Die Arsenverbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts, bezogen auf eine einzige Grundmischung.

Von

C. Rammelsberg.

Die mit dem Namen Arseneisen, Arsenkies, Roth- und Weissnickelkies, Speiskobalt, Amoibit, Gersdorffit, Nickel- und Kobaltglanz, Tesseralkies u. s. w. bezeichneten Arsen- und Antimonverbindungen von Eisen, Nickel und Kobalt bilden ein Agglomerat isomorpher und heteromorpher Minerale, deren chemische Natur theils analog, theils ähnlich ist. Im Nachfolgenden sollen ihre gegenseitigen Beziehungen untersucht, und es soll gezeigt werden, dass sie sämmtlich auf eine und dieselbe Grundmischung zurückgeführt werden können.

Arsen, Antimon und Wismuth sind isomorphe Elemente; ihre Trisulfide sind es gleichfalls, sowohl für sich als in den natürlichen Sulfosalzen (Rothgültigerz, Fahlerz und vielen anderen).

Der elektrochemische Gegensatz zwischen ihnen und den elektropositiven Metallen begünstigt die Bildung von Legirungen, welche oft krystallisirt sind und eine bestimmte Zusammensetzung haben. Unter den natürlichen Arsenieten finden sich Verbindungen von 9, 6, 3 und 2 At. Kupfer mit 1 At. Arsen (Whitneyit, Algodonit, Domeykit, O'Rileyit), Antimonkupfer Cu^5Sb, Wismuthsilber $Ag^{10}Bi$, deren Form leider nicht bekannt ist. Nur von Antimonnickel NiSb wissen wir, dass es sechsgliederig krystallisirt. Sind diese Legirungen chemische Verbindungen?

Durch Zusammenschmelzen von Zink und Antimon im Verhältniss von 1 : 1 und von 1 : 2 At. erhält man Krystalle von ZnSb und $ZnSb^2$; beide haben nach Cooke's und meinen Beobachtungen eine und dieselbe Form. Aus Hartblei scheiden sich nach Laspeyres Krystalle aus, welche dieselbe Form haben, mögen sie $PbSb^6$ oder $PbSb^8$ sein.

Bei Hüttenprocessen bildet sich eine viergliederig krystallisirte Speise, welche Ni^3As^2 (Wöhler, Schlossberger) oder auch Ni^2As (Schnabel) ist.

Bei den natürlichen Legirungen wiederholt sich dieselbe Erscheinung.

Im Antimonsilber von Andreasberg und Wolfach sind 75—85, im chilenischen 60—94 % Silber enthalten, aber die Krystalle des Antimonsilbers, welche man beobachtet hat, sind stets dieselben.

Die zahlreichen Arsen-(Antimon-)Verbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts, sowohl die regulären wie die zweigliederigen, sind häufig RAs^2, aber auch RAs^3 und es fehlt auch nicht an anderen Verbindungsverhältnissen, was sich noch mehr herausstellen wird, wenn wir die Rolle besprechen werden, welche selbst kleine Mengen Schwefel in diesen Substanzen spielen.

Nach allen diesen Erfahrungen müssen wir die Verbindungen von Arsen oder Antimon mit elektropositiven Elementen für isomorphe Mischungen erklären, in denen die Atomverhältnisse $R^m : As(Sb)^n$ wechseln können, ohne dass die Form dadurch beeinflusst wird.

Der Schwefelgehalt. Nur ein einziges Arseneisen soll frei von Schwefel sein und ebenso etwa 5 sogenannte Speiskobalte. In der grossen Mehrzahl der Eisen-, Nickel- und Kobalterze, welche hierher gehören, ist Schwefel ein constanter Bestandtheil, dessen Menge von 0,1—20 % geht. Es ist die Aufgabe, die Rolle zu ermitteln, welche der Schwefel in ihnen allen spielt, und, geleitet von der gleichen Krystallform schwefelfreier, schwefelarmer und schwefelreicher Mischungen, für alle eine gleiche oder analoge Constitution aufzusuchen.

Lange Zeit blieben geringe Schwefelgehalte bei der Berechnung unberücksichtigt oder man schrieb sie Beimengungen der schwefelreichsten Glieder zu. Scheerer sah in schwefel-

haltigem Arseneisen eine Einmengung von Arsenkies, der allerdings öfter das Arseneisen begleitet. Da nun aber alle Arseneisen Schwefel enthalten, so müssten alle mit Arsenkies gemengt sein, und man hätte dann im Arseneisen von

Hüttenberg	mit	3,2 %	Schwefel	16 %	Arsenkies
Geier	„	6 „	„	34 „	„
La Paz	„	7 „	„	37 „	„

anzunehmen, was unmöglich ist. Ähnlich verhält es sich, wie wir sehen werden, mit den Nickel- und Kobalterzen.

Überblickt man die Gesammtheit der Eisen-, Nickel- und Kobalterze, so sieht man, dass es einzelne schwefelfreie, sehr viel schwefelarme und gewisse schwefelreiche giebt, dass aber der Schwefelgehalt innerhalb der beiden letzten ein allmählich steigender ist. Dies beweist, dass die chemische Natur aller in gleicher Weise gedeutet werden muss.

Breithaupt nahm an, Schwefel und Arsen (Antimon) seien isomorph.

Ist Arsenkies, Nickelglanz und Kobaltglanz $RAsS$, so hat FeS^2 (Markasit) die Form von $RAsS$ als Arsenkies. Und da FeS^2 als Eisenkies die Form von $NiAsS$ und $CoAsS$ (Nickel- und Kobaltglanz) hat, so gilt die Isomorphie von As und S auch für die regulär krystallisirten Glieder der ganzen Gruppe.

Der neuerlich in Canada gefundene Sperrylit besitzt die pyritoëdrische Form des Eisenkieses; er ist $PtAs^2$, und da Pt und Fe in isomorpher Mischung das Platinerz Pt^nFe bilden, so ist die Isomorphie von FeS^2 und $PtAs^2$ unzweifelhaft, ebenso wie diejenige von FeS^2 und $FeAs^2$.

Zu jener Zeit wusste man aber nicht, dass ausser RAs^2 auch andere Arseniete in die Mischung mit RS^2 eingehen und dass regulär krystallisirte Nickel- und Kobalterze auch RAs, R^3As^4, R^2As^3, R^2As^5 und RAs^3 enthalten, d. h. dass alle diese, ebenso wie RAs^2, keine Verbindungen, sondern isomorphe Mischungen sind. Mithin ist RS^2 überhaupt isomorph. R^mAs^n und das Ganze ist auch nichts Anderes als eine Mischung von RS^2 und R^mAs^n in den verschiedensten Verhältnissen.

Diese Auffassung von der Natur der in Rede stehenden

Minerale bringt sie krystallographisch und chemisch in einen directen Zusammenhang, ohne die Richtigkeit der Analysen oder die Reinheit des Materials in Zweifel ziehen zu müssen.

Wir nehmen also für alle an, sie seien:

$$R^m As^n \text{ oder } RS^2$$
$$XR^m As^n$$

wobei As = Sb oder eine Mischung beider sein kann.

Je ärmer an Schwefel, um so grösser ist die Zahl X. In der schwefelreichsten ist X in der Regel = 1, und m : n = 1 : 2, was jedoch nicht immer der Fall zu sein braucht.

Die Heteromorphie spielt in dieser Gruppe eine wichtige Rolle. Die Dimorphie des FeS^2 ist längst bekannt. Die pyritoëdrische Hemiëdrie des Eisenkieses wiederholt sich bei schwefelarmen und schwefelreichen Mischungen, in denen Ni oder Co oder beide, häufig auch Fe auftreten, während die zweigliederige Form des Markasits ebenfalls bei schwefelarmen, gleichwie bei schwefelreichen Mischungen des Fe auftritt, welche jedoch auch zuweilen Co oder Ni enthalten.

Es giebt somit zwei Reihen:

Dem Eisenkies FeS^2 entspricht die Pyritreihe:	Dem Markasit FeS^2 entspricht die Markasitreihe:
Chloanthit	Arseneisen
Amoibit	Arsenkies
Gersdorffit	Weissnickelkies
Nickelglanz	Wolfachit.
Kobaltglanz,	
Tesseralkies.	

Infolge von Heteromorphie giebt es auch eine dritte sechsgliederige Reihe, in welcher Antimonnickel und Rothnickelkies stehen.

Das im Folgenden angegebene Verhältniss R : As (Sb) ist bei allen schwefelhaltigen Mischungen dasjenige, welches sich nach Abzug der für RS^2 erforderlichen Menge von R ergiebt.

Eisenmischungen.

Arseneisen. Arsenkies.

$Fe^m As^n$ oder FeS^2
$X Fe^m As^n$

$m : n = 1 : 1{,}33.$

Przibram. (Leukopyrit.) Broz. Ob es ganz frei von Schwefel ist?

	Fe : As
Gefunden	1 : 1,3
Angenommen . . .	1 : 1,33
	Fe^3 As^4

	Berechnet	Gefunden
As	64,1	64,36
Fe	35,9	35,64

$m : n = 1 : 1{,}33$ 1 : 1,5 1 : 1,6 1 : 1,66.

Diese z. Th. sehr nahe liegenden Verhältnisse lassen es oft zweifelhaft, welches von ihnen das richtige sei, daher eine doppelte Berechnung mehrfach hinzugefügt ist.

Przibram. Mrazek.

	Fe : As : S	
Gef.	4,3 : 6,1 : 1	
Ang.	4,5 : 6 : 1	(A)
	4,25 : 6 : 1	(B)

A	B
FeS^2	$2FeS^2$
$4Fe^2As^3$	$3Fe^5As^8$

	Berechnet		Gefunden
S	4,3	4,4	4,31
As.	61,4	62,5	61,70[1]
Fe	34,3	33,1	32,64

Bieber. (Spathiopyrit.) Krystallisirt. Gerichten.

	R : As : S			
Gef.	8,4 : 11,1 : 1		Fe : Co : Cu	
Ang.	8 : 10 : 1	(A)	1,2 : 1 : 0,25	
	8,5 : 12 : 1	(B)		

A	B
RS^2	RS^2
$5R^3As^4$	$8R^2As^3$

[1] mit dem Aeq. von 3,58 Sb.

	Berechnet		Gefunden
S	2,6	2,3	2,37
As.	60,8	63,4	61,46
Fe	17,3	16,7	16,47
Co	15,3	14,0	14,97
Cu	4,0	3,6	4,22

Geier. Krystallisirt. Behnke.

	Fe : As : S
Gef.	3,2 : 4,2 : 1
Ang.	3 : 4 : 1

FeS^2
Fe^5As^8

	Berechnet	Gefunden
S	6,4	6,07
As.	60,0	59,80 [1]
Fe	33,6	32,92

Reichenstein. Krystallisirt. a. Weidenbusch, b. Güttler.

	Fe : As : S	nach Abzug von FeS^2
Gef. a. . . .	16,6 : 25,7 : 1	Fe : As 1 : 1,6
b. . . .	17,5 : 28 : 1	1 : 1,65
Ang.	15,5 : 25 : 1 (A)	
	15,5 : 24 : 1 (B)	

	A	B
	FeS^2	FeS^2
	$10Fe^3As^5$	$6Fe^5As^8$

	Berechnet		Gefunden		
			a	b	Meyer
S.	1,0	1,2	1,10	1,03	1,63
As	67,6	66,7	66,30	67,19	65,46
Fe	31,4	32,1	31,88	31,37	31,36

Breitenbrunn.

	Fe : As : S	Fe : As
Behnke . . .	14 : 22 : 1	1 : 1,63
M'Cay	2,7 : 4 : 1	1 : 1,8

Bei Annahme von

Behnke . . .	14 : 22,5 : 1	
M'Cay	3 : 4 : 1	oder 13 : 20 : 1

Behnke		M'Cay
FeS^2	oder	FeS^2
$9Fe^3As^5$		Fe^5As^8

[1] desgl. von 1,37 Sb.

Im letzten Fall:

	Berechnet	Gefunden
S	6,4	6,73
As	60,0	61,40
Fe	33,6	31,20

dann aber würde dieses Arseneisen dem von Geier gleich sein.

Da Behnke 70,5, M'Cay nur 61,4 As gefunden hat, so können beide Arseneisen nicht identisch sein.

Wettin bei Halle. Krystallisirt. Baensch.

	Fe : As : S
Gef.	0,95 : 0,75 : 1
Ang.	1 : 0,8 : 1 (A)
	1 : 0,75 : 1 (B)

A	B
$3FeS^2$	$2FeS^2$
Fe^3As^5	Fe^2As^3

	Berechnet		Gefunden[1]
S.	21,2	22,2	22,63
As	40,9	39,0	39,86
Fe	37,9	38,8	37,51

Hierher gehört M : N = 1 : 2 eine grössere Zahl von Arseneisen. Ihr Gehalt an Schwefel ist gering (0,4—2 %), steigt aber bis 5 %. Sie sind reicher an Arsen (etwa 70 %) als die früheren.

Stockö. Nordenskiöld.
Teocalli Mount. Hillebrand.
Schladming. Weidenbusch.
Dobschau. Niedzwiedsky.
Alexander Co. Genth.
Hüttenberg. M'Cay.
„ Weyde.
Breitenbrunn. Behnke.
„ M'Cay.
Fossum. Scheerer.
Andreasberg. Illing.
„ Rammelsberg.
Reichenstein. Güttler.
Guadalcanal. Krystallis. Senftler.
Challenches. Krystallis. Frenzel.
Wolfach. Krystallisirt. Petersen.

Alle sind

$$FeS^2$$
$$X\,FeAs^2.$$

Die reine Mischung $FeAs^2$ enthält 72,8 As und 27,2 Fe.

---

[1] Diese schwefelreiche Mischung ist vielleicht ein Arsenkies

$$5FeS^2$$
$$4FeAs^2$$

worin Fe : As : S = 0,9 : 0,2 : 1, der jedoch 2 % weniger Fe enthält.

Wir lassen die Berechnung einiger von diesen Arseneisen folgen, welche reicher an Schwefel und krystallisirt sind.

Hüttenberg.

	Fe : As : S	Fe : As
M'Cay	15,4 : 27 : 1	1 : 1,8
Weyde	6,24 : 10 : 1	1 : 1,9

Unter der Annahme von

M'Cay	15,5 : 30 : 1
Weyde . . .	5,5 : 10 : 1

	M'Cay FeS^2 $30FeAs^2$		Weyde FeS^2 $10FeAs^2$	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	1,0	1,09	3,0	3,18
As	71,4	69,71	69,0	67,47
Fe	27,6	27,20	28,0	29,35

Andreasberg.

	Fe : As : S
Illing	9,8 : 18 : 1
Rammelsberg . . .	4,8 : 9,3 : 1

Angenommen:

Illing	9,5 : 18 : 1
Rammelsberg . . .	4,5 : 8 : 1

	Illing FeS^2 $18FeAs^2$		Rammelsberg FeS^2 $8FeAs^2$	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	1,7	1,65	3,3	3,31
As	70,6	70,59	68,4	68,64[1]
Fe	27,7	28,57	28,3	27,95

Das Arseneisen meiner Analyse war mit Antimonnickel verwachsen, von welchem 9,3 in Abzug kommen.

Challenches.

	R : As : S	Fe : Co
Gef.	4,3 : 8 : 1	3,5 : 1
Ang.	4,5 : 8 : 1	

RS^2
$8RAs^2$

[1] Mit dem Aeq. von 9,95 Sb und auf 100 berechnet.

	Berechnet	Gefunden
S	5,6	3,66
As	67,9	67,18[1]
Fe	21,9	21,22
Co	6,6	6,44

Guadalcanal.

	R : As : S	Fe : Co : Cu
Gef.	6,5 : 12,5 : 1	16 : 4 : 1
Ang.	6,5 : 12 : 1	

$$RS^2$$
$$12RAs^2$$

	Berechnet	Gefunden
S	2,5	2,36
As	70,0	69,54[2]
Fe	21,8	21,38
Co	4,6	4,67
Cu	1,1	1,14

Reichenstein. Von diesem Fundort haben wir schon Arseneisen kennen gelernt, in deren Mischung Fe^3As^5 oder Fe^5As^8 enthalten ist. Güttler hat aber auch solche gefunden, welche der Reihe $FeAs^2$ anzugehören scheinen.

	Fe : As : S
Gef.	8,8 : 15 : 1
Ang.	8,5 : 16 : 1

$$FeS^2$$
$$16FeAs^2$$

	Berechnet	Gefunden
S	1,9	1,99
As	70,2	69,49
Fe	27,9	28,52

Wolfach.

	R : As : S	Fe : Co
Gef.	3,2 : 5,6 : 1	6 : 1
Ang.	3 : 5 : 1	

$$RS^2$$
$$5RAs^2$$

	Berechnet	Gefunden
S	5,6	5,18
As	65,2	65,02[3]
Fe	24,3	24,35
Co	4,9	4,40

[1] Mit dem Aeq. von 5,64 Sb.
[2] Mit dem Aeq. von 3,59 Sb.
[3] Mit dem Aeq. von 4,37 Sb.

Arsenkies. Für die schwefelreichste Mischung, den Arsenkies, gilt allgemein die Formel

$$\begin{matrix} FeS^2 \\ FeAs^2 \end{matrix}$$

d. h. Fe : As : S = 1 : 1 : 1, wonach er enthält

S	19,63
As	46,01
Fe	34,36

Allein die zahlreichen Analysen ergaben 17,5—22,5 % Schwefel, dessen Bestimmung gleich der des Eisens doch als zuverlässig gelten muss [1].

Wir schliessen hieraus: die Mischung der Arsenkiese ist eine wechselnde, und wenn auch FeS^2 und $FeAs^2$ in vielen und vielleicht in den meisten Fällen = 1 : 1 ist, so sind doch auch anderweitige Verhältnisse statthaft, ein neuer Beweis, dass beide Glieder keine Verbindung, sondern eine isomorphe Mischung darstellen.

Unter 19 % Schwefel enthalten folgende:

	S	Fe : As : S
1. Spräkla Kalkbruch, Weibull . .	17,48	1,1 : 1,2 : 1
2. Reichenstein, Arzruni	18,05	1,0 : 1,1 : 1
3. Vestersilfberg, Weibull	18,12	0,8 : 1,1 : 1
4. Vanagrube, „	18,46	1,2 : 1,1 : 1
5. Sangerhausen, Bärwald	18,28	1,1 : 1,1 : 1
6. Alabama, Genth	18,32	1,2 : 1,1 : 1
7. Bolivia, Forbes	18,72	1,1 : 1,1 : 1
8. Wunsiedel, Oebbeke	18,64	1,0 : 1,1 : 1

Eine oberflächliche Betrachtung könnte hier vielleicht nur unwesentliche Abweichungen von der Proportion 1 : 1 : 1 sehen. Unverkennbar ist jedoch, dass mehr Eisen als Schwefel vorhanden ist, wenn wir auch nicht berechtigt sind, alle einzelnen auf bestimmte Mischungen zurückzuführen. Indessen scheint die Proportion 1,1 : 1,1 : 1 fast immer wiederzukehren, d. h. Fe und As stehen wie in der normalen Mischung in dem Verhältniss von 1 : 1.

Mithin sind diese Arsenkiese

$$\begin{matrix} Fe^{11}As^{11}S^{10} = 5FeS^2 \\ Fe^6As^{11} \end{matrix}$$

[1] II. Supplement zu meinem Handbuche der Mineralchemie p. 17.

	Berechnet	Gefunden			
		2.	6.	7.	8.
S	18,2	18,05	18,32	18,52	18,64
As	47,0	47,82	47,14	46,95	47,05
Fe	34,8	34,13	34,54	34,93	34,31

Eine Mischung Fe^6As^{11} kann sein

$$\frac{5FeAs^2}{FeAs} \text{ oder } \frac{4FeAs^2}{Fe^2As^3} \text{ oder } \frac{3FeAs^2}{F^3As^5}$$

Ob das Verhältniss Fe : As : S = 1,1 : 1,1 : 1 für alle diese Arsenkiese gilt, lassen die Analysen nicht mit Sicherheit erkennen, weshalb es auch nicht statthaft ist, andere naheliegende Verhältnisse in Betracht zu ziehen.

Man könnte glauben, diese schwefelärmeren Arsenkiese enthielten etwas weniger FeS^2 als die normalen, sie wären z. B.

$$\frac{5FeS^2}{6FeAs^2} \text{ oder } \frac{6FeS^2}{7FeAs^2} \text{ etc.,}$$

allein dann würde Fe : As = 1,1 : 1,2 oder 1,08 : 1,16 etc., nicht aber = 1 : 1 sein. Die Rechnung giebt dann zuviel As (49 und 48,6) und zu wenig Fe. Selbst ein Verhältniss

$$\frac{9FeS^2}{10FeAs^2}$$

d. h. Fe : As : S = 1,05 : 1,11 : 1 würde dann 47,8 As und 33,9 Fe voraussetzen, also immer noch weniger Eisen als die Analysen ergeben.

Von 21—22 % Schwefel enthalten folgende:

	S	Fe : As : S
1. Queropulca, M'Cay	20,96	0,98 : 0,9 : 1
2. Sala, Weibull	20,98	0,95 : 0,9 : 1
3. Freiberg, Stromeyer	21,08	0,8 : 0,9 : 1
4. Felsöbanya, Loczka	21,11	0,95 : 0,9 : 1
5. Jauernik, Freitag	21,14	1, : 0,8 : 1
6. Przibram, Preis	21,27	0,94 : 0,9 : 1
7. Mitterberg, Hauer	21,48	0,9 : 0,9 : 1
8. Uvala, Loczka	21,71	0,95 : 0,9 : 1
9. Rodna, „	21,82	0,94 : 0,8 : 1
10. Hastings Co., Scheerer . . .	22,18	0,9 : 0,8 : 1

Diese schwefelreicheren Arsenkiese können Mischungen sein:

$8FeS^2$	$7FeS^2$	$6FeS^2$	$5FeS^2$
$7FeAs^2$	$6FeAs^2$	$5FeAs^2$	$4FeAs^2$
0,94 : 0,88 : 1	0,93 : 0,86 : 1	0,92 : 0,83 : 1	0,9 : 0,8 : 1

		Berechnet		
S	20,7	20,9	21,9	22,5
As . . .	43,8	43,4	42,9	42,1
Fe . . .	35,5	35,7	35,2	35,4

Es ist nicht möglich, einer dieser Mischungen den Vorzug zu geben.

In fast allen diesen Arsenkiesen ist mehr Fe als As gefunden worden, mit Ausnahme von No. 7, welches

$$\begin{matrix} 5FeS^2 \\ Fe^4As^0 \end{matrix} = \begin{matrix} 5FeS^2 \\ 2FeAs^2 \\ Fe^2As^5 \end{matrix}$$

giebt.

	Berechnet	Gefunden (7)
S	21,4	21,48
As	45,0	45,00
Fe	33,6	33,52

Auch einige andere (No. 2, 4, 6) stehen diesem nahe.

Ein krystallisirtes Erz (Spaltungsprisma 115° 24′) von La Paz, Bolivia, giebt nach Winkler

$$Fe : As : S = 2 : 4 : 1$$

also

$$\begin{matrix} FeS^2 \\ Fe^3As^8 \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
S	7,2	7,22
As	67,6	67,56[1]
Fe	25,2	25,35[2]

Kobaltarsenkies (Danait, Glaukodot) enthält 4,5—24,8 % Kobalt und hat die normale Zusammensetzung.

Nickelhaltiger Arsenkies. Kleine Mengen Nickel finden sich in einzelnen Arsenkiesen, z. B. Markt Redwitz 4,4. Bolivia (Kröber) 4,7 %.

Antimongehalt. Kleine Mengen (1—1,4 %) Sb kommen mehrfach in vielen Arsenkiesen vor. Am reichsten daran ist ein Arsenkies von Goldkronach nach Hilger, worin

$$Fe : As, Sb : S = 0,9 : 0,9 : 1, \quad As : Sb = 17 : 1.$$

	Berechnet	
mit	0,95 : 0,9 : 1	1 : 1 : 1
	$10FeS^2$	FeS^2
	$9Fe(As, Sb)^2$	$Fe(As, Sb)^2$

[1] 0,13 Sb.

[2] 0,15 Co, 0,13 Cu.

	Berechnet		Gefunden
S	20,7	19,4	20,84
As	41,1	42,7	41,36
Sb	3,9	3,7	3,73
Fe	34,3	34,2	34,07

Arzruni, sowie Weibull haben Beziehungen zwischen den Krystallwinkeln und dem Schwefelgehalt der Arsenkiese nachzuweisen gesucht, gelangten aber nicht zu gleichen Resultaten, was begreiflich erscheint, da das Atomverhältniss der Elemente hier einem Wechsel unterliegt und das Molecularverhältniss von FeS^2 und $FeAs^2$ oder überhaupt Fe^mAs^n nicht ein unveränderliches ist.

Alle hier zusammengestellten Betrachtungen führen zu dem Schluss, dass im Arsenkies trotz naher gleicher Form die Mischung eine wechselnde und dass das Arseniet nicht immer $FeAs^2$ ist.

Nickel- und Kobaltmischungen.

Die vorherrschenden R sind entweder das eine oder das andere dieser Metalle, zu denen in der Regel eine gewisse Menge Eisen tritt. Sie sind gleichfalls

$$R^mAs^n \text{ oder } \begin{matrix} RS^2 \\ XR^mAs^n \end{matrix}$$

Sie gleichen den Eisenmischungen, wobei As öfters theilweise oder ganz durch Sb ersetzt ist.

Auch hier sind nur wenige schwefelfrei, in den übrigen variirt die Menge des Schwefels von einem Minimum bis gegen 20 %. Wir ordnen sie nach dem Verhältniss m : n, welches von 1 : 1 bis 1 : 3 geht.

Während die Eisenmischungen sammt und sonders der Markasitreihe angehören, treffen wir hier theilweise ebensolche (Weissnickelkies und Wolfachit), theils Glieder der Pyritreihe und ausserdem gewisse Nickelmischungen (Rothnickelkies und Antimonnickel), welche dem sechsgliederigen System angehören.

$$m : n = 1 : 1.$$

Rothnickelkies.

$$\begin{matrix} NiS^2 \\ XNiAs \end{matrix}$$

Von Eisen sind nur geringe Mengen vorhanden, einzelne enthalten 2—48 % Sb, der Schwefelgehalt liegt zwischen

0,1 und 3 % und der grösste Werth von X ist etwa = 12 (Rothnickelkies von Balen).

	As : Sb
Allemont, Berthier	10 : 1
Balen, Berthier	2 : 1
Grube Wenzel, Wolfach, Petersen .	1,7 : 1
Berg Ar bei Eaux Bonnes, Pisani . .	1 : 2,6

Antimonnickel. 1. Andreasberg, Stromeyer. 2. Sarrabus, Sardinien, Mattirolo.

$$NiSb$$

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Sb	67,2	68,15	65,27
Ni	32,8	31,85	33,70

Eine nahe gleiche Mischung von Arbus, Sardinien, ergiebt nach Lovisati

$$R : As,\ Sb : S = 26 : 28 : 1.$$

Nimmt man 25,5 : 25 : 1 an, so würde das Ganze

$$\frac{RS^2}{50R(As, Sb)}$$

sein.

$$As : Sb = 1{,}8 : 1 \qquad Ni, Fe : Co = 10 : 1$$

	Berechnet	Gefunden
S	0,8	0,85
As	31,3	29,82
Sb	28,1	26,57
Ni, Fe . . .	36,0	37,79
Co	3,8	3,91

Die folgenden sind regulär:

1. Ems, Grube Merkur. Schnabel.
2. Sangerhausen. Grunow.
3. Schladming. Pless.
4. „ Pless.
5. „ Löwe.

	R : As : S	Ni : Co : Fe : Cu
1.	1,4 : 0,9 : 1	$\underbrace{15}$: 2 : 1
2.	1,5 : 0,9 : 1	$\underbrace{2{,}8 : 1}$
3.	1,3 : 1 : 1	2 : 1
4.	1,5 : 1 : 1	$\underbrace{1{,}6 : 1{,}2}$: 1
5.	1,8 : 1,3 : 1	17,5 : 1
Ang. . . .	1,5 : 1 : 1	

$$\frac{RS^2}{2RAs}$$

	1.		2.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	16,5	17,82	16,4	16,44
As	38,6	38,02	38,5	35,98
Ni	37,6	39,50	32,3	33,65
Co			12,8	13,93
Fe	4,9	4,97	—	—
Cu	2,4	2,75	—	—

	3.		4.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	16,5	16,92	16,5	16,34
As	38,8	39,40	38,6	39,04
Ni	30,2	30,51	19,6	19,54
Co	14,5	12,19	16,2	14,12
Fe	—	—	9,1	11,15

m : n = 1 : 1,33.

1. Andreasberg. Hahn.
2. Müsen, Gr. Jungfer. Häge.

	R	: As(Sb) : S	Ni : Co
1.	3,3	: 3,7 : 1	2,5 : 1
Ang.	3,5	: 4 : 1	
2.	1,26	: 1 : 1	As : Sb = 1 : 2
Ang.	1,25	: 1 : 1	

	1. RS^2 $2R^3As^4$		2. $2NiS^2$ Ni^3Sb^4	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	6,5	6,24	14,5	14,59
As	55,9	55,85	49,0	47,38
Ni	27,2	26,96	3,4	3,96
Co	10,9	11,85	33,1	33,71 [1]

m : n = 1 : 1,5

1. Lichtenberg, Fichtelgeb. (Amoibit). Kobell.
2. Prakendorf. Löwe.
3. Schladming (Gersdorffit). Krystallisirt. Löwe.
4. „ Rammelsberg.
5. Arbus, Sardinien. Jannasch.

[1] 1,3 Fe.

	R : As : S
1.	1,5 : 1,4 : 1
2.	1,4 : 1,3 : 1
3.	1,5 : 1,5 : 1
4.	1,5 : 1,6 : 1
5.	1,3 : 1,3 : 1
Ang.	1,5 : 1,5 : 1

RS^2
R^2As^3

	1.		2[1].	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	13,9	13,87	13,8	15,25
As	47,4	46,09	48,7	46,10
Ni	38,7	37,34	28,4	28,75
Fe	—	2,50	9,1	9,90

	4. Ni : Fe = 5 : 1		5.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	13,3	12,84	13,8	13,72
As	48,4	50,00	48,5	46,92[2]
Ni	32,8	30,84	37,7	37,46[3]
Fe	5,5	5,36	—	—

1. Denison, Ontario. Regulär. Johnston.
2. Benahani, Malaga. Genth.

	R : As : S
1.	1,2 : 1,2 : 1
Ang.	1,25 : 1,1 : 1
2.	0,9 : 0,75 : 1
Ang.	1 : 0,75 : 1

	1. $4RS^2$ / $3R^2As^3$ Ni : Co = 2 : 1		2. $2RS^2$ / R^2As^3 Ni, Co : Fe = 3,5 : 1	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	21,8	22,01	17,0	16,71
As	38,5	39,71	45,0	46,36
Ni	26,4	24,83	30,0	28,37[5]
Co	13,3	13,91[4]	8,0	8,00

[1] Ni : Co = 3 : 1.
[2] Mit dem Aeq. von 3,8 Sb und 0,91 Bi.
[3] worin 2,36 Fe.
[4] worin 1,37 Fe.
[5] 2,0 Co.

No. 1 würde mit der Proportion 1,25 : 1,25 : 1

$$\frac{2RS^2}{R^3As^5}$$

geben. Berechnet: S 16,0, As 46,0, Ni 30,0, Fe 8,0.

$$m : n = 1 : 1{,}6\ (1{,}66).$$

1. Hüttenberg. Weyde.
2. Arbus, Sardinien. Lovisati.

	R	As	S
1.	3,5 :	5,2	: 1
Ang.	3,5 :	5	: 1
2.	9,7 :	16	: 1
Ang.	10,5 :	16	: 1 (A)
	9,5 :	15	: 1 (B)

1.

$$\frac{RS^2}{2R^3As^5}$$

$$Ni\,(Co) : Fe = 1{,}3 : 1$$

	Berechnet	Gefunden
S	5,8	5,20
As	61,7	60,40
Ni	19,2	18,47[1]
Fe	12,3	13,49

2.

	A. Berechnet $\frac{RS^2}{4R^5As^8}$	B. Berechnet $\frac{RS^2}{6R^3As^5}$	Gefunden
	Ni : Co : Fe = 1,2 : 1 : 1,2		
S	1,7	1,9	1,68
As	65,8	66,0	66,75[2]
Ni	12,8	12,0	11,49
Co	7,4	8,7	8,82
Fe	12,3	11,4	11,08

Ein ähnliches Erz wie No. 2 von gleichem Fundort giebt nach Lovisati (nach Abzug von 7,3 Bleiglanz und 2,1 Gangart) S 2,2, As 65,7, Sb 1,2, Ni 11,0, Co 8,6, Fe 11,3, was der Formel B mit $5R^3As^5$ entspricht.

$$m : n = 1 : 2.$$

Diese Reihe enthält die zahlreichsten Glieder, schwefelfreie, schwefelarme und schwefelreiche. Der alte Name Speis-

[1] Co 5,1.

[2] worin 1,2 Sb.

kobalt bezieht sich auf die beiden ersteren, und erst später unterschied man regulär krystallisirte als Chloanthit und zweigliederige als Weissnickelkies. Da aber von vielen untersuchten Speiskobalten die Form nicht bekannt ist, weiss man nicht, ob die kobaltreichen stets regulär[1], die nickelreichen stets zweigliederig sind. Wir werden sie nach dem vorherrschenden Element ordnen. Ihre allgemeine Formel ist

$$RAs^2 \text{ oder } \frac{RS^2}{XRAs^2}.$$

Schwefelfreie und schwefelarme.

Kobalt herrschend.

1. Schneeberg, Kobell.

	RAs^2 Berechnet	Co : Fe = 1 : 2 Gefunden
As	72,6	72,08[2]
Co	8,6	9,44
Fe	18,8	18,48

		Co	: Ni : Fe
2.	Auerbach, regulär, Reinhart . . .	16	: 1 : 3,6
3.	Reinerzau, zweigliederig, Petersen.	14	: 1 : 3
4.	Riechelsdorf, Rammelsberg	13	: 3 : 1
5.	Schneeberg, M'Cay	17	: 1
6.	„ Jäkel	16	: 1
7.	„ Hofmann	8	: 1 : 8
8.	„ M'Cay	2,5	: 1
9.	„ M'Cay	1,5	: 1
10.	Tunaberg, Varrentrapp	4,5	: 1

Die Zahl X ist bei dem geringen Schwefelgehalt immer sehr gross.

Nickel herrschend.

1. Kamsdorf, Rammelsberg. Ni : Co : Fe
2. Riechelsdorf, Booth . . . . . 6 : 1 : 1

1. $NiAs^2$			2. RAs^2	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
As	71,9	70,63	As	72,1	72,64
Ni	28,1	28,45	Ni	21,1	20,74
			Co	3,5	3,37
			Fe	3,3	3,25

[1] Dagegen spricht No. 3.

[2] worin 1,0 Bi.

	Ni : Co : Fe
3. Schneeberg, Hofmann	0 0
4. „ Hilger	0 0
5. „ M'Cay	0 0
6. „ Lange	2,7 : 1 : 1
7. Andreasberg, Kobell	8,6 : 1 : 9,4
8. Joachimsthal, Marian	6 : 1 : 1
9. Allemont, Rammelsberg	2,6 : 1
10. Grand Prat, Rammelsberg	1,7 : 1 : 1
11. Annivierstal, Berthier	18 : 2,7 : 1

Wie man aus den kobaltreichen No. 1 und 2 sieht, steht die Krystallform zu dem herrschenden Metall in keiner Beziehung, gleichwie dasselbe sich bei den folgenden erweist.

Die Zahl X ist in allen sehr gross, denn der Gehalt an Schwefel erreicht kaum 1 %.

Schwefelreiche.

Die beiden wichtigsten Glieder, in denen X = 1 ist, gehören der Pyritreihe an.

Kobaltglanz.

$$RS^2$$
$$RAs(Sb)^2$$

Der Kobaltglanz enthält 1,6—6,5 % Fe, am eisenreichsten sind die Abänderungen aus den Siegener Gruben, in welchen Co : Fe = 1 : 2 und 1 : 3,5 ist und die chemisch an den Kobaltarsenkies erinnern.

Nickelglanz. Wir unterscheiden

Arsennickelglanz	Antimonnickelglanz
NiS^2	NiS^2
$NiAs^2$	$NiSb^2$

und Mischungen beider.

Arsennickelglanz. Ein Gehalt an Co und Fe fehlt selten. So ist in

	Ni : Co : Fe
1. Haueisen, Heidingsfeld	18 : 1
2. Gr. Jungfer, Müsen, Schnabel	18 : 1
3. Pfingstwiese, Ems, pyrit., Bergeron . .	4 1
4. Aranya, krystallisirt, Sipöcz	27 : 6 : 1
5. Gr. Albertina, Harzgerode, Rammelsberg	5 : 1
6. Loos, Schweden, Berzelius	7 : 1
7. Denison, Ontario, Johnston	3,8 : 1

Ein Erz aus dem Grossschleifsteinthal bei Goslar enthält nach Bodländer zwar nur 17,84 % Schwefel, scheint aber doch Nickelglanz zu sein.

Antimonnickelglanz. In den Abänderungen von Rinkenberg und Landskrone fand Jannasch ein wenig As, Co und Fe.

Ein wismuthhaltiger Antimonnickelglanz von der Grube Friedrich an der Sieg enthält nach Laspeyres Sb : Bi : As = 14 : 2,3 : 1.

Eine Abänderung von Broken Hill, N. S. Wales, enthält je ein Atom Ni und Co.

	Berechnet	Gefunden (Pittmann)
S	15,7	15,78
Sb	57,0	56,78
Ni	13,3	13,41
Co	14,0	13,38

Arsen-Antimonnickelglanz.

$$\frac{NiS^2}{Ni(Sb, As)^2}$$

	Sb : As
1. Sarrabus, Sardinien, tetraëdr., Jannasch	46 : 1
2. Lölling, Kärnthen, Jannasch	26
3. „ „ Gintl	16
4. Gr. Albertine, Rammelsberg	12
5. Nassau, Behrendt	6,2
6. Olsa, Kärnthen, Payr	4,5
7. Sayn Altenkirchen, Ullmann	3
8. Gr. Storch und Schöneberg, Siegen, Laspeyres	2

Wolfachit. Ein zweigliederiges Nickelerz von Wolfach, von Petersen untersucht.

	R : As, Sb : S	As : Sb	Ni : Fe
	1,3 : 1,4 : 1	4,5 : 1	7,5 : 1
Ang.	1,25 : 1,5 : 1 (A)		
	1,5 : 1,5 : 1 (B)		
	1,3 : 1,3 : 1 (C)		

	A $2RS^2$ / $3R(As,Sb)^2$	B RS^2 / $R^2(As,Sb)^3$	C $3RS^2$ / $R^5(As,Sb)^5$	Gefunden
S	14,0	14,4	14,5	14,36
As	40,0	38,0	36,7	38,33
Sb	14,4	12,1	13,6	13,26
Ni	27,6	31,1	31,2	29,31
Fe	4,0	4,4	4,0	3,74

Es ist kaum möglich, sich für die eine oder andere Mischung zu entscheiden.

$$m : n = 1 : 2{,}5.$$

Eine Anzahl sogenannter Speiskobalte, reicher an Arsen als die früheren, enthält etwa 75 % As.

Schwefelfreie.

R^2As^5

1. Riechelsdorf. Bull.
2. Schneeberg. Bull.

	R : As	Ni : Co : Fe
1.	1 : 2,5	3 : 1 : 1,6
2.	1 : 2,57	3,8 : 1 : 2,4

	1.		2.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
As	76,5	76,09	76,5	75,85
Ni	12,0	12,25	11,9	12,04
Co	4,8	4,56	3,0	3,32
Fe	6,7	6,82	8,6	7,46 [1]

Schwefelhaltige.

RS^2

XR^2As^5

3. Riechelsdorf. Stromeyer.
4. „ Regulär. Krystallisirt. Sartorius.
5. Glücksbrunn. „ „ Rammelsberg.
6. Schneeberg. „ „ Renetzky.
7. Annaberg. „ „ Rammelsberg.
8. Bieber. „ „ Gerichten.
9. Wittichen, Gr. Güte Gottes. Reg. Kryst. Petersen.
10. Usseglio, Piemont. Reg. Kryst. Rammelsberg.
11. Chatam, Conn. Genth.

	R : As	Ni : Co : Fe	X
3.	1 : 2,6	1 : 1,6 : 2,8	33
4.	1 : 2,5	5,4 : 1	14
5.	1 : 2,3	8 : 4 : 1	14
6.	1 : 2,5	12 : 1 : 2,5	14
7.	1 : 2,5	4,4 : 1	8
8.	1 : 2,6	2,5 : 1,4 : 1	8
9.	1 : 2,5	1 : 1 : 1	7,5
10.	1 : 2,7	1,4 : 1,6 : 1	2
11.	1 : 2,5	2,5 : 1 : 3,4	2

[1] Cu 0,94.

	3.		7.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	0,7	0,75	1,5	1,53
As	74,7	75,40	74,0	74,47
Ni	4,6	4,37	—	—
Co	7,0	7,31	20,4	19,73
Fe	8,3	7,8	4,1	4,27
Zn	4,7	4,3	—	—

	9.		10.		11.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
S	1,6	1,70	4,8	4,71	5,8	5,20
As	74,1	74,84	70,0	70,67	68,2	68,78
Ni	8,3	8,50	8,7	8,52	9,6	9,60
Co	8,3	8,28	10,0	10,11	3,7	3,84
Fe	7,7	7,33	5,6	6,09	12,7	12,38

$m : n = 1 : 3.$

Tesseralkies.

$$R As^3 \quad \begin{matrix} R S^2 \\ X R As^3 \end{matrix}$$

	Co : Fe : Ni	X
1. Skuterud, Wöhler	12,5 : 1	
2. „ Scheerer	4 : 1	33
3. Turtmanthal, Staudenmeier	4 : 1	33
4. Silver City, Neu-Mexico, Waller	2 : 1 : 4	

	3.			4.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
S	0,7	0,72	As	80,2	78,67
As	79,0	78,45	Co	6,0	6,16
Co	16,2	16,77	Fe	2,7	2,72
Fe	4,1	3,90	Ni	11,0	12,25

Maryland geological Survey. Baltimore 1897. gr. 8°.

1. (539 p. 17 Taf.) — 1. W. B. Clark: Introduction. 21. — 2. W. B. Clark: Historical sketch, embracing an account of the progress of investigation concerning the physical features and natural resources of Maryland. 43. — 3. W. B. Clark: Outline of present knowledge of the physical features of Maryland, embracing an account of the physiography, geology, and mineral resources. 139. — 4. E. B. Mathews: Bibliography and cartography of Maryland, including publications relating to the physiography, geology and mineral resources. 229. — 5. L. A. Bauer: First Report upon magnetic work in Maryland including the history and objects of magnetic surveys. 403. — Index. 531.

Berichtigungen.

1896. II. p. -76- Z. 17 v. o. etc. statt Commendit lies Comendit.
„ „ p. -264- Z. 19 v. o. statt 1895. p. 1—25 lies Jahrg. 51. 1895. p. 338—358.
1897. I. p. -10- Z. 13 v. o. „ C. O. S. Mine lies C. O. D. Mine.
„ „ p. -21- Z. 16 v. o. „ argile lies augite.
„ II. p. -11- Z. 7, 8 v. u. „ geological Soc. lies geological Survey.
„ „ p. -26- Z. 3 v. o. „ Riess lies Ries.
„ „ p. -32- Z. 18 v. o. „ Si O lies SiO_2.
„ „ p. -65- Z. 20 v. u. etc. statt Cammonica lies Camonica.
„ „ p. -65- Z. 19 v. u. statt 1—21 lies 139—159.
„ „ p. -273- Z. 13 v. o. „ 1896 lies 1897. p. 1—19.
„ „ p. -292- Z. 11 v. o. etc. statt Commendite lies Comendite.
„ „ p. -292- Z. 12 v. o. statt Acad. lies Accad.
„ „ p. -292- ~~Anal. I fehlt 0,1 Mg O.~~
„ „ p. 55 Z. 8 v. o. statt F_3As_5 lies Fe_3As_5.
„ „ p. 65 Z. 12 v. u. „ Chatam lies Chatham.

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: 1897

Band/Volume: 1897_2

Autor(en)/Author(s): Rammelsberg Karl [Carl] Friedrich

Artikel/Article: Die Arsenverbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts, bezogen auf eine einzige Grundmischung 45-66