

6. Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale aus der Gruppe der Lamprite (Kiese, Glanze, Blenden).

Von Herrn J. LEMBERG in Dorpat.

Die meisten der Lamprit-Gruppe angehörigen Minerale bleiben im Dünnschliff undurchsichtig, andererseits gestattet auch die Untersuchung im auffallenden Licht nicht immer eine Erkennung des Minerals: es muss dann die mikrochemische Untersuchung eintreten. In früheren Arbeiten ist als zu erstrebendes Ziel der mikrochemischen Analyse hingestellt, nicht bloss einen Stoff nachzuweisen, sondern denselben auch nur auf der Oberfläche desjenigen Minerals, in dem er enthalten ist, niederzuschlagen, und so das Mineral neben anderen kenntlich zu machen. Soll dieses Ziel erreicht werden, so muss folgenden Anforderungen Genüge geleistet werden: 1. der aus dem Mineral gelöste Stoff muss sofort auf dem Mineral gefällt werden, es darf die Lösung sich nicht über benachbarte Minerale verbreitet haben, bevor Fällung eintritt; 2. der Niederschlag muss auf der Unterlage haften; 3. ist es zwar nicht immer nothwendig, aber wünschenswerth, dass der Niederschlag lebhaft gefärbt ist. Amorphe Niederschläge sind meist geeigneter als krystallinische, sie haften besser auf der Unterlage und bedecken dieselbe gleichmässig, während Krystalle sich oft nur auf einzelnen wenigen Punkten der Oberfläche ansiedeln; dagegen schrumpfen die amorphen Niederschläge beim Trocknen oft stark zusammen und werden rissig.

Folgende zwei Lösungen können zum Erkennen einer Anzahl von Mineralen der Lamprit-Gruppe verwendet werden: 1. eine alkalische Bromlösung; 2. eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefelsaurem Silber.¹⁾ Wo nicht

¹⁾ Die Versuche sind immer an frisch angeschliffenen Mineralen anzustellen, die natürliche Oberfläche der Minerale ist meist mit dünnen Oxydschichten bedeckt, wodurch die Einwirkung der Lösung beeinträchtigt oder gar verhindert wird. Auch sind die Versuche gleich nach dem Anschleifen anzustellen, da frisch angeschliffene Minerale,

besonders hervorgehoben, ist immer dieselbe Bromlauge verwendet worden, hergestellt durch Auflösen von 4 gr Kalihydrat (KHO) in 25 Cubcm. Bromwasser (Wasser bei Zimmertemperatur mit Br gesättigt). Die frisch bereitete Lauge¹⁾ lässt man in einem reichlichen Ueberschuss einwirken, und sorgt durch häufiges Umschwenken, dass das zu behandelnde Mineral immer mit starker Lösung in Berührung ist.

Die Wirkung der Br-Lauge kann nun folgende sein: manche Minerale (z. B. Arsen, Zinkblende, Grauspiessglanz) lösen sich in derselben auf, andere (Pyrit, Rothnickelkies) werden sehr langsam angegriffen und sind durch diese langsame Veränderung neben anderen kenntlich, die meisten Lamprite werden mehr oder weniger rasch zu Oxyden oder Superoxyden oxydirt, welche sich auf der Oberfläche der Minerale niederschlagen und meist gut haften.

Sollen die gebildeten Oxyde noch weiteren chemischen Reactionen auf dem Schliff selbst unterworfen werden, so darf man den Schliff auch nicht die kürzeste Zeit trocken werden lassen, weil die chemischen Umsetzungen dann sehr viel langsamer erfolgen.²⁾

Die andere Lösung, in dieser Arbeit als „Silberlösung“ bezeichnet, wird durch Versetzen von 100 Cc kalt gesättigter schwefelsaurer Silberlösung mit 5 gr Schwefelsäure (H_2SO_4) erhalten. Die hier untersuchten Minerale lassen sich in ihrem Verhalten gegen die Silberlösung in 3 Gruppen theilen

Gruppe 1: Minerale, die sich glatt zu Schwefelsilber umsetzen; es sind die wenigsten, die das thun (ZnS , As_2S_3 , CdS).

Gruppe 2: Minerale, die unter allen Umständen metallisches Silber abscheiden, in der Kälte nach 1—10 Minuten, beim schwachen Erwärmen rascher (Cu_2S , Buntkupfererz, Löllingit).

namentlich in einer Laboratoriumsluft, rasch anlaufen. Oft ist es gut, die Schliffoberfläche auf mattem Glas zu poliren, ehe man die Lösung einwirken lässt, weil dadurch bisweilen die Unterschiede in der Angreifbarkeit der Minerale vergrössert werden können; doch kann auch das Gegentheil eintreten.

¹⁾ Ein halbstündiges Stehenlassen verändert die Lauge schon merklich; man nimmt etwa 5 Cc zu jedem Versuch, erneuert nach 5 Min. und schützt die Lauge gegen CO_2 -Absorption aus der Luft durch Bedecken.

²⁾ Bei der mikroskopischen Untersuchung hält man am zweckmässigsten den Schliff von einer Wasserschicht bedeckt. Zur Herstellung von Dauerpräparaten empfiehlt es sich, die völlig trocknen, oxydbedeckten Schriffe mit sogen. Photographenlack zu übergiessen; allerdings werden hierbei die tief schwarzen Superoxyde des Kobalt und Nickel zu blass gefärbten Oxyden reducirt, wodurch die Zeichnung weniger deutlich wird.

Die Minerale bedecken sich mit kleinen weissen Silberkrystallen, die sich jedoch sehr leicht von der Unterlage ablösen. Dieses Verfahren des „Uebersilberns“ thut auch gute Dienste, wenn in einem dunklen Lamprit, z. B. Kupferglanz, Buntkupfererz, dunkle Einschlüsse, sichtbar gemacht werden sollen¹⁾; letztere heben sich von den silberbedeckten Lampriten sehr deutlich ab. Man darf übrigens die Silberlösung nicht länger einwirken lassen, als zum deutlichen Erkennen nöthig ist: indem die Silberkrystalle sich vergrössern, bedecken sie leicht sehr feine fremde Einlagerungen.

Gruppe 3: Minerale, bei denen die Reaction nicht glatt verläuft; sie setzten sich zu Schwefelsilber um, fällen aber auch zugleich langsam und wenig metallisches Silber, namentlich wenn die Silberlösung bei Zimmertemperatur einwirkt. Wirkt die Silberlösung dagegen bei erhöhter Temperatur (höchstens bei 100° C) und kurze Zeit (1—10 Min., höchstens 15 Min.) ein, so ist die Abscheidung von metallischem Silber unmerklich, es bildet sich fast nur Schwefelsilber, welches sich mit brauner, violetter oder blauer Farbe auf dem Lamprit niederschlägt, und denselben dadurch kenntlich macht. In diese Gruppe gehören die meisten untersuchten Lamprite. Ist jedoch neben einem Mineral der Gruppe 3 ein solches der Gruppe 2 zugegen, so veranlasst die Silberabscheidung auf letzterem auch eine rasche Silberabscheidung auf den Mineralien der Gruppe 3; z. B. Kupferkies oder Markasit mit der Silberlösung erhitzt färben sich violett, ist jedoch Kupferglanz zugegen, so bedecken sich alle 3 Minerale rasch mit metallischem Silber. Wird also ein Gemenge von Lampriten von Silberkrystallen bedeckt, so lassen sich darauf hin allein keine Bestimmungen der Minerale ausführen, es sei denn, dass es gelingt, nur ein einziges Mineral-Individuum mit der Lösung in Berührung zu bringen und eine Silberabscheidung zu bewirken.

Ausserdem kann noch die Geschwindigkeit, mit welcher eine Reaction sich vollzieht, sowie die Reactionstemperatur als unterscheidendes Merkmal verwerthet werden.

Es sei noch hervorgehoben, dass ein und dasselbe Mineral (auch an demselben Handstück) eine recht verschiedene Empfindlichkeit gegen chemische Agentien aufweisen kann, so dass die folgenden Angaben über Concentration und Einwirkungsdauer der Lösungen nicht allgemeine Geltung beanspruchen; namentlich gilt das von Lampriten, deren chemische Zusammensetzung eine wech-

¹⁾ Oder umgekehrt in einer dunklen Umgebung (z. B. Kohlen-schiefer) dunkle Lampriteinschlüsse.

selnde ist. Den nun folgenden Angaben liegen Versuche an einem spärlichen Untersuchungsmaterial zu Grunde, eine weitere Prüfung an umfangreicherem Stoff ist sehr wünschenswerth, um die Grenzen der Brauchbarkeit der Methode festzustellen.

Gediegen Arsen, Auripigment und Realgar lösen sich in der Bromlauge zu Arsensäure auf, und können aus einem Schliff so ausgeätzt werden. Zur weiteren Prüfung behandelt man die Minerale mit frisch bereiteter, starker¹⁾ Chlorkalklösung in der Kälte: nach 1—2 Min. hat sich weisses, arsensaures Calcium gebildet, das auf grösseren Schliffflächen meist nicht gut haftet, viel besser jedoch auf sehr feinen Einlagerungen und besonders auf kleinen eckigen Körnern. Nach völliger Entfernung der Chlorkalklösung durch Decantiren giebt man eine Lösung von neutralem, salpetersaurem Silber zu: das arsensaure Calcium wandelt sich sofort zu rothbraunem, arsensaurem Silber um. Der Nachweis ist ein recht empfindlicher; es konnte so eine papierdünne Einlagerung von gediegenem Arsen in einem Pyrit, sowie Arsen neben gediegenem Antimon sichtbar gemacht werden.

Verbindungen von Schwermetallen mit Arsen und Schwefel geben beim Erhitzen im Kolben je nach Umständen: S, As, As_2S_3 , AsS und As_2O_3 als Sublimat; obiges Verfahren empfiehlt sich, um unter den Sublimations-Produkten sicher das Arsen in in irgend einer Verbindung²⁾ nachzuweisen.

Weitere Kennzeichen sind folgende: Auripigment 2 bis 3 Min. mit der Silberlösung gekocht, bedeckt sich mit einem dünnen, hellbraunen Ueberzug von Ag_2S . Gediegenes Arsen bedeckt sich in der kalten Silberlösung in wenigen Secunden mit Silberkrystallen, die jedoch nicht haften; bei Anwendung einer verdünnteren Lösung erhält man einen besser haftenden, hellen Silberüberzug.³⁾ Gediegenes Arsen mit concentrirter⁴⁾ Lösung von essigsäurem Silber zusammengebracht, scheidet schwarzes, metallisches Silber ab unter gleichzeitiger Bildung von gelbem, arsenigsaurem Silber, welches jedoch gar nicht haftet; durch vorsichtigen Ammoniakzusatz kann man letzteren Niederschlag verstärken.

¹⁾ Schwache wirkt nicht, besonders nicht bei Realgar; es ist gut, Realgar erst einige Secunden mit Ammoniakwasser stehen zu lassen, abzuspülen und dann Chlorkalklösung zuzugeben: die Umsetzung erfolgt dann rasch und gleichmässig. Die Chlorkalklösung ist durch Bedecken gegen CO_2 -Absorption aus der Luft zu schützen.

²⁾ Die gelben Schwefelverbindungen des Arsens können so neben Schwefel sichtbar gemacht werden.

³⁾ Die Oberflächenbeschaffenheit des gediegenen As ist von Einfluss auf die Abscheidungsgeschwindigkeit und Farbe des Silbers.

⁴⁾ Verdünnte Lösung ist unbrauchbar.

Von den zahlreichen Oxydationsprodukten der Arsenmetalle können Pharmakolith ($2 \text{CaHAsO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) und arsenige Säure in folgender Weise kenntlich gemacht werden.

Pharmakolith setzt sich mit kalter, neutraler, salpetersaurer Silberlösung rasch zu braunem, arsensaurem Silber um.

Arsenige Säure wird durch concentrirte Chlorkalklösung rasch zu arsensaurem Calcium oxydirt. Kaltes Kalkwasser wandelt arsenige Säure in einigen Minuten in weisses, arsenigsaureres Calcium um; spült man das Kalkwasser ab und giebt eine Lösung von neutralem AgNO_3 hinzu, so wandelt sich das arsenigsaurere Calcium in gelbes arsenigsaureres Silber um, welches nur kurze Zeit haftet und sich bald von der Unterlage ablöst. Nach diesem Verfahren konnte As_2O_3 als Oxydationsprodukt von Erdkobalt und gediegenem Arsen erkannt werden.

Concentrirte essigsaurer Silberlösung giebt mit arseniger Säure einen gelben, nicht haftenden Niederschlag von arsenigsaurer Silber. —

Grauspiessglanz löst sich in der Bromlauge als antimon-saures Kalium auf.

Wirkt eine Kalilösung (1 Theil KHO auf 4 Theile Wasser) kalt einige Minuten auf Grauspiessglanz ein, so bedeckt sich letzterer mit rothem Kermes; ist die Anwendung von Aetzkalilösung anderweitig ausgeschlossen, so behandelt man Grauspiessglanz einige Minuten mit siedendem Barytwasser.¹⁾ Durch diese Bedeckung mit rothem Kermes konnten kleine Einlagerungen von Sb_2S_3 in Plagionit und in gediegenem Antimon sichtbar gemacht werden.

Zinkblende löst sich in der Bromlauge als ZnO auf; ist die Blende FeS haltig, so bleibt, während ZnO sich löst, braunes Fe_2O_3 auf der unveränderten Blende zurück; je nach dem Fe -Gehalt kann diese Fe_2O_3 -Abscheidung schon nach 5 Minuten langer (bei Fe -reichen Arten), oder erst nach Stunden langer Einwirkung der Bromlauge sichtbar werden. Auf das abgeschiedene Fe_2O_3 kann weiter mit Schwefelammon oder mit Ferrocyano-Wasserstoffsäure²⁾ geprüft werden.

¹⁾ Kalt gesättigt.

²⁾ Eine 4proc. Ferrocyano-Kaliumlösung mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt. Ferro- und Ferridcyanmetalle lösen sich leicht von der Unterlage ab; bei der Herstellung dieser Niederschläge darf man nicht den oxydbedeckten Schliff unmittelbar mit der Säure zusammenbringen, sondern der Schliff muss von einer mindestens $\frac{1}{4}$ Centim. hohen Wasserschicht bedeckt sein, und man giesst dann die Säure seitlich vom Schliff in das Wasser, unter Vermeidung starker Aufregung des letzteren.

Erwärmt man Blende mit der Silberlösung bis etwa 70° C., so färbt sie sich durch Ag_2S hellbraun bis stahlgrau; eine Abscheidung von metallischem Silber konnte unter keinen Umständen beobachtet werden.

Greenockit¹⁾ (CdS) mit der Silberlösung etwa 3 Min. bis fast 100° C. erhitzt, färbt sich durch Ag_2S braun.

Wirkt Bromlauge $\frac{1}{2}$ — 1 Stunde auf Greenockit ein, so bildet sich auf demselben etwas Cadmiumhydroxyd, welches jedoch kaum wahrnehmbar ist; auf Zusatz von Schwefelammon wandelt sich das Cadmiumhydroxyd nach einigen Minuten wieder in Schwefelcadmium zurück. Giebt man dann die Silberlösung zu, so setzt sich das neugebildete CdS sofort zu Ag_2S um: die Greenockitkörner erscheinen dunkel braun bis schwarz.

Um Greenockit neben hellgelber Blende sichtbar zu machen, behandelt man beide folgeweise mit Bromlauge und Schwefelammon: der Greenockit ist nun mit neugebildetem CdS , die Blende mit etwas FeS bedeckt. Man übergießt mit kalter, verdünnter Schwefelsäure, worin sich FeS löst und giebt dann die Silberlösung zu: die gelbe Blende bleibt unverändert, der Greenockit bedeckt sich sofort mit braunem Ag_2S .

Ist die Blende dunkel braun, Fe-reich, so wird sie nach der Behandlung mit Bromlauge und Schwefelammon von schwarzem FeS bedeckt, während der Greenockit gelb bleibt.

In künstlich hergestellten Gemengen von Blende und Greenockit konnte letzterer sehr gut nach dem angegebenen Verfahren sichtbar gemacht werden.

Bleiglanz wird durch Bromlauge nach etwa 10 Min. von hell gelbem bis braunem Oxybromid + Superoxyd bedeckt; durch alkoholische Jodwasserstoffsäure²⁾ wandelt sich der Ueberzug in gelbes PbJ_2 um. Es konnten so Einlagerungen von PbS in Fahlerz (Freiberg), sowie im Magnetkies (Orijärvi in Finland) deutlich sichtbar gemacht werden. Bleiglanz mit der Silberlösung bei 60° C. etwa 3 Min. erhitzt, färbt sich dunkel stahlblau; in der Kälte scheidet sich auch metallisches Silber ab, jedoch bei den verschiedenen Varietäten sehr ungleichmässig geschwind. Bisweilen kann eine solche „Uebersilberung“ von Bleiglanz zum Kenntlichmachen desselben verwerthet werden.

Pyrit und Markasit werden recht langsam verändert³⁾ und können so neben den leichter veränderlichen Mineralien erkannt werden. Durch Bromlauge wird die Oberfläche kupferroth

¹⁾ Die Versuche wurden an gröblichem Pulver angestellt.

²⁾ Diese Zeitschrift, 1890, p. 747.

³⁾ Namentlich wenn die Oberfläche polirt ist.

gefärbt, und sehr allmählich beginnt sich nicht haftendes Fe_2O_3 abzuscheiden. Mit der Silberlösung bis 70° erhitzt, färben sich beide Minerale röthlich mit einem Stich in's Violette; in der Kälte scheiden sie etwas Silber ab. Markasit wird durchweg rascher verändert als Pyrit.

Buntkupfererz und Kupferglanz scheiden aus der Silberlösung in der Kälte in wenigen Minuten Silberkrystalle ab, ersteres Mineral, wie es scheint, rascher als das letztere¹⁾; es konnte so Kupferglanz neben schwarzer Zinkblende, die unverändert blieb, durch „Uebersilbern“ kenntlich gemacht werden, desgleichen sehr kleine Einlagerungen von Buntkupfererz und Kupferglanz im schwarzen Mansfelder Kupferschiefer.

Der Behandlung mit Bromlauge ausgesetzt, bedeckt sich Kupferglanz nach 5 Min. mit tief schwarzem Kupferoxyd, was mit Ferrocyan-Wasserstoffsäure (Ferrocyan-Kaliumlösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt) braunes Ferrocyan Kupfer giebt.²⁾

Buntkupfererz 5 Min. mit Bromlauge behandelt, bedeckt sich mit einem braun-schwarzen Ueberzug von Kupferoxyd + Eisenoxyd. Giebt man eine mit Essigsäure veretzte Ferrocyan-Kaliumlösung hinzu, so bildet sich anfangs braunes Ferrocyan Kupfer, dem sich allmählich Berlinerblau beimengt. Nimmt man jedoch zur Ferrocyan-Kaliumlösung Salzsäure, statt Essigsäure, so bildet sich sofort neben Ferrocyan Kupfer Berlinerblau.

Kupferkies einige Minuten bei 50° mit der Silberlösung behandelt, färbt sich roth-violett; es lassen sich so kleine Einlagerungen von Pyrit (und umgekehrt) sehr deutlich kenntlich machen. Sind Silber abscheidende Lamprite (z. B. Kupferglanz) zugegen, so bedeckt sich auch der Kupferkies mit Silber: man lässt dann Bromlauge einige Minuten einwirken, wobei sich der Kupferkies broncebraun färbt und gut neben Pyrit erkannt werden kann. Wirkt die Bromlauge länger ein (mindestens 10 Min.³⁾), so bedeckt sich der Kupferkies mit einem dunkelbraunen Ueberzug von Kupferoxyd + Eisenoxyd; mit Essigsäure versetzte

¹⁾ Unter Umständen können Einlagerungen von Kupferglanz im Buntkupfererz so erträglich kenntlich gemacht werden.

²⁾ Unter Umständen ist noch folgende Reaction einigermaassen brauchbar: man übergiesst den oxydbedeckten Schriff mit einer concentrirten Lösung von schwefeliger Säure, die etwas Rhodanammonium und Essigsäure enthält; es bildet sich weisses Kupferrhodanür, das jedoch sehr wenig haftet und geringe Deckkraft besitzt, die Oberfläche des Schriffes erscheint grau. Im trockenen Zustande erscheint die Oberfläche mehr weiss.

³⁾ Kupferkies zeigt selbst an demselben Handstück sehr grosse Unterschiede in der Angreifbarkeit.

Ferrocyan-Kaliumlösung giebt sehr allmählich braunes Ferrocyan-kupfer und später Berlinerblau.

Magnetkies mit der Silberlösung 5 — 15 Min. bei 50° erwärmt, färbt sich braun violett bis blau; feine Pyriteinlagerungen lassen sich sehr deutlich kenntlich machen. In einem Magnetkies von Gap in Pennsylvanien konnten Einschlüsse eines aus S, Fe und Ni bestehenden, durch Salzsäure wenig angreifbaren Minerals kenntlich gemacht werden; letzteres färbte sich etwas röthlich bis goldgelb, während der umgebende Magnetkies braun violett bis blau gefärbt war.¹⁾

Bromlauge oxydirt den Magnetkies rasch zu Fe_2O_3 , so dass man denselben aus einem Schliff herausätzen kann, jedoch haftet das Fe_2O_3 gar nicht auf der Unterlage. Reibt man nach höchstens 10 Min. langer Einwirkungsdauer das Fe_2O_3 vorsichtig mit dem Finger ab, so kann man auf der braun und glanzlos gewordenen Oberfläche des Magnetkieses die widerstandsfähigeren Einschlüsse: Pyrit, Kupferkies²⁾, Bleiglanz (oberflächlich mit Oxybromid + PbO_2 bedeckt) sowie das S, Fe und Ni führende Mineral von Gap deutlich erkennen.

Mispikel (Fe As S) mit der Silberlösung 1 — 2 Min. bis 75° erwärmt wird blau violett³⁾; eingeschlossene Pyrite können hierbei meist sehr gut erkannt werden, indem sie zum Theil blass violett anlaufen.

Kupferkieseinschlüsse lassen sich durch Einwirkung der Silberlösung bei 50° violett blau färben, während der Mispikel zum Theil blass braun anläuft. Bromlauge oxydirt den Mispikel rasch zu Eisenoxyd, welches gut haftet; man kann auch eine alkaliärmere Lauge (25 Cc Bromwasser + 1 gr KHO) eine Minute lang einwirken lassen, um den Mispikel mit einem ockergelben Ueberzug zu versehen. Unter Umständen ist es zweckmässig, das gebildete Fe_2O_3 durch Schwefelammon in Schwefeleisen überzu-

¹⁾ Es ist wichtig, die Ni-haltigen Magnetkiese auf etwaige Einschlüsse Ni-führender Minerale zu prüfen; im vorliegenden Falle musste die quantitative Analyse des Ni-führenden Einschlusses wegen Mangel an Stoff unterbleiben.

²⁾ Kupferkies und Magnetkies, die beide gleich rasch durch die Silberlösung verändert werden, können auch nach folgendem Verfahren neben einander erkannt werden. Zu 50 Cc kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung fügt man 3 gr Salzsäure (zu 40 pCt. HCl) und lässt die Lösung bei 50° 1½ bis 3 Min. lang einwirken; der Magnetkies färbt sich schwarzbraun und wird matt, während Pyrit und Kupferkies zwar etwas dunkler geworden, aber deutlich zu erkennen sind.

³⁾ In der Kälte scheidet sich auch etwas Silber ab.

führen, namentlich wenn begleitender Pyrit oder Markasit durch die Bromlauge stärker angegriffen ist.

Löllingit (FeAs_2) bedeckt sich nach 10 Min. langer Einwirkung der kalten Silberlösung mit Silberkrystallen und wird durch Bromlauge etwas langsamer als Mispikel zu Eisenoxyd. was gut haftet, oxydirt¹⁾. Es liessen sich Löllingiteinschlüsse in einem Fahlerz (vom Altai) so deutlich kenntlich machen.

Millerit (NiS) 5 Min. bei 70° C. mit der Silberlösung erwärmt, färbt sich violett blau. Bromlauge wirkt etwas langsam ein: 10 Minuten bis zu einer Stunde sind erforderlich, um den Millerit oberflächlich mit gut haftendem, schwarzem Nickelsuperoxyd²⁾ zu bedecken. Durch Ferridcyanwasserstoff (Ferridcyankaliumlösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt) geht das Nickelsuperoxyd sofort in braungelbes Ferridcyanickel über. Ferrocyanwasserstoff (Ferrocyankaliumlösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt) wandelt das Nickelsuperoxyd in apfelgrünes Ferrocyanickel³⁾ um, welches an Schliefflächen nicht gut haftet, jedoch besser an eckigen Stücken und ganz besonders gut an haarförmigen Milleritkrystallen.

Glanz kobalt (CoAsS) erweist sich gegen die Silberlösung sehr widerstandsfähig: 5 Min. mit fast zum Kochen erhitzter Lösung behandelt, läuft er nur schwach röthlich an, und scheidet etwas Silber ab. In der Bromlauge bedeckt er sich nach 5 bis 10 Min. mit schwarzem, gut haftendem Kobaltsuperoxyd. Mit Ferridcyankaliumlösung und einigen Tropfen Salzsäure zusammengebracht, wandelt sich Kobaltsuperoxyd in dunkelbraunes Ferridcyankobalt um⁴⁾.

Der rhombisch krystallisirende, eisenhaltige Glaukodot ($\begin{matrix} \text{Fe} \\ \text{Co} \end{matrix} \text{AsS}$) färbt sich beim Erhitzen mit der Silberlösung bis 60° rasch blau. Durch Bromlauge färbt er sich nach einer Minute hell braun wie Mispikel, bei längerer Einwirkung wird der Ton

¹⁾ Man kann auch eine alkaliärmere Lauge anwenden (25 Cc Bromwasser + 2 gr KHO).

²⁾ Da Nickel- und Kobaltsuperoxyd aus der Bromlauge Sauerstoff entwickeln, muss man von Zeit zu Zeit die oxydirenden Minerale schwach erschüttern, damit anhaftende Sauerstoffblasen sich von letzteren loslösen.

³⁾ In Folge der Chlorentwicklung ($\text{Ni}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl}$) bildet sich auch etwas braungelbes Ferridcyanickel. Durch wohl regelmässig beige-mengte Spuren Berlinerblau erhält das Ferrocyanickel einen mehr bläulichen Ton.

⁴⁾ Mit Salzsäure versetzte Ferrocyankaliumlösung giebt graugrünes, rasch blau werdendes Ferrocyankobalt, dem etwas braunes Ferridcyankobalt beige-mengt ist; der Niederschlag haftet nicht gut.

immer dunkler, nach 10 Min. bedeckt ein stark dunkel braunes Gemenge von Eisenoxyd + Kobaltsuperoxyd den Schlif. Die weitere Prüfung mit Ferridcyanwasserstoff kann recht unsicher sein, insofern sich kein reines Ferridcyankobalt bildet, sondern eine Doppelverbindung¹⁾ von Ferridcyankobalt und -eisen von veränderlicher Farbe: braun, olivengrün, blau. Verwendet man diesen Niederschlag zum Färben einer Boraxperle, so erhält man meist deutlich die Kobaltreaction. Nach obigen Verfahren konnten in einem Glaukodotkrystall (rhombische Pyramide) von Hoksbo (Schweden) zahlreiche Einschlüsse eines Lamprits kenntlich gemacht werden, der durch Silberlösung und Bromlauge wenig verändert wird.

Der Kobaltkies (Co_3S_4) ist beinahe so widerstandsfähig wie Markasit; mit der Silberlösung muss er 5 Min. fast bei 100° behandelt werden, damit er sich blau färbt; bei Gegenwart eines Silber abscheidenden Lamprits bedeckt er sich ebenfalls mit Silber. Bromlauge bewirkt nach $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung einen schwachen, dunklen Anflug von Kobalt- und Nickelsuperoxyd.²⁾ Kupferkieseinschlüsse in Kobaltkies liessen sich durch die Silberlösung und die Bromlauge sehr gut kenntlich machen.

Gersdorffit (NiAsS) 3 Min. bei 70° mit der Silberlösung behandelt, färbt sich dunkel blau; in der Kälte wird langsam Silber abgeschieden. Bromlauge muss mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde einwirken, damit sich schwarzes Nickelsuperoxyd auf dem Schlif abscheidet; durch Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure weiter zu prüfen.

Antimonnickelglanz (NiSbS) wird durch Bromlauge nach $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung äusserst wenig angegriffen. Mit der Silberlösung 5 Min. bei 70° erwärmt, färbt er sich stahlblau und scheidet zugleich sehr wenig Silber ab.³⁾

Rothnickelkies (NiAs) wird durch Bromlauge nach 20 Minuten kaum verändert. Aus der Silberlösung scheidet sich sofort Silber ab.

Smaltin $\left(\begin{matrix} \text{Co} \\ \text{Ni} \end{matrix} \text{As}_2 \right)$ scheidet aus der Silberlösung rasch Silber ab. Mit Bromlauge 10 Min. behandelt, bedeckt sich der Schlif mit schwarzem Kobalt- und Nickelsuperoxyd. Die weitere

¹⁾ Ueberhaupt ist zu bemerken, dass Ferro- und Ferridcyanreactionen sehr unsicher sein können, wenn gleichzeitig Salze mehrerer Schwermetalle zugegen sind.

²⁾ Nur in einem Fall war der Kies (von Siegen) stark von Superoxyd bedeckt; vielleicht hängen diese Unterschiede mit dem wechselnden Gehalt an Kobalt und Nickel zusammen.

³⁾ In der Kälte scheidet sich nur Silber ab, doch langsam.

Prüfung mit Ferridcyanwasserstoffsäure ist nur bei reichlichem Co-Gehalt zuverlässig, bei Gegenwart von Ni und Fe kann sie versagen, doch gelingt es meist, eine Boraxperle durch den Ferridcyanniederschlag blau zu färben.

In einem Smaltin (wahrscheinlich von Sangershausen) konnten Einschlüsse eines Co und As führenden, äusserlich von Smaltin nicht zu unterscheidenden Minerals nachgewiesen werden, die durch Bromlauge sehr langsam verändert werden; vielleicht liegt ein Analogon zum Rothnickelkies (CoAs) vor.

Die folgenden Angaben über den regulär krystallisirenden Chloanthit (NiAs_2) können nur vorläufige Geltung beanspruchen, da die Versuche an einem einzigen Krystall, der durch zahlreiche Einschlüsse¹⁾ von mindestens 3 fremden Lampriten verunreinigt war, angestellt wurden. Der Chloanthit wird durch Bromlauge sehr langsam oxydirt und scheidet aus der Silberlösung metallisches Silber ab.

Die Kobalt und Nickel führenden Arsenide werden gewöhnlich von Kobalt- und Nickelblüthe begleitet; beide Minerale werden durch Bromlauge zu schwarzem Superoxyd oxydirt, doch erfolgt die Oxydation sehr ungleichmässig geschwind; manche Krystalle sind erst nach stundenlanger Einwirkung völlig von Superoxyd bedeckt. Fahlerze zeigen bei der grossen Mannichfaltigkeit der Zusammensetzung auch ein sehr wechselndes Verhalten gegen Lösungen. Nur an analysirtem Stoff, der mir jedoch nicht zur Verfügung stand, kann das Verhalten studirt werden; im Folgenden sind einige Tastversuche mitgetheilt.

Manche Fahlerze werden durch Bromlauge sehr langsam verändert, sie werden nur dunkler oder laufen blau an; leicht veränderliche Einschlüsse lassen sich dann gut kenntlich machen. So waren in einem Bleiglanz (Nertschinsk) die eingesprengten Fahlerze dunkel bläulich gefärbt, während der Bleiglanz selbst von gelbbraunem Oxybromid + Bleisuperoxyd bedeckt war; in einem anderen Fahlerz konnten eingesprengte Löllingitkrystalle rasch oxydirt werden, während das Fahlerz kaum verändert wurde. Andere Fahlerze (Kapnik, Freiberg) werden durch Bromlauge rasch angegriffen, es bildet sich auf denselben ein erdiger Ueberzug von graugrünllicher, gelblicher Farbe; eine chemische Untersuchung desselben unterblieb wegen Mangel an Stoff, wahrscheinlich liegt eine Verbindung von Kupferoxyd mit Oxyden des Antimons

¹⁾ Die Einschlüsse waren zum Theil in Lamellenform regelmässig eingelagert und bestanden aus Rothnickelkies, einem Kobalt- und einem Ni-reichen Lamprit, die beide durch Bromlauge rasch oxydirt wurden; durch Ferridcyanwasserstoff konnte Kobalt neben Nickel erkannt werden.

vor, wie solche in der Natur als Begleiter zersetzter Fahlerze auftreten (Rivotit, Thrombolith, Partzit)¹⁾.

Durch die Silberlösung werden manche Fahlerze kaum verändert, andere scheiden ziemlich rasch Silber ab.

Zum Schluss seien noch die gegen Lösungen sich gleich verhaltenden Minerale zusammengestellt.

1. Es werden durch Bromlauge sehr langsam verändert: Pyrit, Markasit, Kobaltnickelkies (Co_3S_4), Rothnickelkies (NiAs), Antimonnickelglanz (NiSbS), Chloanthit? (NiAs_2), Fahlerzarten.

2. Es lösen sich in Bromlauge: gediegenes Arsen, Auripigment, Realgar, Grauspiessglanz, Zinkblende.

3. Es werden mehr oder weniger rasch zu Oxyd oder Superoxyd oxydirt: Greenokit (CdS), eisenhaltige Zinkblende, Millerit (NiS), Bleiglanz, Glanzkobalt (CoAsS), Glaukodot (CoAsS), Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, Magnetkies, Mispikel (FeAsS), Löllingit (FeAs_2), Smalтин (CoAs_2), Gersdorffit (NiAsS), Fahlerzarten.

4. Es werden durch die Silberlösung sehr langsam verändert: Pyrit, Markasit, Glanzkobalt, Kobaltnickelkies (Co_3S_4) (zum Theil). Fahlerzarten.

5. Es scheiden rasch metallisches Silber ab: Löllingit, Buntkupfererz, Kupferglanz, Smalтин, Rothnickelkies, gediegenes Arsen, Chloanthit, Fahlerzarten.

6. Es setzen sich mit der Silberlösung nur zu Ag_2S um: Zinkblende, Greenokit, Auripigment.

7. Beim Erwärmen mit der Silberlösung färben sich braunviolett-blau, und können unter Umständen auch metallisches Silber abscheiden: Bleiglanz, Millerit, Magnetkies, Kobaltnickelkies, Mispikel, Kupferkies, Gersdorffit, Antimonnickelglanz.

¹⁾ Zeitschr. f. Krystallogr., VI, p. 629.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1894

Band/Volume: [46](#)

Autor(en)/Author(s): Lemberg J.

Artikel/Article: [Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale aus der Gruppe der Lamprite \(Kiese, Glänze,](#)

[Blenden\). 788-799](#)