

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Zur Genese von Speiskobalt und Chloanthit auf Erzgängen.

Von **A. Beutell** in Breslau.

Mit 12 Textfiguren.

Während sich für die Zinnerzgänge ziemlich allgemein die DAUBRÉE'sche Hypothese Geltung verschafft hat, nach welcher der Zinnstein durch Sublimation aus dem granitischen Magma entstanden ist, hat man die Genese der Kobalt- und Nickelarsenide bisher nicht in diesem Sinne aufgefaßt. Es ist dies eigentlich überraschend, weil in allen Handbüchern der Erzlagerstättenlehre auf die enge Verknüpfung der Zinnerzlagerstätten mit den edlen Silber-Kobaltgängen hingewiesen wird; auch sind arsenhaltige Erze wie Arsenikalkies, Arsenkies und Fahlerz auf Zinnsteingängen ganz gewöhnliche Mineralien. Nur die Bildung des Arsens selbst wird z. T. durch Sublimation erklärt, wie z. B. die des Arsens von Nagyág; auch das Arsenerzvorkommen von Rothenzeehau in Schlesien wird als Exhalationsprodukt eines granitischen Magmas angesehen (SACHS, Die Bodenschätze Schlesiens. Leipzig 1906. p. 54).

Über die Entstehung der Speiskobalt- und Chloanthitgänge selbst finden sich bis zum heutigen Tage keine näheren Angaben in der Literatur der Erzlagerstätten.

Wegen des offensichtlichen Zusammenhanges zwischen den Zinnerzlagerstätten und den Gängen der edlen Kobaltformation habe ich es für die Kobalt- und Nickelarsenide übernommen, experimentell festzustellen, welche Gründe sich für oder wider die Sublimationstheorie beibringen lassen. Um der Diskussion eine reelle Grundlage zu geben, mußte vor allem die Darstellung von Kobalt- und Nickelarseniden mit Hilfe von Arsendämpfen versucht werden, und zwar nach einer Methode, die sich auch auf die Mineralbildung auf Erzgängen übertragen ließ. Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Synthese der Kobalt- und Eisenarsenide, sowie auch der Nickelarsenide unternommen worden (dies. Centralbl. 1916. p. 10 bis 22 und p. 49—56).

Daß die Exhalationsprodukte eines Magmas unter Umständen Arsendämpfe enthalten, ist nicht zweifelhaft, sind doch bedeutende Arsenerzlagerstätten an Eruptivgesteine geknüpft. Es sei erinnert an das ausgedehnte Löllingitvorkommen von Reichenstein in Schlesien (dies. Centralbl. 1914. p. 592—604), das sich als magmatisches

Differentiationsprodukt eines Peridotits erwiesen hat. Die chemische und mikroskopische Untersuchung dieses Arsenerzes (dies. Centralbl. 1915. p. 359—373 und 1916. p. 19—21) hat den Beweis erbracht, daß dasselbe ein Gemenge verschiedener Arsenide darstellt. Seine Zusammensetzung ist eine Funktion von Druck und Temperatur, und es ist selbstverständlich, daß außer den flüssigen oder festen Phasen der Eisenarsenide auch dampfförmiges Arsen auftreten mußte.

Es bleibt zu entscheiden, ob auch die übrigen Bedingungen für die Bildung von Kobalt- und Nickelarseniden aus Arsendampf vorhanden waren. Die Synthese der Kobalt-, Nickel- und Eisenarsenide erforderte nach unseren Untersuchungen (a. a. O.) Temperaturen zwischen  $300^0$  und  $600^0$ , und so wird zunächst die Frage aufzuwerfen sein, ob in den hier in Betracht kommenden Erzgängen mit derartigen Hitzegraden zu rechnen war. Die Frage ist unbedingt zu bejahen, denn sämtliche bekannte Speiskobaltreviere finden sich in unmittelbarer Nähe von Eruptivgesteinen. So sehen wir z. B. die Gänge des obererzgebirgischen Bergreviers (Schneeberg, Johanngeorgenstadt, Joachimsthal) gebunden an Granite und eruptive Gneise, während die von Cobalt-Ontario an Diabase und Peridotite geknüpft sind. Daß die Bildung der Kobalterze unter dem Einfluß der benachbarten Eruptivgesteine vor sich gegangen ist, wird allgemein als erwiesen angesehen. Nach den bisherigen Untersuchungen besteht kaum noch ein Zweifel darüber, daß die Zinnsteingänge des Erzgebirges älter sind als die der Kobalt-Silberformation. Während die Zinnsteinbildung sich unmittelbar an die Erstarrung der umgebenden Granite anschließt und daher bei sehr hohen Hitzegraden stattgefunden hat, setzt die Entstehung des Speiskobalts bedeutend später ein. Schon lange vor der Erzbildung waren die Gangspalten aufgerissen und hatten sich zunächst mit Quarz (Hornstein) und dann mit Schwespat ausgekleidet; erst als durch die intensiven Prozesse, die sich in den Gängen abgespielt hatten, der größte Teil der Gangminerale wieder zerstört war, traten Bedingungen ein, welche der Bildung von Kobalt- und Nickelarseniden günstig waren. Temperaturen von  $300—600^0$  erscheinen auf den Gängen durchaus wahrscheinlich.  $\ddagger$

Daß zu hohen Temperaturen der Bildung von Speiskobalt nicht günstig waren, kann daraus entnommen werden, daß in den Zinnsteingängen kein Speiskobalt auftritt; auch sind dort, wo sich Zinnsteingänge und Kobaltgänge kreuzen, keine Übergänge zwischen beiden vorhanden. Ein direkter Beweis für die schädliche Wirkung der höheren Temperatur, wie sie in tieferen Schichten herrscht, ist darin zu erblicken, daß die Kobaltgänge in größerer Tiefe verlaufen und sich nicht bis an den Granit selbst verfolgen lassen, während die Zinnsteinbildung auch im Granit selbst vor sich ge-

gangen ist. Nur am „Weißen Hirsch“ bei Schneeberg (Sachsen) finden sich ausnahmsweise reiche Speiskobalte im Granit selbst. Daß die Gangfüllung unter der Mitwirkung pneumatolytischer Prozesse vor sich gegangen ist, wird durch den ziemlich verbreiteten Flußpat bewiesen; auch ist das gediegen Arsen, welches die Kobalterze in den Gängen ständig begleitet, in diesem Sinne zu deuten. An eine etwaige Reduktion von Sauerstoffsalzen des Arsens ist bei der außerordentlichen Beständigkeit derselben nicht zu denken; vielmehr sind umgekehrt die auftretenden Arsenate als sekundäre Oxydationsprodukte aufzufassen. Wichtig ist das häufige Auftreten von gediegen Arsen in den Speiskobaltgängen auch deshalb, weil es jeden Zweifel darüber beseitigt, daß die Genese der Kobalt- und Nickelarsenide unter Ausschluß der Luft stattgefunden hat.

Die bisherigen Betrachtungen lassen erkennen, daß auf den Kobalterzgängen sowohl die für die Bildung der Arsenide erforderliche Temperatur, sowie auch die nötigen Arsenmengen vorhanden waren. Nunmehr wird es sich darum handeln, zu prüfen, welche Anhaltspunkte unsere synthetischen Laboratoriumsversuche für die Genese in der Natur liefern.

Wie bereits hervorgehoben, hat die Bildung des Speiskobalts in den Erzgängen unter Luftabschluß, d. h. in geschlossenen Räumen stattgefunden; doch erscheint es vielleicht unzweckmäßig, daß die synthetischen Versuche im Vakuum angestellt worden sind. Auf den Erzgängen muß ganz im Gegenteil mit sehr beträchtlichem Druck gerechnet werden, besitzt doch der allgegenwärtige Wasserdampf bei seiner kritischen Temperatur ( $365^{\circ}$ ) bereits einen Druck von 212 Atmosphären. Mit solchen Spannungen verglichen ist die Arsentension, die bei  $600^{\circ}$  erst  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre beträgt, allerdings außerordentlich klein. Wird es unter diesen Umständen möglich sein, aus Versuchen in zugeschmolzenen, vorher evakuierten Röhren, in denen als einziger Druck die winzige Arsentension wirksam ist, Schlüsse auf die Vorgänge in der Natur zu ziehen? Welchen Einfluß werden die stark komprimierten Gase und Dämpfe auf den Verlauf der chemischen Reaktionen ausüben? Da nur neutrale Gase in Betracht kommen — denn sonst würden wir heute keine Arsenide in den Gängen vorfinden —, ist die Frage sehr einfach zu beantworten. Die Gegenwart dieser neutralen, stark komprimierten Atmosphäre wird die chemischen Prozesse merklich verzögern, weil der Arsendampf, um zu den absorbierenden Metallarseniden zu gelangen, erst durch eine Schicht arsenärmerer, infolge der Absorption vielleicht annähernd arsenfreier, Gase diffundieren muß. Abgesehen von dieser Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Arsenierung im Erzgange genau so verlaufen wie im Vakuumrohr, denn sie hängt außer der chemischen Affinität einzig und allein von der Arsentension

und der Temperatur ab. Die Anwendung des Vakuums war somit wegen zahlreicher experimenteller Vorteile berechtigt, ja sogar geboten.

In einem elektrischen Röhrenofen (dies. Centralbl. 1916. p. 10 — 11 Fig. 2) läßt sich die Temperatur unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln ziemlich konstant erhalten. Da sie von der Mitte des Ofens aus nach den Enden naturgemäß abfällt, so mußte das Versuchsrohr (a. a. O. p. 11. Fig. 1) mit Silberblech umwickelt werden; erst hierdurch wurde erreicht, daß das Vakuumrohr an allen Stellen genau dieselbe Temperatur hatte, was deshalb unbedingt nötig war, weil das Arsen von den Stellen höherer Temperatur zu den niederen hindestilliert. Wendet man stets einen Überschuß von Arsen an, so wird hierdurch gleichzeitig konstante Tension gewährleistet.

Wie steht es nun in dieser Beziehung in den Gängen? Den elektrischen Ofen vertritt hier das angrenzende Eruptivgestein. Von seiner Temperatur und seiner größeren oder geringeren Nähe hängt mithin die Erwärmung des Ganges ab, doch wird sie in hohem Maße beeinflußt von der thermischen Leitfähigkeit des umgebenden Gesteinsmaterials. Eine so gleichmäßige Wärmeverteilung, wie sie im Ofen mit dem Silberblech erreicht wird, ist auf Gängen nicht zu erwarten. Temperaturdifferenzen sind dort sicherlich vorhanden gewesen. Aus diesem Grunde fehlt hier selbstverständlich die konstante Arsentension, und infolgedessen wird das Arsen von den Orten höherer Temperatur nach den niederen Temperatur abwandern, wo es sich als gediegen Arsen niederschlagen wird. Daß die aus derselben Grube geförderten Speiskobalte eine so verschiedene Zusammensetzung aufweisen, ist bei ihrer Bildung durch Sublimation zu erwarten, weil der höheren Temperatur höhere Arsenide entsprechen und umgekehrt. Ein Gleichgewichtszustand dürfte auf Gängen auch nicht annähernd eintreten, weil die mittlere Temperatur eines Ganges nicht konstant bleiben kann. Das vordringende Magma heizt die Gänge langsam an, und hinterher kühlen sie sich ebenso langsam wieder ab. Nun vollzieht sich diese Temperaturänderung zwar in sehr großen Zeiträumen, und daher könnte für kürzere Intervalle annähernde Konstanz der mittleren Gangtemperatur eintreten. Aber dieser Zustand wird schwerlich von langer Dauer sein, denn die hochgespannten Gase und Dämpfe werden zeitweilig, vielleicht periodisch einen Ausweg finden. Der auf diese Weise herbeigeführte große Arsenverlust wird sich ziemlich rasch wieder ersetzen, und zwar nicht allein durch die Verdampfung des überall vorhandenen gediegen Arsens, sondern auch durch die Verwandlung höherer Arsenide in niedere, weil alle sich hier abspielenden Prozesse reversibler Natur sind. Im allgemeinen wird man auf Gängen mit gesättigtem Arsendampf zu rechnen haben.

Bei der Einwirkung von Arsendämpfen auf Kobaltpulver (dies. Centralbl. 1916. p. 14. Tab. 2) hatten sich die Arsenide  $\text{AsCo}$ ,  $\text{As}_3\text{Co}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Co}$ ,  $\text{As}_5\text{Co}_2$  und  $\text{As}_3\text{Co}$  gebildet, doch führte die quantitative Zerlegung eines Riechelsdorfer Speiskobalts von der Zusammensetzung  $\text{As}_{2,87}\text{Co}$  nur auf die drei letzten Arsenide, die in folgendem Verhältnis gemischt waren:

7%  $\text{As}_2\text{Co}$ , 30%  $\text{As}_5\text{Co}_2$  und 63%  $\text{As}_3\text{Co}$ .

Für das Vorkommen des Monarsenids des Kobalts  $\text{AsCo}$  in der Natur hat auch die mikroskopische Untersuchung keinen Anhalt gegeben, doch ist das entsprechende Nickelarsenid  $\text{AsNi}$  (Rotnickelkies) im Speiskobalt und Chloanthit ganz gewöhnlich. Das Sesquiarsenid  $\text{As}_3\text{Co}_2$  hingegen tritt höchstwahrscheinlich als mikroskopischer Gemengteil in arsenärmeren Speiskobalten auf (dies. Centralbl. 1916. p. 209. Fig. 9).

Synthetische Versuche, welche mit entarsentem Speiskobalt von Riechelsdorf angestellt worden waren, hatten nur auf  $\text{AsR}$ ,  $\text{As}_2\text{R}$  und  $\text{As}_3\text{R}$  geführt; es fehlten die beiden komplizierteren Verbindungen  $\text{As}_3\text{R}_2$  und  $\text{As}_5\text{R}_2$ . Es liegt dies nicht daran, daß sie sich nicht gebildet haben, sondern an den ungenauen stöchiometrischen Verhältnissen, welche durch die Verunreinigungen des natürlichen Speiskobalts mit Eisen, Schwefel und Antimon bedingt sind (vergl. Tab. 5, a. a. O. p. 18). Aus diesem Grunde sind den genetischen Betrachtungen die an reinem Kobalt erhaltenen Bildungstemperaturen zugrunde gelegt worden. Die folgende Tabelle enthält die ermittelten Werte.

#### Bildungstemperaturen der Kobaltarsenide bei gesättigtem Arsendampf.

Zwischen 275° und 335° entsteht hauptsächlich $\text{AsCo}$						
„	345	„	365	„	„	$\text{As}_3\text{Co}_2$
„	385	„	405	„	„	$\text{As}_2\text{Co}$
„	415	„	430	„	„	$\text{As}_5\text{Co}_2$
„	450	„	618	„	„	$\text{As}_3\text{Co}$ .

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese Zusammenstellung nur die Hauptvorgänge widerspiegelt; die in langen Zeiträumen bei konstanter Temperatur angestellten Dauerversuche lassen keinen Zweifel darüber (dies. Centralbl. 1916. p. 52—55), daß nebenher in geringer Menge auch höhere Arsenide entstehen.

Daß die höchsten Arsenide den höchsten Temperaturen entsprechen und nicht umgekehrt, rührt von der mit steigender Temperatur sehr schnell zunehmenden Arsentension her.

Von den in der Tabelle 1 zusammengestellten 46 Speiskobalt-Analysen (dies. Centralbl. 1915. p. 360 und 361) führen 33 auf

höhere Arsenide als  $\text{As}_2\text{Co}$  und nur 13 auf niedere. Im Durchschnitt ist das Verhältnis aus allen Analysen

$$\text{Co} : \text{As} = 1 : 2,24.$$

Setzt man auch die 11 Analysen von Tesseralkies in Rechnung (a. a. O. p. 363), was genetisch völlig begründet ist, so gelangt man zu dem Verhältnis 1 : 2,37. Bei der großen Anzahl von Analysen kann man, ohne einen großen Fehler zu begehen, die mittlere Zusammensetzung des Speiskobalts durch die Formel  $\text{As}_{2,37}\text{Co}$  ausdrücken.

Wenn man sich daher eine Vorstellung über die Temperaturen machen will, die zur Zeit der Entstehung des Speiskobalts in den Gängen geherrscht hat, so müssen die Bildungstemperaturen der höheren Arsenide  $\text{As}_2\text{Co}$ ,  $\text{As}_3\text{Co}_2$  und  $\text{As}_3\text{Co}$  zugrunde gelegt werden.

Das Biarsenid entsteht in größerem Maßstabe erst von  $385^\circ$  ab, während die Anfangstemperatur des Triarsenids erst bei  $450^\circ$  liegt. Beide Temperaturen liegen bereits höher als die kritische Temperatur des Wassers.

Bei der Wichtigkeit, welche die Bestimmung der Temperaturgrenzen auf den Speiskobaltgängen besitzt, erscheinen weitere Anhaltspunkte sehr wünschenswert, denn man könnte den Einwand erheben, daß im Laufe der großen geologischen Zeiträume auch die Nebenreaktionen, die hier unberücksichtigt blieben, eine wichtige Rolle spielen. In dieser Beziehung sind die vergleichenden Versuche von Interesse, welche ich mit Speiskobalt-, Kobalt- und Nickelpulver angestellt habe (dies. Centralbl. 1916. p. 54 und 55). Bei  $400^\circ$  schreitet die Arsenaufnahme des Kobalts und Nickels fast in gleicher Weise voran, wenn auch das Nickel trotz seiner größeren chemischen Affinität bereits etwas zurückbleibt. Dies macht sich in noch höherem Maße bei  $450^\circ$  bemerkbar; während das Kobalt bis zu der Formel  $\text{As}_{1,78}\text{Co}$  gelangt ist, hat das Nickelarsenid erst die Zusammensetzung  $\text{As}_{1,55}\text{Ni}$  erreicht. Die Ursache ist in der stärkeren Sinterung des Nickelarsenids zu suchen, welche vielleicht dadurch verursacht wird, daß sich infolge größerer Affinität bei seiner Arsenierung mehr Wärme entwickelt als beim Kobalt. Daher wird bei  $450^\circ$  der Fortgang der Arsenierung für Nickel durch Sinterung zum Stehen gebracht, für Kobalt aber nicht. Die auffallende Tatsache, daß der Rotnickelkies  $\text{AsNi}$  zwischen lauter höheren Kobaltarseniden auftritt, während das Monarsenid des Kobalts  $\text{AsCo}$  fehlt, findet hierdurch eine einfache Erklärung. In den Kobaltgängen dürfte die Temperatur der Sinterung des Nickelarsenids  $\text{AsNi}$  noch etwas höher liegen, weil die Einwirkung der Arsendämpfe durch die große Menge neutraler Gase und Dämpfe abgeschwächt wird.

Der unteren Grenztemperatur für die Bildung höherer Kobaltarsenide von  $385^{\circ}$  kann nunmehr eine untere Grenztemperatur für die Sinterung des Monarsenids des Nickels von  $450^{\circ}$  an die Seite gestellt werden. In dem engen Temperaturintervall von  $385^{\circ}$  bis  $450^{\circ}$  könnte sich nach den synthetischen Versuchen die Bildung des Speiskobalts vollzogen haben.

Um auch einen festen Anhaltspunkt für die obere Grenze zu gewinnen, wurde versucht, durch Temperaturerhöhung die Kobaltarsenide zum Sintern und dadurch gleichzeitig die Arsenaufnahme zum Stehen zu bringen. Denn falls dieser Versuch geglückt wäre, hätten von der festgestellten Versuchstemperatur ab neben den höheren auch niedere Kobaltarsenide bestehen können; das Fehlen derselben in der Natur hätte dann dargetan, daß diese Versuchstemperatur auf den Gängen nicht erreicht worden war.

Bei den Versuchen wurden je 200 mg Kobalt- und Nickelpulver während 21 Stunden mit überschüssigem Arsen im Vakuumrohr zunächst auf  $510^{\circ}$  erhitzt; nach dem Abkühlen wurde die Arsenaufnahme durch Wägen festgestellt. Nur das Nickelarsenid war bei der gewählten Versuchstemperatur fest zusammengesintert. Die Gewichtszunahme lieferte die beiden Verhältnisse

$$\text{Co:As} = 1:2,43 \quad \text{und} \quad \text{Ni:As} = 1:1,24.$$

Die Arsenaufnahme des Nickels betrug infolge der Sinterung wenig mehr als die Hälfte von der des Kobalts.

Die nächsten beiden Versuche wurden bei  $550^{\circ}$  im elektrischen Ofen in genau der gleichen Weise durchgeführt. Nach 21 Stunden war das Nickelarsenid wiederum stark gesintert; das Kobaltarsenid war jedoch nur stellenweise und so schwach zusammengebacken, daß es mit einem Glasstäbchen leicht zerrieben werden konnte. Die Atomverhältnisse waren die folgenden:

$$\text{Co:As} = 1:2,86 \quad \text{und} \quad \text{Ni:As} = 1:1,58.$$

Zwei bei  $590^{\circ}$  angestellte Parallelversuche führten in 21 Stunden auf die Verhältnisse

$$\text{Co:As} = 1:2,93 \quad \text{und} \quad \text{Ni:As} = 1:1,67.$$

Auch hier bildet das Nickelarsenid eine fest gesinterte Masse, während das Kobaltarsenid, das in der kurzen Zeit von 21 Stunden fast genau die Formel  $\text{As}_3\text{Co}$  erreicht hat, ein lockeres Pulver darstellt.

Aus den angeführten Versuchen geht unzweideutig hervor, daß bei höheren Temperaturen auch das stark gesinterte Nickelarsenid, obwohl es naturgemäß hinter dem pulverförmigen Kobaltarsenid zurückbleibt, noch Arsen über das Verhältnis 1:1 hinaus aufnimmt. Sieht man sich die vorhandenen Rotnickelkiesanalysen auf den Arsengehalt hin an, so findet man, daß sie teils mehr,

teils weniger Arsen angeben, als der Formel  $\text{AsNi}$  entspricht. Der höchste Arsengehalt beträgt 60,77 % neben 30,33 % Ni und 8,90 % Co (HINTZE, Handbuch der Mineralogie. p. 623. No. XIII), woraus sich das Atomverhältnis  $\text{Ni} : \text{As} = 1 : 1,21$  berechnet. Fast denselben Wert hatte ich bei 510° bereits in 21 Stunden erreicht, während bei höheren Temperaturen viel reichlichere Arsenaufnahme eingetreten war.

Aus der Tatsache, daß die natürlichen Rotnickelkiese nicht über das Verhältnis  $\text{Ni} : \text{As} = 1 : 1,21$  hinausgehen, ist der Schluß zu ziehen, daß die Temperatur von 510° auf den Kobalterzgängen nicht erreicht worden ist; in den langen Zeiträumen, die zur Bildung des Speiskobalts nötig waren, hätte die Arsenierung bei dieser Temperatur viel weiter fortschreiten müssen, denn das höchste Nickelarsenid  $\text{As}_2\text{Ni}$  konnte schon bei 400° erhalten werden.

Hiermit ist auch die obere Temperaturgrenze auf den Speiskobaltgängen mit ziemlicher Genauigkeit festgelegt: Sie muß über 450° (Beginn der Sinterung von  $\text{AsNi}$ ), aber unter 510° liegen; da sich die Bildung des Speiskobalts nicht in wenigen Stunden vollzogen haben kann, so ist sie näher bei 450° als bei 510° zu suchen. Das ganze Bildungsintervall dürfte 100° (von 385° bis etwa 485°) nicht übersteigen.

Daß die obere Temperaturgrenze für die Bildung des Speiskobalts nicht sehr hoch liegen kann, geht auch daraus hervor, daß der natürliche Speiskobalt im Durchschnitt nur die Zusammensetzung  $\text{As}_{2,37}\text{Co}$  besitzt, während bei 510° in 21 Stunden bereits die Formel  $\text{As}_{2,43}\text{Co}$  erreicht wurde. Bei einer Temperatur von ungefähr 500° würde sich sämtlicher Speiskobalt in Tesseralkies  $\text{As}_3\text{Co}$  umgewandelt haben.

Nach den mitgeteilten Versuchen war für die Kobaltarsenide weder bei 510° noch bei 550° und 590° Sinterung eingetreten, trotzdem ich bei einem früheren Versuch schon bei 400° nach 14tägiger Einwirkung deutliche Sinterung bemerkt hatte. Um diesen Widerspruch aufzuklären, und weil es möglich erschien, daß die Sinterung bei starker Arsenaufnahme durch Zerfall wieder verloren geht, wurden die beiden folgenden Versuchsreihen in etwas anderer Weise durchgeführt. Anstatt wie bisher mit Arsenüberschuß zu arbeiten, wurden diesmal bestimmte Arsenmengen zugesetzt, welche den Formeln  $\text{AsCo}$ ,  $\text{As}_3\text{Co}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Co}$  und  $\text{As}_5\text{Co}_2$  entsprachen. Die 4 Vakuumröhrchen wurden jedesmal mit 59 mg Kobaltpulver, 75, 112,5, 150 beziehentlich 187,5 mg Arsenpulver beschickt, dann ausgepumpt und zugeschmolzen, um hierauf gemeinsam 24 Stunden auf 550° erhitzt zu werden. Genau so wurde beim Nickel verfahren, doch wurden nur 3 Röhrchen angesetzt, weil  $\text{As}_5\text{Ni}_2$  nicht existiert; seinem Atomgewicht ent-

sprechend wurden beim Nickel nur 58,7 mg angewandt. Die Ergebnisse waren folgende:

$\text{AsCo}$  war gesintert, doch so lose, daß es beim Schütteln in ein dunkelgraues Pulver zerfiel.

$\text{As}_3\text{Co}_2$  war ebenfalls etwas gesintert und zerfiel bei Schütteln in ein dunkelgraues Pulver.

$\text{As}_2\text{Co}$  und  $\text{As}_5\text{Co}_2$  sind pulverförmig und besitzen eine grauschwarze Farbe; sie nehmen ein etwa drei- bis viermal so großes Volumen ein als die Mischung vor dem Erhitzen.

$\text{AsNi}$  bildet mehrere, sehr harte, metallglänzende Klümpchen, doch tritt daneben auch ein bleigraues Pulver auf; die metallischen Teilchen sind nicht homogen, wie an ihrer teils rötlichweißen, teils zinnweißen Farbe hervorgeht.

$\text{As}_3\text{Ni}_2$  enthält neben festen, metallglänzenden Teilchen von rötlichweißer Farbe reichlich bleigraues Pulver.

$\text{As}_2\text{Ni}$  ist pulverförmig, bleigrau und frei von metallischen Teilchen.

Die beiden Versuchsreihen erbringen den Beweis, daß nur die niederen Arsenide sintern, und zwar beim Kobalt so schwach, daß schon beim Schütteln Zerfall eintritt. Die niederen Nickelarsenide hingegen bilden eine harte, metallglänzende Masse, während  $\text{As}_2\text{Ni}$  ebenfalls pulverförmig ist. Es bestätigt sich, daß bei der Aufnahme von mehr Arsen Zerfall der vorher gesinterten niederen Kobaltarsenide eintritt; besonders auffallend ist die starke Volumzunahme bei der Bildung der höheren Kobaltarsenide.

Durch den Zerfall der Kobaltarsenide wird die weitere Arsenaufnahme außerordentlich begünstigt; niedere Kobaltarsenide können daher im Arsendampf nicht bestehen.

Die Sublimationshypothese hat, gestützt auf die Resultate der synthetischen Laboratoriumsversuche, Aufschlüsse geliefert, die verschiedene, bisher unerklärte Tatsachen einer einfachen Deutung zugänglich machen. Sie gestattet ferner recht genauen Einblick in die auf den Kobalterzgängen zu erwartenden Temperaturverhältnisse. Dadurch, daß die synthetischen und die Sinterungsversuche Antwort auf die Frage geben, weshalb das Monarsenid des Nickels, aber nicht das des Kobalts, auf Erzgängen angetroffen wird, ist zwar bereits das Band zwischen dem Laboratorium und den geologischen Vorgängen geknüpft, doch ist es wünschenswert, den Zusammenhang noch inniger und beweiskräftiger zu gestalten. Hierzu ist in erster Linie die mikroskopische Untersuchung berufen, deren mehr beschreibenden Teil ich vor kurzem veröffentlicht habe (dies. Centralbl. 1916. p. 180—185 und 206—221).

(Schluß folgt.)

# 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: 1916

Band/Volume: [1916](#)

Autor(en)/Author(s): Beutell A.

Artikel/Article: [Zur Genese von Speiskobalt und Chloanthit auf Erzgängen. 433-441](#)