

Über Kobalt und Wismuth enthaltende Fahlerze und deren Oxydations-Produkte

von

Herrn Professor Dr. **F. Sandberger.**

In einer brieflichen Mittheilung, welche im vorigen Jahrgange des neuen Jahrbuchs S. 223 abgedruckt ist, machte ich auf den Kobalt-Gehalt in Fahlerzen des Schwarzwaldes aufmerksam und behielt mir vor, über diese wie über einige andere Vorkommen weitere Beobachtungen zu veröffentlichen. Seitdem sind meine Löthrohr-Untersuchungen und qualitativen Analysen durch quantitative Bestimmungen bestätigt und vervollständigt worden, welche die Herren Dr. HILGER, Assistent am chemischen Laboratorium der hiesigen Universität und Hr. J. ÖLLACHER in Innsbruck auszuführen die Güte hatten, für die ich ihnen öffentlich meinen besten Dank ausspreche. Da sich die Fahlerze von den verschiedenen Fundorten, in Bezug auf ihr Vorkommen und ihre Zersetzungsprodukte verschieden verhalten, so erscheint es passend, sie zunächst getrennt zu betrachten und am Schlusse der Abhandlung die allgemeinen Resultate zusammenzufassen.

I. Kobalthaltige Fahlerze des Schwarzwaldes.

In der Gegend von Schapbach und Wittichen bei Wolfach setzen viele Gänge von grossblättrigem kalk- und strontianhaltigem * Baryt im Gneisse und im Granite auf und lassen sich

* F. SANDBERGER, Geologische Beschreibung der Umgebung der Renchbäder. Karlsruhe, 1863. S. 43 ff.

überall, wo eine sichere Beobachtung möglich ist, bis in den unteren Buntsandstein (Vogesensandstein) verfolgen, welcher indess in der Regel verunedelnd auf sie einwirkt. Dass der Baryt dieser Gänge innerhalb des Gneissgebietes häufig mit Beibehaltung der Struktur in Quarz umgewandelt erscheint und dass auf die ältere, silberreiche, wismuthhaltige Gangausfüllung an vielen Orten eine aus derbem Bleiglanze und Kupferkies bestehende folgt, ist in meiner eben angeführten Schrift näher entwickelt. Auch der Umstand ist dort constatirt, dass die in der Nähe der Grenze des Gneisses auch im Granite noch Fahlerze führenden Gänge nach Osten, d. h. in der Richtung von Wittichen, in solche übergehen, welche statt des Fahlerzes silberreiche und fast silberleere, aber stets von Wismuth begleitete Kobalterze führen.

Die Untersuchung dieser Erze habe ich begonnen und bin hierbei zu Resultaten gelangt, welche hin und wieder von den früheren Ansichten abweichen. So ist z. B. der vielfach citirte »Schwarze Erdkobalt« von Wittichen nichts weniger als Erdkobalt, sondern ein inniges Gemenge von gediegenem Arsen mit Speiskobalt und einigen anderen Körpern. Da aber ein Abschluss der Arbeit erst in längerer Zeit bevorsteht, so werde ich hier die Wittichener Erze nur nebenbei berühren.

Einen Kobaltgehalt* fand ich in dem Fahlerze der Amalien-Grube in der Nordrach und der Grube an den Schottenhöfen bei Zell am Harmersbach, der Grube Clara am Benauer Berge bei Schapbach, des Friedrich-Christian-Ganges (Schapbacher Hauptgrube), der Gruben im Tiefenbach-Thale, ferner in dem Fahlerze, welches am Salband des in Abbau begriffenen Barytganges zu Christophsaue bei Freudenstadt auftritt und in jenem von Neubulach, welches in dem gleichen Gesteine (Vogesen-Sandstein) aber in quarziger Gangmasse aufsetzt. Die Kobaltfahlerze kamen nur in wenigen Fällen massenhaft vor, z. B. auf der westlichen Fortsetzung des Friedrich-Christian-Ganges im Strassburger Stollen

* Am Sichersten erkennt man Kobalt in dem bei Behandlung des Schwefel-Ammonium-Niederschlags der Lösung des Erzes mit erwärmter Salzsäure bleibenden gut ausgewaschenen Rückstande. Ein bedeutender Kobaltgehalt lässt sich auch in der Schlacke nachweisen, welche das auf Kohle vollständig reducirte Kupfer umgibt, da Eisen die Kobaltreaction in der Boraxperle nicht beeinträchtigt.

und in der Gegend von Freudenstadt, stets im ältesten Theile der Gänge und wie ich an Ort und Stelle sah, mit Wismuthverbindungen, Wismuthkupfererz oder Wismuthglanz (Schapbach), zusammen, sehr selten auch mit silberreichem Bleiglanz.

Das Material zur quantitativen Analyse wurde von mir 1861 aus dem im Vogesensandstein aufsetzenden Barytgänge von Christophsaue bei Freudenstadt entnommen, wo das Fahlerz an den Salbändern noch jetzt ziemlich reichlich frisch und in verschiedenen Stadien der Zersetzung gefunden wird. Ausser ihm war in dem theilweise schon durch Quarz verdrängten Baryte nur noch und zwar weit seltener Wismuthkupfererz in strahligen Büscheln eingewachsen, über welches ich in diesem Jahrgange (S. 274 ff.) umfassende Mittheilungen gemacht habe.

Die nicht häufigen, eingewachsenen Krystalle des Fahlerzes zeigten die Combination $\frac{202}{2} \cdot \infty 0 \cdot \frac{0}{2}$. Die Farbe ist dunkel stahlgrau, der Glanz lebhafter, etwas in Fettglanz geneigter Metallglanz, der Strich rein schwarz. Das specifische Gewicht bestimmte Herr Dr. HILGER zu 4,9.

Da der Gang der Analyse von ihm an einem anderen Orte mitgetheilt worden ist, so beschränke ich mich auf die Anführung der Resultate. Es fand sich in 100 Theilen:

Berechneter Schwefel-Gehalt.					
Schwefel	. .	26,40			
Wismuth	. .	4,55	. .	1,05	= $\overset{''}{\text{Bi}}$ 5,60
Arsen	. . .	6,98	. .	4,46	= $\overset{''}{\text{As}}$ 11,44
Antimon	. .	14,72	. .	5,86	= $\overset{''}{\text{Sb}}$ 20,59
				<u>11,38.</u>	
Kupfer	. . .	33,83	. .	8,53	= $\overset{'}{\text{Cu}}$ 42,36
Silber	. . .	1,37	. .	0,20	= $\overset{\text{A}}{\text{Ag}}$ 1,57
Eisen	. . .	6,40	. .	3,66	= $\overset{\text{F}}{\text{Fe}}$ 10,06
Kobalt	. . .	4,21	. .	2,25	= $\overset{\text{C}}{\text{Co}}$ 6,46
Nickel	. . .	Spur	. .	<u>14,64</u>	
				<u>98,46</u>	<u>26,02.</u>

Um mit anderen Fahlerzen vergleichen zu können, wurden sämtliche Sulfosäuren auf $\overset{''}{\text{Sb}}$, sämtliche Sulfobasen auf $\overset{'}{\text{Cu}}$ berechnet, wobei sich ergab:

$$39,90 \text{ Sb} : 72,70 \text{ Cu oder } \frac{39,90}{21,40} : \frac{72,70}{993,2} = 1 : 3,86.$$

statt des durch die Formel Cu^4Sb geforderten 1 : 4.

Nach diesem Resultate handelt es sich, wie schon die Krystallform auswies, um ein Fahlerz, welches sich durch einen Kobaltgehalt von 4,21% als Vertreter von Kupfer resp. Eisen und einen Wismuthgehalt von 4,55% statt Antimon resp. Arsen auszeichnet. Ein weit niedrigerer Wismuthgehalt (0,81) ist bis jetzt nur in dem Quecksilberfahlerze von Schmölnitz von vom RATH nachgewiesen worden, es wird sich aber im Verlaufe dieser Arbeit herausstellen, dass er in einer bedeutenden Zahl von Fahlerzen neben Kobalt vorkommt. Wenn nun auch bis jetzt Antimon und Arsen immer noch überwiegend gefunden worden sind, so ist doch der Nachweis des Wismuths in solcher Quantität schon eine schöne Bestätigung der von BREITHAUPT 1849 (Paragenesis S. 178) ausgesprochenen Vermuthung der Existenz von Wismuthfahlerzen.

Seit jener Zeit kennt man ja auch schon andere Schwefelverbindungen (Kobellit und Chiviatit), welche Übergangsglieder zwischen den Reihen der Antimon- und Wismuthschwefelsalze (R^mR) in ebenso unbestreitbarer Weise darstellen, wie diess für die Antimon- und Arsenschwefelsalze längst erwiesen war.

Eine andere interessante Thatsache ergibt sich, wenn man auf Grund dieser Analyse die Ausfüllung des ältesten Theils der Gänge von Schapbach mit denen von Wittichen vergleicht. Man überzeugt sich dann, dass der Unterschied in dem Überwiegen des Kupfers und Antimons in den ersteren besteht, Kobalt und Wismuth aber bei derlei, zudem unmittelbar zusammenhängenden Gängen gemeinsam ist. Überdem fehlen die Kupfererze den Wittichener Gängen keineswegs völlig, ausser den Wismuthkupfererz führenden Daniel und Neuglück habe ich auch auf anderen sparsam Kupferkies und noch seltener Buntkupfererz neben Speiskobalt beobachtet.

Ich gehe nun zu den Zersetzungs-Produkten der Kobalt-Wismuth-Fahlerze über, welche ich an verschiedenen Orten des Schwarzwaldes, am Ausgezeichnetsten aber an dem Fundorte des analysirten Minerals, zu Freudenstadt beobachtet habe.

Die Zersetzung beginnt mit der Bildung violetter und tiefblauer Anlauffarben, doch lassen sich an den Schwarzwälder Vorkommen nicht dünne Schichten ablösen und untersuchen. Dagegen gelingt der Nachweis, dass diese Veränderung durch die Bildung von Kupferindig bewirkt wird, an zersetzten Stücken des Fahlerzes von Andreasberg am Harze, wo aus den geborstenen Krystallen Kupferindig hervortritt und andere aussen vollständig mit pulverigem Kupferindig überzogen sind. Dieselbe Erscheinung

bot mir auch ein Handstück von Tennantit $\left(\begin{smallmatrix} \text{Cu} \\ \text{Fe} \end{smallmatrix} \right) \begin{smallmatrix} 4 \\ 1 \end{smallmatrix} \text{As}$ aus Corn-

wall dar. Ich kann also nicht mehr zweifeln, dass die Zersetzung des Halbschwefelkupfers in Fahlerzen in derselben Weise erfolgt, wie diess früher für den Kupferkies von mir angedeutet * und später von An. Knor ausführlich begründet worden ist **. Die

Bildung des Kupferindigs (Cu) ist der erste Schritt zur Oxydation des Kupfers, welches dann z. Th. als Oxydul in der zersetzten Masse zurückbleibt, zum grösseren Theile aber in schwefelsaures Oxyd über- und weggeführt wird, wenn nicht das Nebengestein kohlensaure Salze enthält, welche den Kupfervitriol sogleich in Kupferlasur oder Malachit umwandeln und dadurch seine Wegführung mehr oder weniger erschweren. *** Das ist bei den erwähnten Schwarzwälder Gängen meistens nicht der Fall. Schon vor der Bildung der Anlauffarben wird ein Theil des Schwefeleisens oxydirt und kann durch Wasser ausgelaugt werden, allein dieser Vorgang verräth sich nicht durch Veränderung der Färbung, sondern nur durch Mattwerden und stellenweises Auftreten von Haarrissen auf den Krystallflächen.

Die weitere Veränderung des Fahlerzes nach der Bildung des Kupferindigs, resp. der Wegführung eines Theils des Eisens und Kupfers als schwefelsaure Salze, besteht nun in der allmählichen Umwandlung desselben in einen porösen, olivengrünen Körper, welcher aus arsensaurem Kupferoxyd, basisch arsen-

* Übersicht der geolog. Verh. d. Herzogth. Nassau 1847, S. 84.

** Neues Jahrb. 1861, S. 536 ff.

*** Dass Malachit in breiartiger Consistenz mit Allophan auf Klüften fortbewegt wird, welche mit dem Entstehungsorte communiciren, habe ich noch neuerdings bewiesen. Geol. Beschreibung der Renchbäder S. 43.

saurem und schwefelsaurem Eisenoxyd, basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd und der hier und da durch ihre tief carmoisinrothe Farbe in dem Gemenge leicht zu erkennenden Kobaltblüthe besteht. Das Antimon scheint sowohl als Antimonocker, wie als Stiblith $\ddot{\text{Sb}}$ in diesem Gemenge enthalten zu seyn, da sich ein Theil desselben sofort und leicht in Salzsäure löst, der Rest aber nur nach längerem Kochen aufgenommen wird. Sowohl Wismuthoxyd als die Antimonverbindungen treten natürlich zuerst als schwefelsaure Salze auf; die Verbindung des ersteren mit Schwefelsäure wird aber durch Wasser bekanntlich alsbald in basisch schwefelsaures Wismuthoxyd ($\ddot{\text{Bi}}\ddot{\text{S}}$), die des letzteren in fast reines Antimonoxyd und freie Säure zersetzt. Der Stiblith geht denn aus diesem durch weitere Oxydation hervor. Wo sich die Antimonverbindungen local concentriren, erscheint die Masse hell gelbgrün. Das Ganze ist dann in diesem Stadium ein sog. »eisenschüssiges Kupfergrün«. Zwischen und in einiger Entfernung von diesen Rückständen scheidet sich später Kobaltblüthe neben oder über Kupferschaum ab, welcher mit Ausnahme des Christophsauer Ganges von mir an allen Fundorten beobachtet wurde. So kam er in früherer Zeit zu Schapbach (Strassburger Stollen) in kugeligen und traubigen Massen vor, dann auf der Grube Klara, Amalie u. a.

Zu Christophsauer habe ich statt Kupferschaum Olivenit gefunden, welcher in Bezug auf Farbe und Gruppierung der Kryställchen mit den nadelförmigen Aggregaten dieses Minerals aus Cornwall, welche aus Tennantit hervorgehen, auf das Genaueste übereinstimmt, aber im Ganzen selten ist. An anderen Stellen tritt das Arsen in Verbindung mit Eisen als Würfel-erz aus, welches ich sowohl in honiggelben Überzügen als auch krystallisirt $\left(\infty 0 \infty \cdot \frac{0}{2}\right)$ gefunden habe. Ist endlich der Raum, welcher das Fahlerz enthielt, beinahe leer geworden, so haftet an den Wänden nur noch ein schmutzig gelbes Pulver, welches nur Reactionen des Antimons, dann schwächere auf Eisen und sehr schwache auf Schwefelsäure übt und sich in concentrirter Salzsäure erst bei längerem Kochen bis auf einen Rückstand löst, d. h. es sind alsdann alle anderen Metalle und Metalloide als mehr oder minder lösliche Neubildungen aus dem »eisenschüssigen

Kupfergrün« ausgelaugt worden und nur ein aus Stiblich, freiem und basisch schwefelsaurem Eisenoxydhydrat bestehender Rest geblieben. Leider war das Material nicht hinreichend für eine quantitative Analyse. *

Wenn man versucht, sich eine klare Vorstellung von der Zersetzung im Ganzen zu machen und dabei von der Analyse und den zu Christophsaue beobachteten Zersetzungsprodukten ausgeht, so erhält man folgendes Resultat:

Übersicht über die Zersetzungs-Produkte des Fahlerzes von Christophsaue bei Freudenstadt.

Zersetzungsprodukte.	Dem Fahlerz entnommene Bestandtheile.									Den Atmosphärien entnommene Bestandtheile.			% d. Gesamtmenge der Zersetzungsprodukte.
	S	Cu	Fe	Ag	Co	As	Bi	Sb	O	HO	CO ²		
Kobaltblüthe	—	—	—	—	4,21	3,52	—	—	2,99	3,37	—	9,88	
Würfelerz	—	—	1,73	—	—	1,73	—	—	1,66	1,04	—	4,32	
Olivenerz	—	2,92	—	—	—	1,73	—	—	1,66	0,21	—	4,57	
Misy	3,11	—	4,67	—	—	—	—	—	3,55	2,00	—	9,34	
Malachit	15,59	30,91	—	—	—	—	—	—	7,79	4,38	10,72	37,71	
Antimons. Antimonoxyd Schwefels. Wismuthoxyd	—	—	—	—	—	—	—	14,72	7,83	—	—	15,81	
(Bi S)	0,35	—	—	—	—	—	4,55	—	1,05	—	—	4,18	
Gediegen Silber	—	—	—	1,37	—	—	—	—	—	—	—	0,96	
Schwefelsäure ** . . .	7,16	—	—	—	—	—	—	—	11,74	—	—	13,24	
sa.	26,21	33,83	6,40	1,37	4,21	6,98	4,55	14,72	—	—	—	100,00	

Die geringe Menge des Silbers in den Zersetzungsprodukten wieder zu entdecken, wo es als gediegenes Silber auftreten müsste, ist mir nicht gelungen. Vermuthlich wird daran schuld seyn, dass es äusserst fein vertheilt vorkommt.

Einfacher als bei dem analysirten Fahlerze gestalten sich die Verhältnisse bei der Oxydation des Tennantits, indem die Produkte aus Kupfervitriol (unter besonderen Umständen statt dessen

* SCHNABEL (POGGEND. CV, 146) hat einen solchen letzten Rückstand von Antimonnickelglanz quantitativ analysirt und gefunden:

Antimonoxyd-Antimonsäure	84,85
Wasser	9,42
Eisenoxyd mit wenig Nickeloxyd	5,73
	100.

Das Antimon hat sich hier also unzweifelhaft in der Weise in dem letzten Rückstande concentrirt, wie bei dem Fahlerze von Christophsaue.

** Bei der Zersetzung der Antimon- und Wismuthsalze durch Wasser frei geworden.

Langit), Olivenit und Würfelerz bestehen, da die übrigen arseniksauren Kupferoxyde erst wieder aus dem älteren und weitaus häufigsten Olivenit * hervorzugehen scheinen. Auch in Begleitung dieser Körper habe ich wiederholt vereinzelt Parthien von Kobaltblüthe gefunden und vermuthe, dass es auch kobalthaltigen Tennantit gibt; in den Proben des Minerals, welche ich qualitativ analysirte, habe ich jedoch kein Kobalt nachweisen können.

2) Kobalthaltige Fahlerze der Zechstein-Formation.

Als ich in den Schwarzwälder Fahlerzen 1863 den Kobaltgehalt aufgefunden hatte, sah ich mich in der Literatur vergeblich nach Analysen um, in welchen dieser Körper schon als Bestandtheil der Fahlerze erwähnt wäre. Den von SVANBERG und später von PELTZER analysirten fahlerzähnlichen Aftonit als kobalthaltiges Fahlerz anzusehen, schien mir nach seinem Verhalten in der Glühröhre und seiner Zusammensetzung nicht gerechtfertigt. Um so mehr interessirte mich die Bemerkung von BREITHAUPT (Paragenesis S. 236), welcher aus dem Ausblühen von Kobaltbeschlag aus Fahlerzen der Gegend von Saalfeld auf einen Kobaltgehalt schloss, den ich denn auch alsbald in solchen Krystallen nachweisen konnte, welche von Kobaltblüthe vollständig frei waren und nirgends eingemengten Speiskobalt bemerken liessen. Sehr schön trat die Reaktion bei dem Fahlerze von Kaulsdorf (bayerische Enclave bei Saalfeld) hervor, welches mir in Menge zu Gebote stand und daher für die quantitative Analyse bestimmt wurde.

Aber nicht minder deutlich fand ich auch Kobalt in den krystallisirten Fahlerzen aus dem Kupferletten von Kahl (bayrischer Spessart), wo früher Bergbau getrieben wurde und Bieber (kurhessischer Spessart), wo noch ein ärarischer Bergbau besteht. Der Intensität der Reactionen nach zu urtheilen wird die Menge des Kobalts wohl ebenso gross (nahezu 3% seyn, wie im Kaulsdorfer Erze. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass auch die Fahlerze anderer Kupferschiefer-Revier Kobalt enthalten und der Nachweis desselben neben dem überall mit vorkommenden Wismuth hätte ein grosses Interesse.

* Euchroit, welcher das unbedingt älteste der arsensauren Kupferoxyde darstellt, da von LEYDOLT und später auch von TSCHERMAK Olivenit in Formen desselben zu Libethen gefunden worden ist, fehlt bis jetzt in Cornwall.

Das Fahlerz von Kaulsdorf sitzt meist unmittelbar auf dem Grauliegenden in ziemlich grossen einfachen Krystallen, seltener Durchkreuzungs-Zwillingen der Form $\frac{0}{2} \cdot \frac{202}{2} \cdot \infty \infty \cdot \frac{202'}{2}$, auf, sehr selten bemerkt man noch ein zweites rechtes Pyramidentetraeder, welches aber nicht gemessen werden konnte, vielleicht ist es das an dem hierher gehörigen, überaus flächenreichen Fahlerze von Kahl von HESSENBERG * beobachtete $\frac{9/5 O 9/5}{2}$. Das Fahlerz ist hin und wieder von einer sehr dünnen Schicht von Kupferkies und zwar ganz gleichmässig überzogen.

Zu den Versuchen wurden völlig reine Stücke von stahlgrauer Farbe und dunkelschwarzem Striche benutzt. Das specifische Gewicht bestimmte Herr Dr. HILGER an dem für die quantitative Analyse verwendeten Materiale zu 4,8.

Diese ergab:

Berechneter Schwefelgehalt:					
Schwefel	. .	28,34			
Arsen	. . .	10,19	. .	6,50	= Äs 16,69
Wismuth	. .	1,83	. .	0,42	= Bi 2,25
Antimon	. .	15,05	. .	6,00	= Sb 21,05
				12,92	
Kupfer	. .	32,04	. .	8,08	= Cu 40,12
Blei	. . .	0,43	. .	0,07	= Pb 0,50
Silber	. . .	0,22	. .	0,03	= Ag 0,25
Eisen	. . .	4,85	. .	2,77	= Fe 7,62
Zink	. . .	3,84	. .	1,89	= Zn 5,73
Kobalt	. . .	2,95	. .	1,58	= Co 4,53
		99,74		14,42	
				27,34.	

Reducirt man wieder, wie oben, alle Sulfosäuren auf Sb, alle Sulfbasen auf Cu, so erhält man 45,88 Sb : 71,57 Cu oder $\frac{45,88}{2104} : \frac{71,57}{993,2} = 1 : 3,3$, was der Formel Cu⁴Sb nur

* Mineralogische Notizen IV, S. 36 f.

sehr annähernd entspricht, ein Umstand, der durch die grosse Schwierigkeit der Analyse wohl begreiflich wird.

Das Kaulsdorfer Fahlerz zersetzt sich in ganz ähnlicher Weise wie das von Christophsaue, indem mit dem Mattwerden der Flächen schon ein Austritt von schwefelsaurem Eisenoxydul stattfindet, später intensiv blaue Anlauffarben sich bilden und dünne Schichten eines wenig consistenten Kupferindigs auf den Klüften zu beobachten sind. Laugt man dann mit Wasser aus, so geht schwefelsaures Kupferoxyd in grösserer Menge in Lösung. Hierauf folgt die Bildung rosenrother, gelbgrüner und braungelber Rinden auf denselben, bis die ganze Masse in eine schmutzig olivengrüne, stellenweise gelbgrüne Substanz von der Beschaffenheit und den Reactionen des oben erwähnten »eisenschüssigen Kupfergrüns« verwandelt erscheint. Nur sehr selten bleibt in diesem Stadium die Krystallform erhalten, wie diess unter andern bei Stücken von Kaulsdorf und Kahl der Fall ist, welche also Pseudomorphosen von eisenschüssigem Kupfergrün darstellen. Es ist sehr leicht, sich zu überzeugen, dass Malachit in denselben nur in Spuren enthalten ist, da concentrirte Essigsäure auch beim Kochen nur äusserst kleine Mengen von Kupferoxyd aus dem feinen Pulver der Pseudomorphose auflöst.

Grössere derbe Stücke von eisenschüssigem Kupfergrün erscheinen noch später nach allen Richtungen von Schnüren von hochgrünem Kupferschaum, blauer Lasur und Kobaltblüthe durchzogen, während sich eine braune, undurchsichtige amorphe Substanz ebenfalls hier und da zu grösseren Massen von muschelartigem Bruche concentrirt. Eine Untersuchung derselben in Glühröhrchen gab ein Sublimat von arseniger Säure und viel Wasser, die salzsaure Lösung enthielt überwiegend Eisenoxyd, dann Kalk, Magnesia und sehr wenig Kobalt. Der amorphe Körper ist also ein pitticitähnliches basisch arsensaures Eisenoxyd, durch arsensaures Kobaltoxydul, Kalk und Magnesia verunreinigt oder ein »gelber Erdkobalt«. RAMMELSBERG hat wenigstens bei dieser Substanz von der benachbarten Localität Kamsdorfgang dieselben Resultate erhalten. Es bildet sich also hier ebensowohl wie bei der Zersetzung des Freudenstadter Erzes arsensaures Eisenoxyd und vielleicht haben nur die eingemengten anderen Körper das Ausrystallisiren desselben als Würfelerz verhindert.

Je mehr krystallinische Schnüre der oben erwähnten Mineralien sich in dem schmutzig grünen direkten Zersetzungsprodukte des Fahlerzes entwickeln, desto heller wird die Farbe desselben, zuletzt fast rein gelb bei gleichzeitigem Steigen des Antimon-Gehaltes, d. h. hier bleibt ebenso, wie oben erwähnt wurde, nur ein Rückstand von Antimonocker (Sb und SbSb) mit sehr wenig freiem und basisch schwefelsaurem Eisenoxydhydrat, während sich die arsensauren löslichen Verbindungen als solche und der Rest des Kupfers als kohlen-saures ausscheiden.

Zwischen dem Gange der Zersetzung des kobalthaltigen Fahlerzes aus der Zechsteinformation von Kaulsdorf und jenem von den Schwarzwälder Erzgängen besteht also die grösste Analogie, was bei der grossen Ähnlichkeit der Zusammensetzung der Erze leicht begreiflich ist.

3) Geringer Kobalt- und Wismuth-Gehalt in Quecksilber-Fahlerzen. *

Die Beobachtung, dass auch auf dem Fahlerze von Moschellandsberg in der bayerischen Pfalz hin und wieder Kobaltblüthe in sehr geringer Menge neben Malachit als Zersetzungsprodukt auftritt, veranlasste mich, auch diesen ohnehin in anderer Beziehung merkwürdigen Körper zu untersuchen. Leider war mein Material nicht genügend, um den Verlauf des Zersetzungsprocesses desselben zu verfolgen, da sich die meisten der unter der Bezeichnung Fahlerz von Moschellandsberg 1834 von der k. Regierung der Pfalz der Universität zum Geschenk gemachten Stücke als Kupferglanz erwiesen, den ich darunter auch krystallisirt auffand. Meines Wissens ist dieses Mineral, obwohl es zeitweise in Begleitung von Zinnober in grösserer Menge vorgekommen seyn muss, aus diesem Bergwerksreviere noch nicht erwähnt worden.

Das Fahlerz kommt an einem der untersuchten Stücke in ziemlich grossen Krystallen $\frac{0}{2} \cdot \infty 0$, an einem anderen in reinen

* Einen Gehalt an Kobalt und Nickel in ungarischem Quecksilberfahlerze gibt BREITHAUPT 1848 nach einer Untersuchung von FRITSCHÉ an, er ist in keiner der späteren quantitativen Analysen dieser Erze bestimmt.

Tetraedern, aber daneben auch in der Combination $\frac{202}{2} \cdot \frac{0}{2} \cdot \infty 0 \infty$ vor. Auf den grösseren Krystallen sitzt stellenweise eine sehr dünne Haut von Kupferkies, der auch hin und wieder Bruchstücke von Krystallen fest verkittet, dann linsenförmige Rhomboëder eines Eisen-Braunspaths, auf welchem höchst selten kleine Zinnoberkrystalle, häufig aber Eisenkies und Strahlkies aufgewachsen erscheinen.

Das Fahlerz ist dunkel stahlgrau, das Strichpulver rein schwarz. Vor dem Löthrohr entwickelt es auf Kohle sehr starken Antimonrauch, Arsengeruch bemerkt man kaum. In der Glühröhre mit Soda und Kohle behandelt, beschlägt es dieselbe als bald mit Quecksilbertropfen, die sich zu einem breiten Spiegel vereinigen.

Hr. J. ÖLLACHER in Innsbruck hat mich durch die quantitative Analyse dieses Erzes zum grössten Danke verpflichtet und untersuchte ferner im Anschlusse das Fahlerz von Serfaus im Innthale. Die Bruchstücke der grossen Krystalle, welche ich ihm mittheilte, waren trotz ihres frischen Aussehens doch nicht vollständig rein, sondern enthielten auf Haarklüften schon 6,08% Eisenoxydul, (als Eisenspath) 0,43 freies Eisenoxyd, 0,69 Kupferoxyd und 0,12 Schwefelsäure, von welchen Substanzen sie zuerst durch Essigsäure, dann durch Wasser, welchem 1% Salzsäure zugesetzt worden war, befreit wurden. Alsdann wurde das specifische Gewicht bestimmt, welches sich als 5,095 ergab, während BREITHAUPT * solches bis zu 5,279 an Fahlerzen von der gleichen Localität gefunden hat. Silber fand Hr. ÖLLACHER nicht und ich ebensowenig in den anderen Stücken. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass sich BREITHAUPT's Bestimmung auf eine silberhaltige oder eine an Quecksilber noch reichere Varietät bezieht, die mir nicht zur Untersuchung vorlag.

Die Analyse ergab:

* Paragenesis S. 258.

a. Moschellandsberg.				b. Serfaus.*	
		Gefunden:		Berechneter Schwefelgehalt.	
Schwefel	. .	21,90		Schwefel	. . 28,14
Arsen	. . .	0,31	. . 0,20 = $\overset{''}{\text{As}}$	Arsen	. . 0,00
Antimon	. .	23,45	. . 9,36 = $\overset{''}{\text{Sb}}$	Antimon	. . 25,49
Wismuth	. .	1,57	. . 0,36 = $\overset{''}{\text{Bi}}$	Wismuth	. . 0,12
				9,92	
Kupfer	. . .	32,19	. . 8,12 = $\overset{\text{e}}{\text{Cu}}$	Kupfer	. . 33,31
Quecksilber	. .	17,32	. . 2,77 = $\overset{\text{e}}{\text{Hg}}$	Quecksilber	. . 1,24
Eisen	. . .	1,41	. . 0,81 = $\overset{\text{e}}{\text{Fe}}$	Eisen	. . . 7,01
Kobalt	. . .	0,23	. . 0,12 = $\overset{\text{e}}{\text{Co}}$	Kobalt	. . . 0,10
Zink	. . .	0,10	. . 0,05 = $\overset{\text{e}}{\text{Zn}}$	Zink	. . . 3,72
Mangan u. Nickel	Spuren		11,87	Gangart	. . 0,75
Gangart	. .	1,39	21,79		99,88
		99,87.			

Reducirt man wieder wie oben alle Sulfosäuren auf $\overset{''}{\text{Sb}}$, alle Basen auf $\overset{\text{e}}{\text{Cu}}$, so erfolgt das Verhältniss

$$\overset{''}{\text{Sb}} : \overset{\text{e}}{\text{Cu}} = \frac{34,77}{21,04} : \frac{58,93}{993,2} \text{ oder } 1 : 3,59,$$

was sich von der Normal-Fahlerz-Formel nicht sehr weit entfernt. Kobalt und Wismuth sind also auch hier wieder, wenn auch nur in sehr geringer Menge, vorhanden.

Die Untersuchung des Herrn ÖLLACHER hat bewiesen, dass aus dem Fahlerze zuerst Eisen durch Zersetzung austritt, als Oxydulsalz und als freies Oxyd, welches man auch bei etwas stärker angegriffenen Flächen als rothen, äusserst dünnen Überzug erkennt. Kupfer ist dann noch sehr wenig ausgetreten und scheint, wie überall, erst nach dem auch hier auftretenden Anlaufen mit tiefblauen Farbentönen, d. h. nach der allmählichen Umwandlung des $\overset{\text{e}}{\text{Cu}}$ in $\overset{\text{e}}{\text{Cu}}$ stärker oxydirt zu werden. Noch später beschlägt sich das Fahlerz mit einem hellgrünen, pulverigen Körper, welcher sich z. Th. schon in Wasser, vollständig aber und mit sehr schwachem Brausen in sehr verdünnter Salzsäure löst, viel schwefelsaures, wenig kohlen-saures Kupferoxyd,

* Die Analyse des Fahlerzes von Serfaus führe ich nur zur Vergleichung an, da ich kein Material zur mineralogischen Untersuchung besitze.

schwefelsaures Eisenoxyd und überdiess Antimonoxyd enthält. Antimonocker ist stellenweise an seiner hochgelben Farbe in der grünen Masse erkennbar, wo er sich local concentrirt hat.

Weitere Beobachtungen über die endliche Zersetzung des Moschellandsberger Fahlerzes konnte ich nicht machen, BLUM und BREITHAUPt haben aber noch spätere Stadien der Zersetzung beschrieben, auf welche ich einzugehen veranlasst bin.

BLUM führt (zweiter Nachtrag zu den Pseudomorphosen S. 124) von demselben Fundorte »erdige oder pulverartige Aggregate von Zinnober von schön scharlachrother Farbe« an, welche reine, aussen rauhe Tetraeder bilden und von ihm mit vollem Rechte als Pseudomorphosen nach Fahlerz betrachtet werden. Er schwankt, ob er dieselben als Umwandlungs- oder Verdrängungs-Pseudomorphosen zu betrachten habe, da damals so hohe Gehalte an Schwefelquecksilber (20%), wie sie vom RATH im Fahlerz von Schmölnitz und ÖLLACHER in unserem nachgewiesen haben, noch nicht constatirt waren. Gegenwärtig wird es wahrscheinlich, dass man diese Pseudomorphosen den »durch Verlust von Bestandtheilen« entstandenen zuzurechnen hat. Entschieden würde diess dann seyn, wenn sich in denselben noch Antimon als $\text{Sb}\ddot{\text{Sb}}$ im Gemenge mit Zinnober nachweisen liesse. Ein Versuch in dieser Richtung wäre gewiss von Interesse. Fiele er bejahend aus, so würden alle durch Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur löslich gewordenen Bestandtheile des Fahlerzes weggeführt und nur das schwer oxydirbare Schwefelquecksilber neben den überall zurückbleibenden Antimon-Verbindungen auch hier geblieben seyn.

Ausser BLUM hat auch HUGO MÜLLER* eine Pseudomorphose von Zinnober nach einem tetraedrischen Minerale von Pola de Lena in Asturien beschrieben und analysirt, aber unentschieden gelassen, ob das ursprüngliche Mineral Quecksilberfahlerz oder Kupferkies war. Diese Krystalle waren ganz von Realgar umhüllt. Da ich die Bedeutung dieses Körpers als Zersetzungsprodukt von Fahlerzen bei einer anderen Gelegenheit zu besprechen beabsichtige, so will ich hier nicht weiter darauf eingehen.** Derben

* *Quart. Journ. Chem. Society* XI. Sep.-Abdr. S. 5 ff.

** Dass neben Quecksilber nicht bloss Antimon, sondern auch Arsen in grösserer Menge in Fahlerzen vorkommt, ist durch Analysen von vom RATH und PELTZER (LIEBIG's Annalen CXXVI, S. 341) bewiesen.

Zinnober mit Kernen von Quecksilberfahlerz habe auch ich wiederholt, z. B. an Stücken von Leogang in Salzburg und Szlana in Ungarn beobachtet.

Von hohem Interesse sind endlich die Beobachtungen von BREITHAUPT (Paragenesis S. 258), wo er folgenden Fall citirt: »1) *Clinodrites mercureus*, z. Th. zerstört, 2) Amalgam, 3) Eisenspath oder ein Braunspath. Wahrscheinlich ist das Amalgam durch Entschwefelung des Silbers und des Quecksilbers in Klinodrite entstanden.«

Diese Beobachtung ist jedenfalls an einem Fahlerze von Moschellandsberg gemacht, welches Silber enthielt, also von dem von mir untersuchten abweicht. In dem einzigen Falle, wo ich Amalgam (∞ O. 202) unmittelbar auf einem Schwefel-Metalle sitzen sah, war diess Kupferglanz, in dessen Höhlungen sonst auch zahlreiche Quecksilberkugeln sitzen.

Die allgemeinen Schlüsse, welche sich aus den seither geschilderten Thatsachen ergeben, sind folgende:

1) In einer beträchtlichen Anzahl von Fahlerzen, besonders denen aus Lagerstätten der Zechstein-Formation tritt neben den bekannten Bestandtheilen Wismuth als theilweiser Vertreter von Antimon resp. Arsen und Kobalt in gleicher Eigenschaft neben Eisen resp. Kupfer ohne Änderung der Krystallform ein.

2) Die z. Th. unmittelbar zusammenhängenden Erzgänge des Schapbacher und Wittichener Reviers im Schwarzwalde unterscheiden sich nicht durch das Fehlen des Kobalts und Wismuths in ersteren, sondern durch das Überwiegen des Antimons über das Arsen und des Kupfers über das Silber. In der Nähe der Gränze von Gneiss und Granit besteht die älteste Gangausfüllung aus Fahlerzen, welche die beide Reviere auszeichnenden Elemente in einem Minerale vereinigt enthalten.

3) Bei der Oxydation von Fahlerzen tritt zuerst ein grosser Theil des Schwefeleisens und später ein Theil des Kupfers als schwefelsaure Salze aus und falls das Fahlerz Arsen neben Antimon enthält, bildet sich dann »Eisenschüssiges Kupfergrün«, d. h. ein Gemenge von Antimonocker, arsensaurem Eisenoxyd, arsensaurem Kupferoxyd, basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd und Kobaltblüthe.

4) Die zuerst ausgeschiedenen schwefelsauren Salze werden,

je nachdem sie früher oder später mit Lösungen von kohlensauren Salzen (in der Regel kohlensaurem Kalk) zusammenreffen, in geringerer oder grösserer Entfernung von dem zersetzten Körper als basisch kohlensaure Oxyde (Kupferlasur, seltener Malachit) oder kohlensaures Oxydul (Eisenspath) wieder abgesetzt, wenn nicht der Eisenvitriol vorher höher oxydirt worden war.

5) Aus dem »eisenschüssigen Kupfergrün« werden allmählig alle löslichen Verbindungen als Kobaltblüthe, Kupferschaum, Olivenit, Würfelerz oder amorphes, arsensaures Eisenoxyd (»gelber Erdkobalt«) ausgeschieden und es bleibt nur in den Höhlungen, welche früher das Fahlerz enthielten, Antimonocker (Sb und Sb_2) Wismuthocker (oder Bismuthit) und Eisenoxydhydrat zurück.

6) Fahlerze, welche nur Antimon enthalten, gehen schliesslich lediglich in Malachit (oder Lasur), Antimonocker und Brauneisenerz über. Die Bildung zahlreicher krystallinischer Körper fällt bei ihnen ganz weg.

7) Bei der Zersetzung der Quecksilberfahlerze scheint das Schwefelquecksilber ganz seinem sonstigen chemischen Verhalten gemäss, erst dann oxydirt zu werden, wenn alle anderen Schwefelmetalle längst ausgeschieden sind und desshalb local in Pseudomorphosen erhalten geblieben zu seyn.

Ausser dem Vorkommen des Würfelerzes bei Freudenstadt ist mir durch die Güte des k. Hüttenverwalters Hrn. EISENLOHR zu Friedrichsthal ein zweites bekannt geworden, welches er auf einem Gange am Rödter Wege auffand, vielleicht ist es das schon von HEHL erwähnte.

Aus zahllosen kleinen Würfeln bestehende Krystallgruppen von spargelgrüner Farbe sitzen auf dichtem Brauneisenerz und Psilomelan in ganz ähnlicher Art auf, wie zu Schöllkrippen im Spessart oder Hammereisenbach im Schwarzwalde.

Würzburg, den 26. Mai 1865.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1865

Band/Volume: [1865](#)

Autor(en)/Author(s): Sandberger Carl Ludwig Fridolin

Artikel/Article: [Über Kobalt und Wismuth enthaltende Fahlerze und deren Oxydations-Produkte 584-599](#)