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

Zur Genese von Speiskobalt und Chloanthit auf Erzgängen.

Von **A. Beutell** in Breslau.

Mit 12 Textfiguren.

(Schluß.)

Die auffallendste Erscheinung an polierten und geätzten Schliffen ist die zierliche Schichtung, die uns allenthalben entgegentritt. Fig. 1 zeigt ein solches, bei 16facher Vergrößerung

Fig. 1. Speiskobalt von Riechelsdorf. Vergr. 1 : 16.

aufgenommenes Bild eines Speiskobalts von Riechelsdorf in Hessen. Was die Entstehung betrifft, so kann Schichtung ebensogut durch Abscheidung aus Lösung wie aus Dampf hervorgehen. Man wird beim Anblick von Fig. 1 an Achat erinnert, doch führt ein näherer Vergleich zu wesentlichen Unterschieden. Zunächst ist die Feinheit der Schichtung beim Speiskobalt eine viel höhere als beim Achat. Bei dem feinst gebänderten Achat, den ich in der hiesigen Sammlung auffinden konnte, betrug die durchschnittliche Schichtdicke etwa 0,1 mm; bei dem hier abgebildeten Speiskobalt, der durchaus nicht zu den am feinsten geschichteten gehört, beträgt sie nur 0,01 mm. Die zehnmal größere Feinheit allein würde

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

die Entstehung aus Lösung zwar nicht unmöglich erscheinen lassen, doch tritt als erschwerender Umstand hinzu, daß die aufeinanderfolgenden Schichten aus zwei verschiedenen Substanzen, nämlich aus As_2Co und As_5Co_2 bestehen. Es müßten mithin zu ihrer Entstehung zwei, immer abwechselnd zirkulierende Lösungen angenommen werden. Es gäbe hierfür drei Möglichkeiten:

1. Die in den Gängen zirkulierenden Wässer nehmen ihren Weg abwechselnd durch verschiedene Erzschichten und führen deshalb das eine Mal As_2Co und das andere Mal As_5Co_2 in Lösung. Daß sich dieselbe Erscheinung, welche schon für einen Fundort wenig wahrscheinlich klingt, überall wiederholen sollte, ist ausgeschlossen.

2. Wechselnde Temperatur könnte die Ursache sein, wobei man dem einen der beiden Arsenide eine viel größere Löslichkeit bei hoher Temperatur zuschreiben könnte als dem anderen. Da die Temperatur der zirkulierenden Lösungen von der Temperatur der ganzen Umgebung abhängt, so müßte der ganze Schichtenkomplex eine periodisch wechselnde Temperatur aufweisen, was ebenfalls zu verwerfen ist.

3. Durch wechselnden Druck könnten die Löslichkeitsverhältnisse geändert werden. Auch diese Annahme ist unhaltbar, weil die Löslichkeit fester Körper vom Druck fast gar nicht beeinflußt wird.

Beim Achat sind diese Schwierigkeiten nicht vorhanden, weil sich die aufeinanderfolgenden Schichten hauptsächlich durch ein nur spurenweise beigemischtes Pigment unterscheiden.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Bildung durch Sublimation, weil die Arsenaufnahme eine von Druck und Temperatur stark beeinflußte Funktion ist. An periodische Schwankungen der Temperatur ist zwar aus den eben angeführten Gründen nicht zu denken, doch sind auf den Kobalterzgängen Druckschwankungen zu erwarten, weil sich die hochgespannten Gase und Dämpfe von Zeit zu Zeit einen Ausgang bahnen werden, der sich dann hinterher wieder verstopft. War vor dem Gasausbruch z. B. die Arsentension bei der herrschenden Temperatur für die Bildung von As_5Co_2 geeignet, so kann sich bei Druckverminderung nur noch ein niederes Arsenid bilden, und so folgte auf die Schicht des Pentarsenids eine Schicht des Biarsenids As_2Co oder eines noch niederen Arsenids. Erst wenn die Arsentension durch Verdampfen gediegenen Arsens oder durch Zersetzung höherer Arsenide, welche infolge der Druckverminderung nicht mehr bestehen können, wieder auf die alte Höhe gestiegen ist, bildet sich eine neue Schicht des Pentarsenids. Abwechselnde Schichten von verschiedener chemischer Zusammensetzung erscheinen bei der Bildung des Speiskobalts durch Sublimation als notwendige Folge der Druckschwankungen, während sie bei der Bildung aus Lösung unerklärlich bleiben.

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

Allgemein bekannt ist an den Speiskobaltkristallen die bauchige Beschaffenheit der Flächen, welche unwillkürlich die Vorstellung erweckt, daß sie gequollen sind. Das mikroskopische Bild geätzter Schliffe hat unsere Kenntnisse insofern erweitert, als es uns enthüllt hat, daß im Innern der Kristalle meist das schwarze Pentarsenid $As_5 Co_2$ zu finden ist, von dem aus radiale Sprünge verlaufen (dies. Centralbl. 1916. p. 211/13. Fig. 11/14). Nachdem durch die Sinterungsversuche festgestellt ist, daß bei der Entstehung von höheren Kobaltarseniden (wie $As_5 Co_2$ und $As_3 Co$) eine so große Volumvermehrung eintritt, daß bereits gesinterte Arsenide wieder zerfallen, ist der Grund für die Quellung und die gewölbten Kristallflächen gefunden. Fig. 2 stellt einen polierten und mit Salpeter-

Fig. 2. Chloanthit von Freiberg. Vergr. 1 : 4.

säure angeätzten Schnitt durch eine Kristallgruppe von Chloanthit aus Freiberg dar. In der Mitte des Bildes befindet sich ein verästelter Hohlraum, der vermutlich ursprünglich mit Arseniden ausgefüllt war, welche sich nachträglich durch zirkulierende Grubenwässer gelöst haben; auch die beiden eckigen, links und rechts liegenden schwarzen Flecke sind Löcher. Am Rande sieht man deutlich die Wölbung der Kristallflächen und den schaligen Aufbau. Die Schalen sind gehoben und zeigen (namentlich rechts oben) Sprünge sowohl parallel als senkrecht zur Schichtung, in welche hinterher Quarz eingedrungen ist. Auch hier wird das Innere der Kristalle von dem dunkel angefärbten, porösen Pentarsenid $As_5 Co_2$ gebildet, welches durch Quellung die Sprünge und die Wölbung hervorgerufen hat. Abweichend von Speiskobaltschliffen war die Färbung hier nicht rein schwarz, sondern zeigte schwache Regen-

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

Fig. 3. Speiskobalt von Schneeberg. Vergr. 1 : 5.

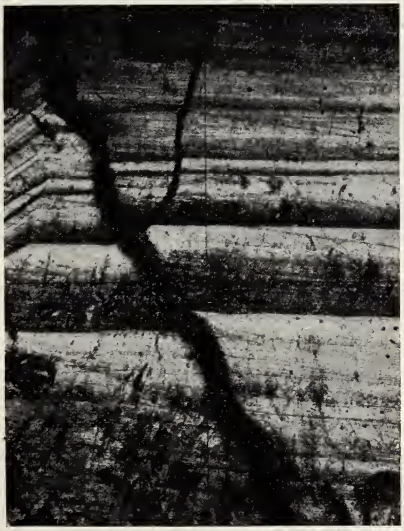

Fig. 4. Speiskobalt von Riechelsdorf. Vergr. 1 : 50.

bogenfarben, welche durch Verunreinigungen des Erzes bedingt sein mögen.

Fig. 3 gibt eine durch den inneren Druck der sich bildenden höheren Arsenide völlig zersprengte Kristallgruppe von Schnee-

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

berger Speiskobalt wieder, deren Fragmente in der Folgezeit durch Quarz verkittet worden sind. Die feinen und scharfen Konturen sind hierbei verloren gegangen, weil der ganze Kristall von mikroskopischen Sprüngen durchsetzt ist.

Fig. 4 zeigt eine mikroskopische Verwerfung eines Speiskobalts von Riechelsdorf in Hessen, die wiederum die Wirkung des inneren Druckes veranschaulicht, der durch die fortschreitende Arsenierung ausgelöst wurde. Das Präparat läßt außerdem erkennen, daß die bei schwacher Vergrößerung vorgetäuschten Über-

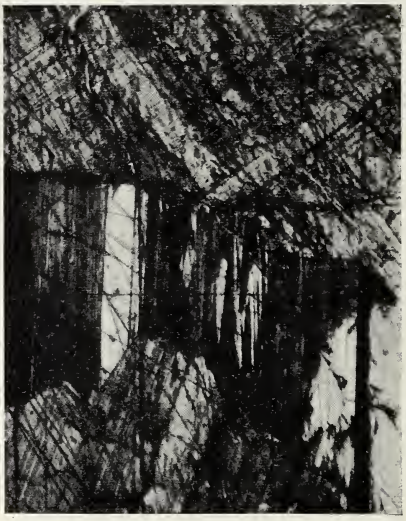

Fig. 5. Speiskobalt von Riechelsdorf. Vergr. 1 : 50.

gänge zwischen der helleren und dunkleren Substanz durch Einlagerungen des Pentarsenids in das Biarsenid verursacht sind. Die quer zur Schichtung verlaufende dunkle Ader ist ein mit Kalkspat ausgefüllter Sprung.

Die durch Fig. 5 veranschaulichte, in derben Varietäten verbreitete Breccienstruktur, welche von einem Riechelsdorfer Speiskobalt herrüht, ist ebenfalls ein Beweis für die bei der Arsenierung erzeugten heftigen Druckkräfte. Endlich dürften auch die linienartig feinen, dunklen Lamellen, welche die ursprüngliche Schichtung durchschneiden und welche, wie bei der mikroskopischen Untersuchung gezeigt wurde (a. a. O.), dem Pentarsenid As_5Co_2 eigen sind, durch Druck hervorgerufenen Zwillingsbildungen darstellen.

Die hier bildlich zur Anschauung gebrachten Druckkräfte sind eine weitere Stütze der Sublima-

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

tionshypothese; durch hydrothermale Prozesse sind diese Erscheinungen kaum zu erklären.

Manche, namentlich nickelreiche Speiskobalte besitzen einen porösen, schlackenartigen Aufbau, der wiederum auf die Bildung aus dem Dampfzustande hinweist. Einen solchen Schliff eines Chloanthits von Freiberg zeigt Fig. 6. Schon mit bloßem Auge sind zahlreiche Einschlüsse von Rotnickelkies zu erkennen, welche sich durch ihre rötliche Farbe von der fast silberweißen Grundmasse abheben. Beim Ätzen mit verdünnter Salpetersäure nimmt der Rotnickelkies schöne Kupferfarbe an, wobei deutlich strahlig kristalliner Aufbau zutage tritt. Namentlich an der rechts oben befindlichen, auf der Photographie dunkel erscheinenden Partie tritt dies deutlich hervor; nur die ganz hellen Stellen bestehen aus Chloanthit. Er macht

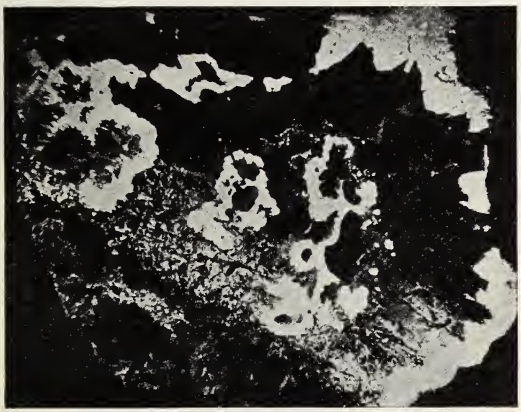

Fig. 6. Chloanthit von Freiberg. Vergr. 1 : 5.

den Eindruck der Sinterung, denn er läßt auch nach dem Ätzen keinerlei Struktur oder Schichtung erkennen; es scheint, daß die Mischung der Kobalt- und Nickelbiarsenide leichter schmilzt als die beiden Komponenten für sich, was ja bei Legierungen eine bekannte Tatsache ist. Die dunklen Stellen in der Mitte, welche von weißem Chloanthit umrahmt sind, rühren von Löchern her. Dieser strahlige Aufbau tritt durchaus nicht bei allen Rotnickelkiesen auf, wie z. B. der derbe Speiskobalt von Riechelsdorf beweist, welcher in Fig. 7 dargestellt ist. Der auf der Photographie fast schwarz erscheinende Kern von Rotnickelkies verrät zwar durch seine stellenweise geradlinige Begrenzung Kristallisation, doch fehlt ihm jede Struktur. Er ist umgeben von einer Zone des bräunlich gefärbten Sesquiarsenids As_3Co_2, und erst weiter nach außen sind die Konturen der Speiskobaltkristalle und die feine Schichtung sichtbar.

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

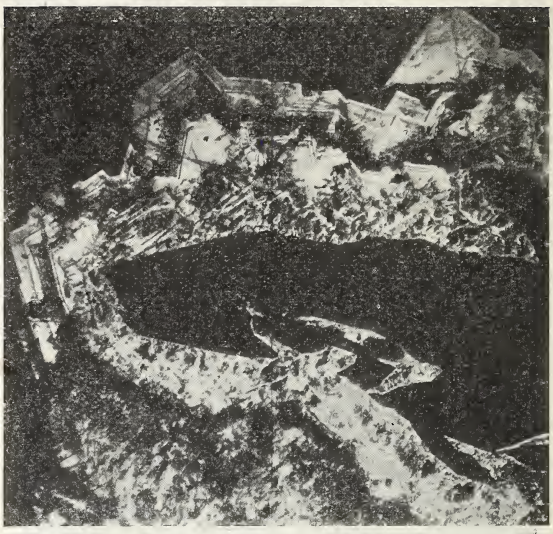

Fig. 7. Speiskobalt von Riechelsdorf. Vergr. 1 : 50.

Fig. 8. Speiskobalt von Schneeberg. Vergr. 1 : 50.

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

Eine sehr wichtige Rolle spielt ohne Zweifel auch die nach der Entstehung des Speiskobalts eingetretene Umkristallisation und Sammelkristallisation, die wesentlich von der Dauer der Bildungsperiode und der darauf folgenden langsamen Abkühlung abhängt. Fig. 8 führt einen Schliff von Schneeberg vor, der nicht genügend ausgereift ist. Das dunkel angefärbte Pentarsenid $As_5 Co_2$ ist unregelmäßig oder strahlig, und zwar im allgemeinen quer zur Schichtung angeordnet; erst allmählich tritt durch Sammelkristallisation eine scharfe Trennung der verschiedenen Komponenten ein.

Fig. 9. Speiskobalt von Riechelsdorf. Vergr. 1 : 50.

Auch die folgende Fig. 9, die von einem Speiskobalt von Riechelsdorf stammt, läßt erkennen, daß das dunkel angefärbte Pentarsenid noch nicht völlig umgeordnet ist. Neben der ursprünglichen Schichtung, die von rechts nach links verläuft, erscheinen bereits schräg von oben nach unten gerichtete, haarscharfe Lamellen, doch sind auch noch größere, unregelmäßige Partien von Pentarsenid vorhanden, die noch der Verteilung harren. Das Endresultat in chemischer und kristallographischer Beziehung stellen die am stärksten arsenierten Speiskobalte, die sogenannten Tesseralkiese dar; Fig. 10 bringt einen solchen zur Anschauung. Das Erz besteht ausschließlich aus den beiden höchsten Arseniden, nämlich $As_5 Co_2$ und $As_3 Co$, welch letzteres die helle Grundmasse bildet. Das dunkel angefärbte Pentarsenid ist in feinen Lamellen-

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

systemen angeordnet, die sich in verschiedenen Richtungen schneiden[1]. Die Trennung der beiden Komponenten ist hier eine vollständige; die dunklen, unregelmäßigen Flecke rühren nicht von Pentarsenid, sondern von Vertiefungen her.

Die bisherige Untersuchung habe ich unter der stillschweigenden Voraussetzung durchgeführt, daß Kobalt, Nickel und Eisen beim Eindringen der Arsendämpfe bereits in den Gängen vorhanden waren. Da, wie in der Einleitung erwähnt wurde, die Gangspalten nach der allgemeinen Ansicht lange vor der Bildung des

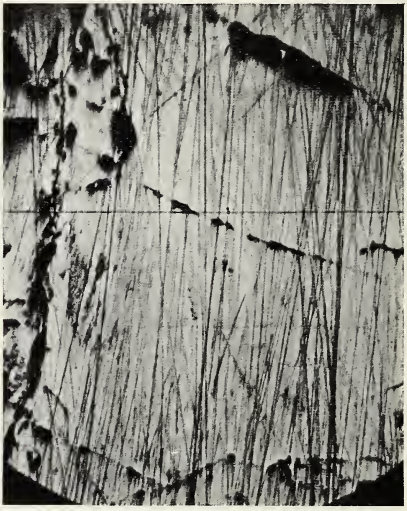

Fig. 10. Tesseralkies von Skutterud. Vergr. 1 : 50.
(Wiederholt aus „Mikroskopische Untersuchung" etc.)

Speiskobalts aufgerissen waren, und da sich vor der Erzbildung bereits sehr energische, hydrothermale Prozesse auf den Gängen abgespielt hatten, so ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß hierbei das Kobalt in irgendeiner Form, zusammen mit Nickel und Eisen, zurückgeblieben ist. Eine solche Epoche mit Temperaturen, die unter der kritischen Temperatur des Wassers liegen, mußte der Ablagerung des Speiskobalts naturgemäß vorausgehen, denn die Erhitzung kann auf den Erzgängen nicht auf einen Ruck bis auf 400^0 oder 500^0 angestiegen sein. Ich habe die Diskussion über die Herkunft der Metalle absichtlich bis hierher verschoben, weil sie die Kenntnis der Temperaturverhältnisse und

[1] Genauere Angaben finden sich in der vorher veröffentlichten Arbeit des Verf.'s (dies. Centralbl. 1916. p. 180—185, 206—221), der die Figur entnommen ist.

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

zum Teil auch die übrigen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit voraussetzt.

Es ist zunächst zu untersuchen, ob andere Möglichkeiten für die Bildung des Speiskobalts durch Sublimation vorhanden sind. Zunächst wäre die Frage aufzuwerfen, ob nicht die verschiedenen Kobalt- und Nickelarsenide innerhalb der Versuchstemperaturen flüchtig sind. Schon die Tatsache, daß die synthetischen Versuche keinen Anhalt für die Flüchtigkeit der Arsenide geliefert haben, ist als Widerlegung dieser Annahme zu betrachten. Bei der entscheidenden Bedeutung, welche die Frage für die ganze Untersuchung besitzt, war jedoch ein direkter Beweis wünschenswert, denn man könnte den Einwand erheben, daß wegen des überschüssigen Arsens, welches bei sämtlichen Versuchen verwandt wurde, schwache Destillate übersehen werden konnten. Ich brachte daher synthetisch dargestelltes Pulver von As_2Co in ein Kaliglasrohr von 8 cm Länge und setzte dasselbe nach dem Auspumpen und Zuschmelzen so in den elektrischen Ofen, daß sich nur das Ende mit dem Pulver in der heißesten Zone befand. Nach 14stündigem Erhitzen auf 600^0 hatte sich keine Spur eines Destillats gebildet; an eine merkliche Flüchtigkeit der Arsenide innerhalb des Bildungsintervalls des Speiskobalts ist also nicht zu denken.

Als letzte Möglichkeit bleibt die Annahme, daß dieselben Magmen, welche die Arsendämpfe ausgestoßen haben, auch Metalldämpfe exhaliert hätten. Da metallisches Kobalt, Nickel und Eisen bei den Temperaturen der Silikatschmelzflüsse noch nicht verdampfen, könnten nur Dämpfe der Halogenverbindungen, wie Choride und Fluoride, in Betracht kommen. Daß letztere flüchtig sind, ist bekannt, doch fehlen nähere Angaben in der Literatur. Es war daher nötig, Versuche über die Flüchtigkeit der betreffenden Salze zwischen 400^0 und 500^0 anzustellen. Ich benutzte zu meinen Versuchen Kobaltchlorid und Kobaltfluorid, welches geringe Mengen von Nickel und Eisen enthielt, weil ich dann gleichzeitig auch einen Einblick in das Verhalten der Verunreinigungen erhielt. Das Salz wurde in ein Porzellanschiffchen gebracht, welches in ein Kaliglasrohr geschoben und im elektrischen Ofen unter Überleiten eines Stromes von Chlorwasserstoffgas erhitzt wurde. Der Gasstrom wurde durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure in starke, wässerige Salzsäure erzeugt.

Ein bei 400^0 während 6 Stunden durchgeführter Versuch lieferte keine Spur eines Destillates von Kobaltchlorid und Nickelchlorid, hingegen fand sich am Ausgang des Rohres ein gelber Ring von Eisenchlorid. Dasselbe Resultat hatte ein sechsstündiger Versuch bei 490"; auch hier war nur etwas Eisenchlorid abdestilliert. Bei 580^0 jedoch zeigte sich ein schwaches Destillat von allen drei Chloriden, und zwar fand sich, nachdem das Rohr

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

die Nacht hindurch an der Luft gelegen hatte, 4 cm vom Schiffchen entfernt ein schwacher, 5 cm langer pfirsichroter Ring von Kobaltchlorid, an den sich ein $\frac{1}{2}$ cm breiter von grünem Nickelchlorid anschloß; nahe am Ende des Rohres war wieder ein gelber Ring von Eisenchlorid zu beobachten. Aus der Reihenfolge der drei Sublimate geht deutlich hervor, daß das Eisenchlorid den niedrigsten und das Kobaltchlorid den höchsten Siedepunkt besitzt, während das Nickelchlorid zwischen beiden die Mitte hält.

Parallelversuche, welche mit Kobaltfluorid bei den gleichen Temperaturen unter Überleiten von Chlorwasserstoffgas durchgeführt wurden, hatten das gleiche Ergebnis.

Somit sind zwischen 400^0 und 500^0 weder die Chloride noch die Fluoride von Kobalt und Nickel flüchtig; gleichzeitiges Auftreten der Salzdämpfe der beiden Metalle mit Arsendampf ist im Bildungsintervall des Speiskobalts ausgeschlossen.

Nach den negativen Resultaten, welche mit den Halogenverbindungen zwischen 400^0 und 500^0 erhalten wurden, bleibt die Bildung des Speiskobalts auf die Einwirkung von Arsendämpfen auf feste Kobalt-, Nickel- und Eisenverbindungen zurückgeführt. Daß sich auf diese Weise eine feine Haut von Arseniden bilden kann, ist ohne weiteres einleuchtend. Anders liegt es jedoch mit den dicken Krusten von Speiskobalt, weil diese ohne eine Wanderung der Metalle nicht verständlich sind.

Auf die Wichtigkeit von Diffusionserscheinungen zwischen festen Körpern ist in letzter Zeit verschiedentlich hingewiesen worden. Das bekannteste Beispiel ist wohl die Wanderung von Gold in Blei, welche Roberts-Austen (Phil. Trans. **187 A.** 1896. p. 283) erkannt und experimentell untersucht hat. Auch F. Rinne lenkt in seiner Arbeit „Salzpetrographie und Metallographie im Dienste der Eruptivgesteinskunde“ (Fortschritte der Mineralogie etc. 1911. **1.** p. 181—220) das Interesse der Mineralogen auf die Diffusionsvorgänge im festen Aggregatzustande. Für Silikatschmelzen haben die Diffusionserscheinungen eine ausführliche Bearbeitung durch Kurt Endell gefunden (N. Jahrb. f. Min. etc. 1913. II. p. 129—154). Über Erze speziell liegen keine Beobachtungen vor, doch hat ein von mir zu diesem Zwecke unternommener Versuch interessante Aufschlüsse geliefert.

Gelegentlich der Untersuchungen am Hauerit (dies. Centralbl. 1913. p. 758—767), der bekanntlich die Eigenschaft besitzt, ein Silberblech zu schwärzen, hatte ich gefunden, daß der Schwefel das Silber im Vakuum schwärzt, ohne mit ihm in Berührung zu sein. Auf den Silberblechen zweier solcher Röhrchen, die jetzt etwas über zwei Jahre liegen, ragen aus dem sammetschwarzen Überzug von Schwefelsilber Kriställchen von Silberglanz heraus, was ohne Wanderung der Silberatome nicht denkbar ist. Da die

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

Diffusion mit steigender Temperatur sehr rasch zunimmt, so wiederholte ich den Versuch mit Silber und überschüssigem Schwefel im Vakuum bei 450°. Schon nach 24 Stunden war das ganze Blech mit einem glitzernden, kristallinen Überzug von Schwefelsilber bedeckt; an einem Ende saßen bereits kleine Kriställchen. Nach weiteren 24 Stunden zeigte die ganze Oberfläche wulstartige Erhebungen, neben denen einige deutliche Rhombendodekaeder zu erkennen waren. Zu meiner großen Überraschung war am Ende des vierten Tages das Silberblech verschwunden, und es fand sich an seiner Stelle eine Kristallkruste von Silberglanz vor, deren Umrisse mit der ursprünglichen Form des Blechs nichts mehr gemein hatten. Fig. 11 gibt ein Schattenbild der vielfach durchlöcherten Kristallkruste; das punktierte Rechteck stellt die ursprüngliche Form des Silberblechs dar. An der linken Seite besitzt das Blech dünnstielige, pilzartige Auswüchse, die mit den Köpfen zusammengewachsen sind.

Fig. 11. Wanderung des Silbers im festen Aggregatzustande. Vergr. 1 : $\frac{4}{3}$.

Sollte es sich hier wirklich um eine Wanderung der Silbermoleküle im festen Aggregatzustande handeln? Es erschien zunächst nicht ausgeschlossen, daß infolge einer vorübergehenden Temperaturerhöhung das Silbersulfid geschmolzen war. Um diesen Zweifel zu beseitigen, wurde die Temperatur des Ofens soweit erniedrigt, daß die Schwankungen, welche höchstens $\pm 5^0$ betragen, keine Störungen mehr verursachen konnten. Der neue bei 350° durchgeführte Versuch verlief, trotzdem Schmelzung ausgeschlossen war, nicht anders als der vorige. Auch hier war die Form des Silberblechs verloren gegangen, und am Rande zeigten sich dieselben pilzartigen Auswüchse, deren Köpfe z. T. wie abgerundete Rhombendodekaeder aussahen. Auf der Oberfläche fanden sich zahlreiche, etwa 1 mm große, glänzende Kristalle, welche teils modellartig ausgebildet, teils in der Richtung einer trigonalen Achse verlängert und mitunter so dünn waren, daß sie wie Borsten aussahen. Einige Rhombendodekaeder saßen auf etwa 3 mm langen, freistehenden, ganz dünnen sechsseitigen Prismen und erinnern in ihrer Form lebhaft an die sogenannten Zepterquarze.

Daß sich die Silbermoleküle aus der Oberfläche des Blechs herausheben und Wanderungen in recht

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

bedeutendem Umfange vollführen können, geht aus den Versuchen unzweifelhaft hervor. Es bleibt jedoch noch unentschieden, ob es sich hierbei um reine Diffusionserscheinungen handelt, oder ob eine vorübergehende Lösung des Silbersulfids in dem überschüssigen Schwefel oder gar die Bildung eines höheren Sulfids in Frage kommt.

Es wurde daher ein neuer Versuch angestellt, bei dem nun so viel Schwefel angewandt wurde, wie der Formel SAg_2 entsprach (0,1890 g Silberblech und 0,0280 g Schwefel). Nach 48 Stunden langem Erhitzen bei 400° war sämtlicher freier Schwefel verschwunden; die Umgrenzung des Blechs war unverändert erhalten, nur war es an einigen Stellen durch Trennung der oberen und unteren Silbersulfidschicht aufgebläht. Definierbare Kristalle waren nicht zu erkennen, doch sah die ganze Oberfläche kristallinisch aus. Nach weiterem 24 Stunden durchgeführten Erhitzen auf 400° war keine merkliche Änderung eingetreten. Erst nach Zusatz von mehr Schwefel traten schon nach 24 Stunden dieselben Erscheinungen wie in den ersten Versuchen auf. Außer einigen modellartigen Rhombendodekaedern waren haarförmige Säulchen aus dem Silberblech hervorgewachsen. Somit ist für das Gelingen der Versuche ein Überschuß von Schwefel erforderlich. Trotzdem ergab die Wägung des Blechs, daß nur genau die äquivalente Schwefelmenge aufgenommen war, und daß daher weder eine Lösung des Schwefelsilbers in überschüssigem Schwefel noch die Bildung eines höheren Sulfids nachweisbar war.

Genetisch sind die Versuche deshalb wichtig, weil bei allen Erzen, die durch Sublimation entstanden sind, ähnliche Verhältnisse auftreten müssen. Ebenso wie die Silberglanzkristalle in den Schwefeldampf können die Speiskobalt- und Chloanthitkristalle in den Arsendampf hineinwachsen unter gänzlichem Verschwinden der Kobalt- und Nickelverbindungen, aus denen sie entstanden sind.

Ermutigt durch den günstigen Verlauf der Versuche mit Schwefelsilber habe ich auch die künstliche Darstellung von Chloanthit und Speiskobalt versucht. Es wurde mit Nickel begonnen, weil wegen des Fehlens des Triarsenids höhere Temperaturen benutzt werden konnten, während die Darstellung des Speiskobalts an die Temperatur von etwa 400° gebunden ist. Ein massiver Nickelwürfel wurde im Vakuumrohr bei 570° mit überschüssigem Arsen erhitzt. Die vorher metallisch glänzende Oberfläche nahm hierbei eine bleigraue Färbung an, wurde rauh und zeigte zahlreiche kleine Erhebungen. Nach drei Tagen war die Oberfläche allenthalben aufgebläht, wobei sich eine 0,2 mm dicke Rinde von Nickelarsenid loslöste, welche auf der Bruchfläche Metallglanz und die charakteristische zinnweiße Farbe des Chloanthits zeigte. Außerdem war deutliche Schichtung zu erkennen, welche parallel der Oberfläche verlief. Dieselbe war durch die Temperatur-

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

schwankungen entstanden, welche bei dem täglichen Herausnehmen des Rohres aus dem Ofen unvermeidlich waren. Kristalle hatten sich leider nicht gebildet, doch ist dies nicht zu verwundern, weil der Kristallisationsvorgang häufig von fremden Beimengungen abhängt, die auf Erzgängen in Menge vorhanden sind, jedoch hier gefehlt haben. Wegen des Loslösens der Rinde vom Nickelkern würde die Arsenierung ungefähr in demselben Tempo fortschreiten, und dann wäre in fünf Monaten eine Rinde von 1 cm Dicke zu erwarten. Wenn auch die Arsenierung in den Erzgängen infolge der Anwesenheit anderer Gase und noch mehr, weil das Nickel nicht als Element, sondern als Verbindung vorliegt, langsamer vor sich gehen dürfte, so weist der Versuch doch darauf hin, daß zur Genese der Nickelarsenide nur ein ziemlich begrenzter Zeitraum erforderlich war.

Um festzustellen, ob für die Bildung des Chloanthits ein Hydrosilikat in Frage kommen könnte, wurde untersucht, ob sich Garnierit in dem Bildungsintervall von 400—500° in Arsenid verwandeln lasse. Durch Glühen entwässertes Garnieritpulver von Neu-Caledonien wurde 24 Stunden im Vakuumrohr mit überschüssigem Arsen erhitzt. Bei 400° wurde in 24 Stunden keine Spur Arsen aufgenommen. Bei 450° jedoch färbte sich das vorher hellgraue Pulver etwas dunkler, und die Wägung ergab, daß 100 mg in 48 Stunden 0,7 mg Arsen aufgenommen hatten. Erst bei 520° ist die Einwirkung lebhafter; das Pulver färbt sich schwarz, und die Gewichtszunahme betrug in 24 Stunden 5,8 mg, d. h. für dieselbe Zeit berechnet etwa 16mal soviel als bei 450°. Garnierit kommt hiernach für die Chloanthitbildung nicht in Betracht; nach Analogie mit dem Zinnstein wäre eher an oxydische Verbindungen zu denken.

Im Anschluß wurde ein Versuch mit metallischem, sehr grob kristallinem Kobalt angesetzt. Da das Bildungsintervall des Biarsenids As_2Co um 400° herum liegt, konnte eine höhere Temperatur nicht angewandt werden, und so war von vornherein mit ziemlich langsamer Arsenaufnahme zu rechnen. In fünf Tagen hatte bei 400° ein Stück Kobalt von 13 g nur 321 mg Arsen aufgenommen, wobei es sich mit einem fast schwarzen Überzug bedeckte; Kristallbildung konnte nicht beobachtet werden.

Die chemische wie die mikroskopische Untersuchung spricht in vollem Umfange für die Bildung des Speiskobalts und Chloanthits durch Sublimation, ohne daß sich auch nur die geringsten Anhaltspunkte für hydrothermale Entstehung ergeben hätten. Höchstens die als sekundäre Bildungen auftretenden Ausfüllungen von feinen Sprüngen, die sich hauptsächlich in hocharsenierten Speiskobalten finden, könnten genetisch noch zweifelhaft erscheinen. Die von einem Schneeberger Speiskobalt erhaltene Photographie der Fig. 12 zeigt eine solche sekundäre Ader. Die abgebildete Stelle besteht in der Hauptmasse aus dem schwarz angefärbten Pentarsenid As_5Co_2, dessen grobe Schichtung durch feine, parallel

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

angeordnete Leisten des Biarsenids As_2Co sichtbar gemacht wird. Die Neubildung liegt am linken Rande des Schliffs und verrät sich als solche durch ihre quer zu den ursprünglichen Ablagerungen, von oben nach unten verlaufende Schichtung.

Abweichend von dem primären Speiskobalt, der stets aus abwechselnden Schichten verschiedener Arsenide aufgebaut ist, besteht der sekundäre ausschließlich aus dem Biarsenid As_2Co. Die feine Schichtung ist hier nicht durch eingelagertes, schwarz angefärbtes Pentarsenid hervorgerufen, sondern durch furchenartige Vertiefungen, welche beim Ätzen entstanden sind und nur in ge-

Fig. 12. Sekundäre Spaltenausfüllung im Speiskobalt von Schneeberg. Vergr. 1 : 50.

wissen Stellungen des Schliffes dunkel erscheinen. Deshalb tritt die Schichtung im Bilde nicht so deutlich hervor, wie z. B. in Fig. 1. Wegen dieser konstanten Zusammensetzung könnte man an hydrothermale Bildung denken, doch erklärt sich die Erscheinung wahrscheinlich dadurch, daß zur Zeit der Entstehung dieser sekundären Ausfüllungen die Temperatur schon so weit gesunken war, daß sich keine höheren Arsenide mehr bilden konnten. Der Einwurf, daß in diesem Falle niedere Arsenide als das Biarsenid auftreten müßten, ist nicht stichhaltig, weil dieselben wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit längst zerstört sein müssen. Für die Bildung durch Sublimation spricht außerdem die außerordentlich feine Schichtung, welche eine durchschnittliche Dicke von nur 0,005 mm

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

aufweist; die Bildung so dünner Häutchen aus einer Lösung ist in feinen Spalten wegen der Kapillarwirkung höchst unwahrscheinlich. Praktische Bedeutung kommt der Beantwortung dieser Frage nicht zu, da es sich nur um ganz untergeordnete, im Vergleich zum primären Speiskobalt, fast verschwindende Mengen handelt.

Ergebnisse.

1. Weder die chemische noch die mikroskopische Untersuchung des Speiskobalts und Chloanthits haben Anhaltspunkte für die Bildung auf hydrothermalem Wege geliefert.
2. Die chemische und mikroskopische Untersuchung weisen unzweideutig auf die Entstehung durch die Einwirkung von Arsendämpfen auf Kobalt-, Nickel- und Eisenverbindungen hin.
3. Nach den synthetischen Versuchen muß als untere Temperaturgrenze auf den Speiskobalt- und Chloanthitgängen die Temperatur von 385° betrachtet werden, bei welcher die Bildung der höheren Arsenide beginnt.
4. Daß auf den Erzgängen die Temperatur von 450° erreicht worden ist, beweist das reichliche Auftreten von Rotnickelkies (AsNi), dessen Zusammenvorkommen mit den höheren Kobaltarseniden (As_2Co, As_5Co_2 und As_3Co) nur durch die bei 450° eintretende Sinterung von AsNi zu erklären ist.
5. Bis auf 510° ist die Temperatur auf den Erzgängen nicht gestiegen, weil in den synthetischen Versuchen, trotz eingetretener Sinterung, bereits in 21 Stunden die Zusammensetzung $As_{1,21}Ni$ erreicht wurde, über welche der natürliche Rotnickelkies nicht hinausgeht.
6. Auch würde bei 510° sämtliches Kobalt in As_3Co verwandelt worden sein, weil sein Bildungsintervall schon bei 450° beginnt.
7. Die Bildung des Speiskobalts auf den Erzgängen hat sich zwischen 385° und etwa 485° vollzogen, doch ist die obere Grenze wahrscheinlich etwas zu hoch angenommen.
8. Die Arsenierung geht beim Kobalt unter außerordentlich starker Volumzunahme vor sich, wodurch bereits gesinterte, niedere Arsenide wieder zerfallen.
9. Aus der großen Volumvermehrung bei der Arsenierung des Kobalts erklärt sich
   a) die bauchige Form der Kristalle,
   b) das Fehlen der niederen Kobaltarsenide, welche dem Rotnickelkies entsprechen würden,
   c) die Breccienstruktur vieler Speiskobalte.
10. Die Chloride und Fluoride von Kobalt und Nickel sind erst von 580° ab merklich flüchtig.
11. Die Wanderung von Metallmolekülen im festen Aggregatzustande wurde an künstlichem Silberglanz nachgewiesen.

Breslau, Mineral. Institut der Universität, Dezember 1915.

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.

Artikel/Article: Zur Genese von Speiskobalt und Chloanthit auf Erzgängen. (Schluß.) 460-475