 : 1,03		
335	11 „	1 : 1,03		
345°	10 Stunden	1 : 1,08		
355	275 „	1 : 1,52	As_3Co_2	20°
365	19 „	1 : 1,55		
385°	250 Stunden	1 : 1,99		
395	14 „	1 : 2,02	As_2Co	20°
405	18 „	1 : 2,03		
415°	232 Stunden	1 : 2,49	As_5Co_2	15°
430	14 „	1 : 2,53		
450°	325 Stunden	1 : 2,96		
580	19 „	1 : 2,96	As_3Co	168°
618	18 „	1 : 2,99		

Über die Abgrenzung der Intervalle gilt das beim Speiskobalt Gesagte; auch hier konnten bei wochenlanger Fortführung der Versuche die Atomverhältnisse nach oben verschoben werden. Ein 9 Wochen dauernder Versuch mit Kobalt führte bei 350° auf die Formel $As_{1,68}Co$ (statt $As_{1,5}Co$), und bei 400° wurde in 8 Wochen die Formel $As_{2,14}Co$ (statt As_2Co) erhalten.

Außer den schon mit Speiskobalt erhaltenen Arseniden AsR, As_2R und As_3R hatte sich noch As_3Co_2 und As_5Co_2 gebildet. Während AsCo ein hellgraues Pulver mit einem deutlichen Stich ins Rote darstellt, färben sich die Arsenide durch die Arsenaufnahme immer dunkler, bis am Schlusse das schwarze As_3Co

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

erscheint. Die aus Speiskobalt erhaltenen Präparate sind den aus reinem Kobalt erhaltenen sehr ähnlich, doch fehlt ihnen der Stich ins Rote.

Von besonderem Interesse ist die Synthese von As_5Co_2, welches wir gelöst bei der Luftoxydation gefunden hatten (a. a. O.), dessen Existenz uns damals jedoch noch zweifelhaft erschien, weil es eine Mischung aus As_2Co und As_3Co sein konnte.

Nunmehr liegt kein Grund vor, an dem Vorhandensein von As_5Co_2 im Speiskobalt zu zweifeln.

Synthese der Eisenarsenide.

Um die Abweichung der aus dem Speiskobalt dargestellten Arsenide von den theoretischen Formeln aufzuklären, mußten sich, da unser Speiskobalt 2,78 % Eisen enthielt, folgerichtig an die Versuche mit reinem Kobalt solche mit Eisen anschließen. Als Ausgangsmaterial wählten wir denselben Löllingit aus Reichenstein, mit dem wir die Luftoxydation durchgeführt hatten (dies. Centralbl. 1915. p. 359—373). Wie beim Speiskobalt mußte zunächst im Vakuum Arsen abdestilliert werden, doch benutzten wir, da sich der Löllingit schwerer zersetzt, an Stelle des Kaliglasrohres ein Porzellanrohr. Nachdem wir das Erzpulver $3\frac{1}{2}$ Tage bis zur Rotglut erhitzt hatten, ergab die Analyse die empirische Zusammensetzung $As_{0,88}Fe$. Die synthetischen Versuche wurden genau wie beim Speiskobalt im Glasrohr unter Benutzung des elektrischen Ofens durchgeführt. Die Versuchsergebnisse enthält die Tabelle 4 (p. 17).

Daß in dem Intervall von 285° bis 325° die Tension des Arsendampfes so gering sei (Versuche 1—3 a), daß bei vier Tage langem Erhitzen keine Gewichtszunahme stattfinden konnte, ist kaum anzunehmen; wahrscheinlich gehört das Intervall einem niederen Arsenide an. Für die Existenz des bei der Luftoxydation in der Lösung gefundenen Arsenids As_3Fe_4 (dies. Centralbl. 1915. p. 372), das wir schon damals als zweifelhaft bezeichneten, hat die Synthese keinerlei Anhalt gegeben, obwohl das betreffende Nickelarsenid (As_3Ni_4) neuerdings nachgewiesen ist (Chase Palmer, Tetranickeltriarsenid (Maucherit) und seine Fähigkeit, Silber auszufällen. Groth's Zeitschr. 1915. **54**. p. 433—441). Das zweite in der Lösung vorhandene Arsenid As_3Fe_2 ist durch die Synthese sichergestellt; ebenso das Arsenid As_2Fe, das bei der Luftoxydation des Löllingits als Rückstand übrigblieb.

Bemerkenswert ist das große Beständigkeitsintervall von As_2Fe, der wichtigsten Komponente des Löllingits, weil es uns erklärt, weshalb derselbe als Differentiationsprodukt in den Reichensteiner Eruptivgesteinen auftreten kann.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Tabelle 4.

Synthese der Arsenide des Löllingits.

No.	Temperatur	Dauer	Atomverhältnis Fe : As	Formel	Beständigkeits-Intervall
1	285°	15 Stunden	1 : 0,89	—	
2	315	42 „	1 : 0,89	—	
2 a	315	43 „	1 : 0,88	—	
3	325	40 „	1 : 0,89	—	
3 a	325	40 „	1 : 0,88	—	
4	335°	46 Stunden	1 : 0,90	As Fe	
5	340	126 „	1 : 1,03	„	
6	350	$10\frac{1}{2}$ „	1 : 1,03	„	50°
7	360	44 „	1 : 1,08	„	
8	375	$24\frac{1}{2}$ „	1 : 1,09	„	
9	385	$23\frac{1}{2}$ „	1 : 1,12	„	
10	395°	541 Stunden	1 : 1,56	$As_3 Fe_2$	
10 a	395	536 „	1 : 1,55	„	
11	405	$55\frac{1}{2}$ „	1 : 1,57	„	20°
11 a	405	$55\frac{1}{2}$ „	1 : 1,59	„	
12	415	37 „	1 : 1,59	„	
12 a	415	37 „	1 : 1,62	„	
13	430°	$56\frac{1}{2}$ Stunden	1 : 1,68	$As_2 Fe$	
13 a	430	$56\frac{1}{2}$ „	1 : 1,70	„	
14	460	21 „	1 : 1,73	„	
14 a	460	21 „	1 : 1,74	„	
15	500	60 „	1 : 1,85	„	188°
15 a	500	60 „	1 : 1,86	„	
16	530	41 „	1 : 1,87	„	
16 a	530	41 „	1 : 1,87	„	
17	618	$111\frac{1}{2}$ „	1 : 1,90	„	
17 a	618	$111\frac{1}{2}$ „	1 : 1,90	„	

Die Bildungstemperaturen der reinen Kobaltarsenide und der aus Löllingit gewonnenen Eisenarsenide geben klaren Aufschluß über die beim Speiskobalt auftretenden Abweichungen von den genauen, theoretischen Formeln. Zur Erleichterung der Übersicht haben wir unsere sämtlichen synthetischen Resultate in der Tabelle 5 zusammengestellt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Tabelle 5.

Vergleich der Arsenide des reinen Kobalts und Eisens mit den aus Speiskobalt erhaltenen.

Temperatur	Arsenide des Eisens gefunden am		Arsenide des Kobalts gefunden an			
	Löllingit		reinem Kobalt		Speiskobalt	
	Fe : As	Formel	Co : As	Formel	R : As	Formel
275°	—		—		1 : 0,96	
285	1 : 0,89		—		—	
310	—		1 : 0,97		—	
315	1 : 0,89		—	AsCo	—	
325	1 : 0,89		1 : 1,03		—	AsR
335	1 : 0,90		1 : 1,03		—	
340	1 : 1,03	AsFe	—		—	
345	—		1 : 1,08		—	
350	1 : 1,03		—		1 : 1,08	
355	—		1 : 1,52	As_3Co_2	1 : 1,33	
360	1 : 1,08		—		—	
375	1 : 1,09		1 : 1,55		1 : 1,33	As_2R
385	1 : 1,12		1 : 1,91		1 : 1,33	
395	1 : 1,55		1 : 2,02	As_2Co	1 : 1,84	
405	1 : 1,58	As_3Fe_2	1 : 2,03		1 : 1,84	
415	1 : 1,59		1 : 2,49	As_5Co_2	1 : 2,41	
430	—		1 : 2,53		—	
450	—		1 : 2,96		—	
460	1 : 1,74	As_2Fe	—		—	As_3R
500	1 : 1,86		—	As_3Co	1 : 2,82	
580	—		1 : 2,96		—	
618	1 : 1.90		1 : 2,99		1 : 2,84	

Wie die Tabelle erkennen läßt, kann man die für Speiskobalt experimentell erhaltenen Formeln aus den für reinen Kobalt und Löllingit gefundenen ohne weiteres ableiten. Daß die Sättigung bei Speiskobalt nicht auf As_3R, sondern nur auf $As_{2,84}R$ führt, hat seinen Grund in dem Zusammenfallen der Intervalle des Triarsenids des Kobalts As_3Co mit dem Biarsenid des Eisens As_2Fe. Anstatt As_2R fanden wir beim Speiskobalt nur $As_{1,84}R$, also ebenfalls zu wenig Arsen. Ein Blick auf die Tabelle ergibt als Ursache das Zusammenfallen der Beständigkeitsintervalle von As_2Co mit den der beiden Eisenarsenide AsFe und As_3Fe_2. In beiden Fällen sind die Abweichungen von der theoretischen Formel bedingt durch die höhere Bildungstemperatur der Eisenarsenide.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Mikroskopische Untersuchung.

Nachdem durch Analyse und Synthese die im Speiskobalt und Löllingit enthaltenen Komponenten festgestellt waren, wurde versucht, die einzelnen Arsenide auch mit Hilfe des Mikroskops festzustellen. Herr Prof. Dr. Oberhoffer von der hiesigen Technischen Hochschule war so freundlich, uns einige Erzstückchen anschleifen und polieren zu lassen. Die folgenden Abbildungen Fig. 3 und Fig. 4 sind nach Photographien hergestellt, welche er uns mit einem metallographischen Mikroskop hergestellt hatte, das mit Opakilluminator versehen war. Auch an dieser Stelle sagen wir ihm unseren verbindlichsten Dank.

Bei der mikroskopischen Prüfung stellte sich heraus, daß die Erscheinungen am Speiskobalt so komplizierter Natur waren, daß zu ihrer sicheren Deutung umfangreiche Untersuchungen erforderlich waren. Einfacher lagen die Verhältnisse beim Löllingit. Es sollen daher hier nur die mikroskopischen Ergebnisse am Löllingit mitgeteilt werden, während die am Speiskobalt einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

In Übereinstimmung mit den chemischen Ergebnissen, welche als Hauptkomponenten die beiden Arsenide As_3Fe_2 und As_2Fe festgestellt hatte, zeigt das mikroskopische Bild zwei deutlich verschiedene Substanzen. Für das bei der Luftoxydation in geringer Menge gefundene As_3Fe_4, dessen Existenz noch zweifelhaft ist, ergab sich kein Anhaltspunkt. Fig. 3 stellt den ungeätzten Schliff bei 120facher Vergrößerung dar. Die ganze Erzmasse erscheint fast weiß, und nur der Serpentin hebt sich als dunkle Ader ab. Erst nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure stellt sich heraus, daß das Erz inhomogen ist. Der größte Teil nimmt eine bleigraue Färbung an, und nur einzelne Adern und unregelmäßige Flecke bewahren ihre ursprüngliche, fast silberweiße Färbung. Fig. 4 gibt ein Bild des geätzten Schliffes bei 80facher Vergrößerung. Die ziemlich dunkel gefärbte Grundmasse ist in der Mitte des Gesichtsfeldes von einer breiten hellen Ader durchsetzt; kleinere helle Erzpartien sind auch unten rechts zu erkennen. Die schwarzen Stellen rühren von Serpentin her.

Die chemische Identifizierung der beiden Arsenide stößt auf keine Schwierigkeiten, wenn man sich das Mischungsverhältnis derselben vor Augen führt. Die Zerlegung des Löllingits durch Luftoxydation (dies. Centralbl. 1915. p. 359—373) führt, wie aus der Tabelle 6, p. 372, zu entnehmen ist, auf die Zusammensetzung

As_3Fe_2	61 %	
As_2Fe	36 „	
As_3Fe_4	3 „	(nicht sichergestellt).

Da die vorherrschende Substanz offensichtlich die dunklere ist, so muß sie als das Sesquiarsenid As_3Fe_2 gedeutet werden.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

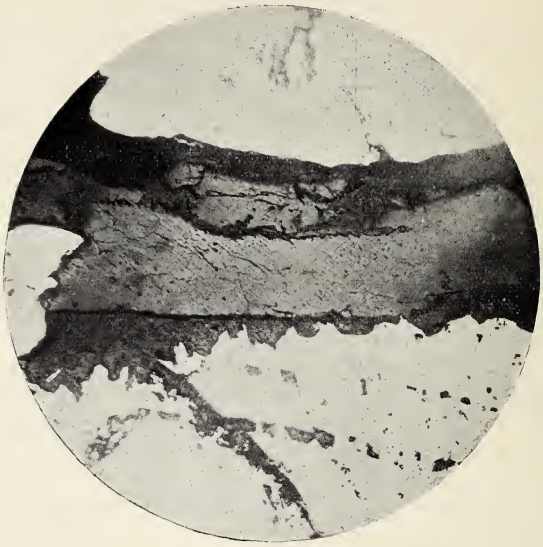

Fig. 3. Löllingit, ungeätzt im auffallenden Licht. Vergr. 1 : 120.

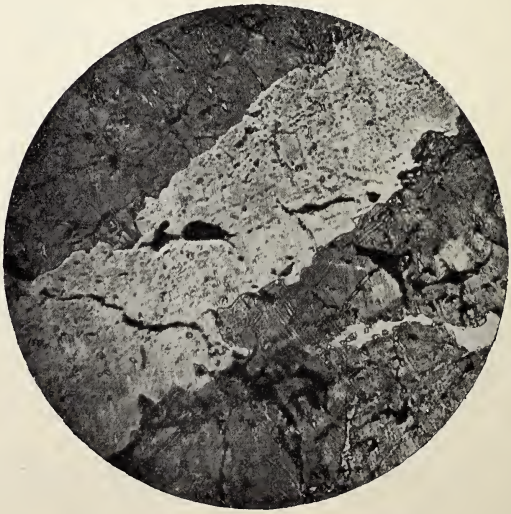

Fig. 4. Löllingit, geätzt im auffallenden Licht. Vergr. 1 : 80.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Daß sie, wie aus der Anfärbung hervorgeht, von der verdünnten Salpetersäure stärker angegriffen wird als das Biarsenid As_2Fe, ist nach den Resultaten der Luftoxydation nicht überraschend, denn sie war dabei völlig in Lösung gegangen, während das Biarsenid unzersetzt zurückblieb. Die stark zurücktretende, fast silberweiße Substanz, welche von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird, stellt das Biarsenid As_2Fe dar.

Die Synthese von Speiskobalt und Löllingit war durchgeführt worden, weil bei der Zerlegung der beiden Mineralien durch Luftoxydation (dies. Centralbl. 1915. p. 359—373) die in Lösungen gefundenen Verhältniszahlen von Metall und Arsen keine sicheren Schlüsse auf die Existenz der entsprechenden Verbindungen in fester Form ziehen ließen. Erst nachdem die jetzigen Versuchsreihen zu Ende geführt sind, lassen sich die Ergebnisse der beiden Mitteilungen feststellen. Die folgende Zusammenstellung enthält daher außer den Resultaten der synthetischen Versuche auch diejenigen der Zerlegung von Speiskobalt und Löllingit durch den Luftsauerstoff.

Ergebnisse der Zerlegung von Speiskobalt und Löllingit durch Luftoxydation und ihrer Synthese.

1. Die unter dem Namen Speiskobalt und Chloanthit zusammengefaßten Mineralien entsprechen keiner einfachen Formel, sondern sind Mischungen von verschiedenen Arseniden.
2. Die langsame Oxydation mit Luft gestattet eine quantitative Trennung dieser Mischungskomponenten.
3. In dem von uns untersuchten Speiskobalt Varietät 2 von Riechelsdorf, dem die empirische Zusammensetzung $As_{2,87}Co$ zukam, wurden die Arsenide As_2Co, As_5Co_2 und As_3Co nachgewiesen, welche, wie aus Tabelle 4, p. 368, zu entnehmen ist, in folgender Weise gemischt sind: 63 % As_3Co, 30 % As_5Co_2 und 7 % As_2Co.
4. Durch Synthese neu dargestellt sind die Arsenide $AsCo$, As_3Co_2, As_2Co, As_5Co_2 und As_3Co.
5. Nach den synthetischen Versuchen erscheint es möglich, daß außer den drei von uns im Riechelsdorfer Speiskobalt gefundenen Arseniden auch $AsCo$ und As_3Co_2 auftreten.
6. Die Synthese der Kobaltarsenide läßt die Entstehung des Speiskobalts auf pyrogenem Wege zu; bei gesättigtem Arsendampf besitzen die höchsten Arsenide die höchsten Bildungstemperaturen.
7. Freies Arsen ist im Speiskobalt nicht enthalten.
8. Der Tesseralkies stellt ein Gemisch von As_3Co mit niederen Arseniden dar und gehört daher in die Gruppe des Speiskobalts.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

9. Der Reichensteiner Löllingit entspricht keiner bestimmten Formel, sondern besteht wesentlich aus einer Mischung von As_3Fe_2 (etwa 61 %) und As_2Fe (etwa 36 %); die Anwesenheit von As_3F_4 ist nicht sichergestellt.
10. Durch Synthese neu dargestellt ist das Eisenarsenid As_3Fe_2.
11. Die Anwesenheit von AsFe muß in den Löllingiten angenommen werden, welche weniger als 66 % Arsen enthalten wie die in Tabelle 5, p. 370 (a. a. O.) unter No. 28 und 29 verzeichneten.
12. Der Schwefelgehalt des Löllingits rührt von beigemengtem Arsenkies her.
13. Die beiden Hauptkomponenten des Löllingits (As_3Fe_2 und As_2Fe) sind auch mikroskopisch festzustellen.

Breslau, Mineral. Institut der Universität, August 1915.

Über subaquatische Rutschungen.

Von **F. X. Schaffer.**

Mit 1 Textfigur.

In einem Aufsatze: „Über rezente und fossile subaquatische Rutschungen und deren lithologische Bedeutung“ (Neues Jahrb. f. Min. etc. 1908. II.) hat Arnold Heim diese Erscheinung an mehreren Schweizer Seen besprochen, ähnliche aus dem Auslande erwähnt und ihre Folgen für die Sedimentation hervorgehoben. Es ist durchaus unzweckmäßig, für diese Rutschungen nach Analogie der subaërischen Solifluktion den Ausdruck Subsolifluktion zu verwenden, denn *subsolum* kann, wie im Französischen *soussol*, nur „Untergrund“, aber nicht Boden eines Gewässers bedeuten, und wenn in einer Fußnote beigefügt wird, daß die Vorsilbe *sub* „unter Wasser“ ausdrücken soll, so zeigt dies, daß der Ausdruck dem Autor selbst unverständlich erscheint und nur eine Vergewaltigung des Begriffes ist, wie sie leider in neuerer Zeit die Sucht, neue termini technici zu prägen, zeitigt.

Unter den Beispielen, die Arn. Heim von fossilen subaquatischen Rutschungen anführt, ist aber keines von zwingender Beweiskraft und besonders das der Öhninger Mergel wohl viel eher als Zusammenschub eines plastischen Sediments zwischen starren Schichten anzusehen, da ein Fließen der Oberfläche der abgerutschten Partie und eine diskordante Überlagerung zu erkennen sein müßte, während es sich dort, wie ausdrücklich bemerkt wird und aus der Abbildung hervorgeht, um ein scharfes Abschneiden der gefalteten Partie an

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: 1916

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

Artikel/Article: Synthese von Speiskobalt und Löllingit. 10-22