

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWEIUNDZWANZIGSTER BAND.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1876.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Erfahrungen, sondern auch auf Grund der folgenden, neuerdings angestellten Versuche behaupten darf.

Ich habe nämlich je 1 Grm. grünen, blauen und röthlichblauen Ultramarin mit je 20 Cc. einer kalt gesättigten Lösung von vollkommen neutralem und reinem schwefelsaurem Kupferoxyd in einem Becherglase übergossen und 1) in einem kochenden, 2) in einem auf 80° und 3) in einem auf 60° erhitzten Wasserbade längere Zeit erhitzt und gefunden, dass bei jeder dieser Temperaturen die Zersetzung des Ultramarins eintrat. Wenn ich dagegen die Kupferlösung mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnte, so erfolgte die Zersetzung nicht mehr bei 60°, sondern erst bei 80°.

Auch bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass die verschiedenen Arten von Ultramarin und einzelne Theile derselben Art schneller und vollständiger oder schwieriger und unvollständig zersetzt wurden.

Chemische Untersuchungen von Nickelerzen;

von

H. Laspeyres in Aachen.

1. Polydymit, ein neues Nickelerz.

An einer Stufe Spatheisenstein mit Quarz von unbekanntem Fundorte in der hiesigen Mineraliensammlung erregten vor einiger Zeit prachtvolle, bis 5 Mm. grosse polysynthetische Zwillinge des Octaeders eines lichtgrauen Erzes unter Milleritnadeln mein Interesse, denn solche Zwillinge gehören bekanntlich zu den grössten Seltenheiten. Das Interesse steigerte sich noch durch eine qualitative Analyse dieser Krystalle, welche, abgesehen von kleinen Mengen unwesentlicher Elemente, nur Nickel, zu sehr kleinem Theile durch Eisen vertreten, und Schwefel

nachwies, denn ein tesserales Schwefelnickel war bisher noch unbekannt. Das Auffinden einer zweiten Stufe mit denselben Krystallen und der Etiquette: „aus dem Siegen-schen“ in der hiesigen Sammlung und einer dritten Stufe mit der Fundortangabe: „Grünau in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen“ im Mineralien-cabinet der Universität Giessen lässt keinen Zweifel, dass die erste Stufe auch aus dem Siegen'schen stammt, und vielleicht auch von der Grünau, wo bekanntlich v. Kobell den ebenfalls tesseralen Wis-muthnickelkies oder Saynit entdeckt hat.

Dieses neue Nickelerz, ich will es wegen der hervor-ragenden polysynthetischen Zwillingsbildung Polydymit nennen, ist den mikroskopischen und chemischen Unter-suchungen zufolge vielfach verunreinigt durch die Spath-eisenstein- und Quarzunterlage, durch Einmengungen von Blende, Bleiglanz?, Wismuthglanz, Arseniknickelkies (Gers-dorffit), Antimonnickelkies (Ullmannit), Kupferkies? und Millerit, sowie durch Bewachsung mit letzterem, mit Bou-langerit, mit Nickelvitriol und mit Schwefel. Die beiden letztgenannten Substanzen sind nachweislich Zersetzungs-produkte des Polydymit.

In diesem Gemenge bildet das neue Nickelerz zwar bei Weitem die Hauptmasse, trotzdem kann man nicht erwarten, ohne weitere Vorsichtsmaassregel für chemische Untersuchungen befriedigendes und zuverlässiges Material zu bekommen, denn selbst die vorsichtigst abgebrochenen Octaëderzwillinge sind nicht absolut rein, wie sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte. Zu den Vor-untersuchungen und qualitativen Versuchen wurden des-halb schon ausgesuchte Krystalle verwandt.

Vor dem Löthrohre decrepitirt das Mineral so stark, dass man es vor den Löthrohrversuchen in einem ge-schlossenen Kolben zerspringen lassen muss. Stärker im Kolben erhitzt giebt es etwas gelbes Sublimat von Schwefel und winzige Spuren eines gelbbraunen Sublimats von Schwefelarsen. Der Rückstand schmilzt auf Kohle leicht zu schwarzgrüner magnetischer Kugel, welche auf dem

Bruche krystallinisch und speisgelb ist (unter Abgabe von nur winzigen Spuren Antimondämpfe).

Mit Borax und Phosphorsalz bekommt man die Reactionen auf Nickel und Eisen; Kobalt ist kaum vor dem Löthrohre nachweisbar. Mit Soda auf Kohle geschmolzen giebt es starkes Hepar.

In Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel zu einer nach Erkalten und Verdünnen mit Wasser klaren grünen Lösung (Unterschied von dem wismuthhaltigen Saynit), welche mit überschüssigem Ammoniak blau wird und nur wenig Eisenhydroxyd fallen lässt.

Kochende concentrirte Salzsäure zieht nur Spuren Zink (durch Einschluss von Blende) und Wismuth (durch Einschluss von Wismuthglanz) aus unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefelflocken. Von Nickel löst sich aber keine Spur, die Säure bleibt farblos, wenn man zuvor etwaigen Nickelvitriol mit Wasser abgewaschen hat.

Das Nickelerz ist also wie der Millerit vollkommen unlöslich in Salzsäure. Dass die Spuren des gelösten Schwefelzinks und Schwefelwismuths nicht Bestandtheile des eigentlichen Erzes, sondern fremde Einschlüsse von den in Salzsäure löslichen Blende und Wismuthglanz sind, sieht man auch den in Salzsäure ausgekochten Krystallen unter der Lupe an, sie haben nämlich hier und da kleine scharf begrenzte Löcher bekommen, an deren Stelle vorher die eingeschlossenen löslichen Schwefelmetalle sich befunden haben. Die mit Salzsäure gereinigten Krystalle geben, zum feinsten Pulver zerrieben, selbst bei tagelangem weiteren Kochen in concentrirter Salzsäure, an diese keine Spur mehr ab.

Die so gereinigte Substanz enthält nur Schwefel, Nickel, kleine Mengen Eisen, Spuren Arsen, Antimon und Kobalt.

Für die qualitativen Analysen und die physikalischen Untersuchungen wurden die so gereinigten und durch Schwefelkohlenstoff von anhängendem Schwefelstaub be-

400 Laspeyres: Chem. Untersuchungen von Nickelerzen.

freiten, bei $99\frac{1}{2}^{\circ}$ getrockneten Krystalle in kleine Stücke geschlagen. Jetzt erst zeigt sich die reine lichtgraue Substanz des Polydymit, gegen welche die damit verwachsene messinggelbe Substanz des Millerit so gut absticht, dass man unter der Lupe die durch Millerit sichtlich verunreinigten kleinen Körner aus dem Untersuchungsmateriale so weit mit Sicherheit entfernen kann, dass man den Polydymit als wesentlich rein für die Analysen annehmen darf. Ungepulvert wurde das Material der Analyse unterworfen, um durch Controlanalysen dasselbe auf seine Homogenität zu prüfen, was im fein gepulverten und innig gemengten Zustande unmöglich ist.

Beide Analysen wurden im Wesentlichen nach der von Classen (Grundr. d. analyt. Chem. II, 1875, S. 160 f.) für Kobaltglanz angegebenen Methode ausgeführt.

Beim Lösen in rauchender Salpetersäure bleibt etwas Quarz zurück, dessen Menge von der angewandten Substanz in Abzug gebracht wurde. Die Analysen ergaben:

A. gefunden.

B. berechnet.

	I. (0,2807 Grm.)		II. (0,1963 Grm.)	
	A.	B.	A.	B.
Nickel	53,508	53,628	53,131	53,184
Kobalt	0,606	0,607		
Eisen	3,844	3,853	4,122	4,126
Schwefel	40,270	40,360	39,194	39,233
Arsen	1,041	1,043	2,303	2,305
Antimon	0,508	0,509	1,151	1,152
	99,777	100,000	99,901	100,000

Eine dritte Probe ergab 39,900% Schwefel.

Die gut stimmenden Analysen beweisen im Wesentlichen die Homogenität der Substanz. Die kleinen Mengen Eisen und die nur durch die Methode mit Kaliumnitrit quantitativ bestimmbaren Spuren Kobalt darf man wohl nur als isomorphe Vertreter von Nickel annehmen, da leicht kenntlicher gelber Schwefelkies oder Binarkies in dem weissen Erze nicht beobachtet werden können.

Welche Rolle Arsen und Antimon darin spielen, lässt

sich mit Sicherheit nicht ermitteln; bei ihrer geringen Menge ist es aber von keinem Einflusse auf die Formel des Polydymit, welche Arsen-(Antimon-)Nickel-Schwefelverbindung man als Verunreinigung des Schwefelnickels annehmen will. Die Annahme von Arsennickelkies (Gersdorffit) und Antimonnickelkies (Ullmannit) ist am wahrscheinlichsten, denn dieselben sind nach daraufhin angeordneten Untersuchungen in kochender Salzsäure unlöslich und die einzig bekannten und ziemlich verbreiteten im Siegen'schen.

Danach berechnet sich in der analysirten Substanz:

	I.	II.	Mittel.
Gersdorffit	2,294 ‰	5,070 ‰	3,682 ‰
Ullmannit	0,884 „	2,001 „	1,443 „
Reiner Polydymit	96,822 „	92,929 „	94,875 „
	100,000	100,000	100,000

Letzterer hat die Zusammensetzung:

A. in Procenten.

B. in Molekülen.

	A.			B.		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Nickel	54,306	54,725	54,829	0,937	0,934	0,936
Kobalt	0,627					
Eisen	3,979	4,439	4,209	0,071	0,079	0,075
Schwefel	41,088	40,836	40,962	1,285	1,277	1,281
	100,000	100,000	100,000			

Das Verhältniss von R:S ist demnach bei

$$\text{I. } 1 : 1,274 = 4 : 5,096$$

$$\text{II. } 1 : 1,261 = 4 : 5,044$$

$$\text{III. } 1 : 1,267 = 4 : 5,068$$

Die empirische Formel des Polydymit ist



und entspricht der Zusammensetzung:

Nickel	59,447 ‰
Schwefel	40,553 „
	100,000

welche durch Substitution des Nickels durch Kobalt gar nicht, durch Eisen sehr wenig anders wird, und mit der gefundenen sehr gut übereinstimmt.

Lässt man Arsen und Antimon unberücksichtigt, so bekommt man dieselbe Formel.

Dieses Verhältniss R_4S_5 kennt man bisher bei keinem Nickelerze und findet sich bisher nur bei einigen Antimon- (bez. Arsen-)Schwefelmetallen $R_2R_2S_5$ (Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 90 ff.)

An der zweiten Stufe dieses neuen Nickelerzes aus dem Siegen'schen haben die Krystalle z. Th. nicht mehr die lichtgraue Metallfarbe und den Metallglanz, sondern sind schreiend rothbraun und gemeinschimmernd bis matt, weil sie von aussen nach innen mehr oder weniger tief, manchmal ganz, zu einer porösen Substanz verwittert sind, welche nach einer qualitativen Analyse nur eins der natürlichen Ferrihydrosulfate sein kann. Für eine quantitative Analyse fehlte es an Material.

Bricht man diese sehr porösen Pseudomorphosen durch, so sieht man die frischen Milleritnadeln die Masse der Pseudomorphosen ganz durchsetzen von der Quarzunterlage an bis in die Drusen, wo die Pseudomorphosen sitzen, hinein. Der Millerit ist somit kein jüngeres Gebilde als der Polydymit oder gar ein Umwandlungsprodukt desselben, sondern beide Schwefelnickel haben sich gleichzeitig neben und durch einander gebildet.

Der Millerit ist bekanntlich NiS ; der schwefelreichere Polydymit zersetzt sich, wie die Pseudomorphosen nach demselben neben frischem Millerit beweisen, viel leichter zu Sulfaten, als der haarfeine Millerit. Das durch Oxydation entstandene unlösliche Ferrihydrosulfat bildet in ganz lockerem Zustande die Pseudomorphosen, der lösliche Nickelvitriol ist meist ausgelaugt, zum Theil bildet er an der Stufe apfelgrüne krystallinische Ueberzüge und der abgeschiedene Schwefel ist als feiner Staub mehrfach an der Stufe zu beobachten.

Der Polydymit krystallisirt stets nur als Octaëder und, wie es scheint, immer in polysynthetischen Zwillingen

nach dem bekannten tesseraleen Zwillingengesetze: Zwillingenaxe die Normale zur Octaëderfläche, Drehung um 180° . Die meisten Krystalle sind stark tafelförmig nach der der Zwillingsebene parallelen Octaëderfläche, es finden sich aber auch isometrische und auch nach einer Octaëderkante säulige Krystalle.

Eine ziemlich unvollkommene Spaltbarkeit geht der Hexaëderfläche parallel und stumpft die Octaëderecken gerade ab. Von tesseraleen Nickelerzen zeigt Gersdorffit, Ullmannit und Kobaltnickelkies dieselbe, Eisennickelkies und Saynit eine octaëdrische Spaltbarkeit. In der Regel beobachtet man nur einen unebenen bis muscheligen Bruch. Härte 4—5, ziemlich milde.

Volumgewicht bei $18,7^\circ$ im Geissler'schen Pyknometer bestimmt 4,808—4,816.

Auf frischem Bruche oder mit Salzsäure und Schwefelkohlenstoff gereinigt, ist die Farbe des Polydymit sehr lichtgrau, fast wie Weissnickelkies oder lichter Speiskobalt; nach einiger Zeit wird sie aber grau oder gelb, wie an den Krystalloberflächen.

Der Metallglanz des reinen Erzes ist lebhaft, der an der Oberfläche der Krystalle matt.

Der Beyrichit von der Lammrichskaul-Fundgrube am Westerwalde, also aus unmittelbarer Nachbarschaft des Polydymit, hat nach der Analyse von Liebe (Jahrb. f. Min. 1871, S. 840 ff.) eine dem neuen Nickelerze ganz ähnliche chemische Constitution, nämlich:

Nickel	54,30
Eisen	2,79
Schwefel	42,91
	100,00

Daraus leiten Einige R_3S_7 , Andere, indem sie den Eisengehalt einer Beimengung von Schwefelkies zuschreiben, R_3S_4 ab; genau berechnet ist das Verhältniss

im ersten Falle 1 : 1,875 = 3 : 4,125 = 4 : 5,500 = 5 : 6,875

im anderen Falle 1 : 1,342 = 3 : 4,026 = 4 : 5,368 = 5 : 6,710,

also ziemlich nahe dem obigen 4 : 5.

Beide Mineralien haben gleiches geographisches und mineralogisches Vorkommen, sowie dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften, wenn man von der Angabe Liebe's, der Beyrichit sei in Salzsäure löslich, und von der so gut wie noch gar nicht bekannten Krystallform des letzteren absieht, welche ohne triftigen Grund von Manchen für hexagonal gehalten wird, aber eben so gut tesseral sein kann.

Meine Vermuthung, dass trotz dieser 3 Einwände dagegen beide Mineralien dasselbe sein könnten, kann ich durch Controluntersuchungen am Beyrichit nicht prüfen, denn das Originalstück — zugleich, wie es scheint, ein Unicum — in der Sammlung des kürzlich verstorbenen Ferber liegt gefälligen brieflichen Mittheilungen des Herrn Liebe zufolge in Gera unter dem Banne der Erblässenschaft.

Meine deshalb an Herrn Liebe gerichteten Fragen:

- 1) ob das molekulare Verhältniss des Beyrichit nicht auf R_4S_3 zu corrigiren erlaubt sei,
- 2) ob derselbe nicht in reiner Salzsäure unlöslich sei,
- 3) ob die prismatischen Krystalle desselben nicht etwa prismatisch verzerrte Octaëder oder Octaederzwillinge sein könnten,

wurden in freundlichster Weise wie folgt von Herrn Liebe beantwortet:

„Was Ihre Anfragen betrifft, so habe ich selbst den Beyrichit analysirt und zwei vollständige Analysen machen können, die beide, trotzdem die Wege nicht dieselben waren, vollständig übereinstimmten bis auf Differenzen von 2 bis 3 Einheiten in der ersten Stelle, also sehr genau. Das Material war so rein, dass man es nicht besser wünschen konnte.“

„Was die Löslichkeit in Salzsäure betrifft, so ist dieselbe nicht vollständig, wie sich das bei der reichlichen Anwesenheit von Schwefel von selbst versteht. Es färbt

sich die Lösung bei Behandlung mit Salzsäure grün und hinterbleibt ein poröses ungelöstes Stück, worin noch Nickel vorhanden. Indess kann ich betreffs der Beschaffenheit des ungelösten Restes Genaueres jetzt nicht mehr angeben.“

„Was endlich die Krystallisation anlangt, so habe ich mir sogleich das Stück zeigen lassen und genau verglichen, bin aber zu keinem anderen Resultat gelangt. Genaueres als das in meiner Abhandlung niedergelegte kann ich nicht sehen, so ausserordentlich plausibel mir auch ihre Vermuthung war. Die Gruppe grosser Krystalle, welche in Ferber's Handstücken vorliegt, hat entschieden keinen tesseralen Habitus.“

Hiernach müssen also vorläufig beide Nickelerze, so nahe sie sich auch stehen, noch als verschiedene Mineralien aufgefasst werden. Es bleibt der Zukunft, d. h. der Wiederauffindung des Beyrichits auf der genannten Grube, vorbehalten, etwas mehr Licht über denselben zu verbreiten.

Denkt man sich im Polydymit grössere Mengen Nickel durch Kobalt substituirt, so entsteht eine dem Kobaltnickelkies nahe stehende Verbindung.

Beide Mineralien haben dieselbe Krystallform, dasselbe Zwillingsgesetz, wenn auch in anderer Ausbildungsweise, die gleiche Spaltbarkeit, dasselbe Volumgewicht. Allein für Kobaltnickelkies wird nicht die Formel R_4S_5 , sondern R_3S_4 angenommen, was auch mit den Analysen des Erzes aus Müsen, Maryland, Missouri sehr genau stimmt.

Wollte man für beide Mineralien dieselbe Formel R_4S_5 annehmen, so müsste man eine mechanische Verunreinigung des Kobaltnickelkieses, ausser durch den nachweisbaren Kupferkies, Fahlerz, Blende u. s. w. auch durch ein schwefelreicheres Erz, z. B. Schwefelkies annehmen.

Dass dieses durchaus nicht ausserhalb der Möglichkeit liegt, zeigt eine Analyse des Kobaltnickelkieses von Maryland (Finksburg, Carroll Co.) nach Genth (Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 61), welche zum Verhältnisse 4:4,968 führt, sobald man den Eisen- und Kupfer-

gehalt (1 Mol. : 1 Mol., was genau stimmt) mit Schwefel (2 Mol.) als Kupferkies in Abzug bringt, mit dem das Erz auf Adern im Chloritschiefer bricht.

Ob diese Beziehungen zwischen Kobaltnickelkies und Polydymit in der That bestehen, müssen zukünftige sorgfältigere Analysen des ersteren entscheiden.

Dann würde der Polydymit ein kobaltfreier Kobaltnickelkies, also ein reiner „Nickelkies“ sein, wenn dieser Namen nicht schon von Einigen für Millerit in Vorschlag gebracht worden wäre.

2. Saynit, kein Mineral, sondern ein Mineralgemenge.

Der Saynit oder, wie er zuerst (dies Journ. 6, 1835, S. 32 ff.) von seinem Entdecker F. von Kobell genannt wurde, Nickelwismuthglanz ist ein äusserst seltenes Mineral von der Grube Grünau im Sayn-Altenkirchen'schen.

Nur durch die Güte des Herrn von Kobell bin ich zu den folgenden Untersuchungen in den Besitz eines kleinen Originalstückes gekommen.

„Krystalle“, so schreibt mir Herr v. Kobell, „sind immer sehr klein und selten, doch findet sich ein Stück in unserer Sammlung, an dem mit der Lupe ein deutliches Octaëder erkennbar ist.“

Reine Krystalle konnten deshalb von v. Kobell seiner Zeit nicht zur Analyse genommen werden, sondern nur etwas von dem derben Vorkommen, nach v. Kobell ein sehr inniges Gemenge mit Quarz und Kupferkies.

Sieht man von dem grossen Gehalte an Schwefelwismuth (Bi_2S_3) im Saynit, das dem reinen Polydymit ganz fremd ist, und von der Nichtübereinstimmung der Spaltbarkeit, welche vielleicht bei der Seltenheit und Kleinheit der Saynit-Krystalle und beim feinkörnigen Zustande der Stücke nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte, ab, so stimmen alle wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Saynits und des obigen neuen Nickelerzes überein.

Diese Uebereinstimmung, so wie die mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung ausziehbaren Spuren von Schwefelwismuth in den rohen Krystallen des obigen Polydymit brachten mich auf den Gedanken, beide Mineralien könnten trotzdem dasselbe sein, nämlich der derbe körnige Saynit, ein Gemenge von Polydymit mit dem in Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff löslichen Wismuthglanze (Bi_2S_3).

Für diese Vermuthung spricht nämlich:

1. die schon nachgewiesene Verunreinigung des Saynit mit einem anderen Schwefelmetalle (Kupferkies);

2. die verschiedenen Farben des Saynit-Bruches, zum Theil lichtgrau (Polydymit?), zum Theil silberweiss (Wismuthglanz?); v. Kobell nennt die letzteren Stellen ganz frischen Saynit;

3. die verschiedenen Anlauffarben der Bruchflächen einerseits in's Graue (Polydymit), andererseits in's Gelbe (Wismuthglanz);

4. die theilweise Zersetzbarkeit mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoffentwicklung, denn ein homogener Körper ist unter sonst gleichen Umständen entweder löslich oder unlöslich;

5. die schwankende, zu keiner befriedigenden Formel führende quantitative Zusammensetzung, denn die späteren Analysen des Saynit von Schnabel (Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 61) weichen so von der v. Kobell'schen ab, dass an ein homogenes Mineral nicht gedacht werden kann.

Wenn diese Vermuthung von mir richtig ist, muss

1. der Saynit nach Abzug alles Schwefelwismuths als Wismuthglanz (Bi_2S_3) und der anderen verunreinigenden Schwefelmetalle (Kupferkies, Bleiglanz u. s. w.) die Zusammensetzung des reinen Polydymits haben, und sowohl die v. Kobell'sche, als auch die Schnabel'schen Analysen müssen zu diesem Resultate führen;

2. ist es dann zu vermuthen, dass die Analyse der derben körnigen, also unreinen Partien des Polydymit ebenfalls einen höheren Schwefelwismuthgehalt haben, den

man mit Salzsäure auskochen kann, als die früher analysirten ausgesuchten Krystalle mit Spuren Schwefelwismuth, und

3. muss man mit kochender Salzsäure aus dem Saynit alles Schwefelwismuth auslaugen können, ohne dass sich Nickel löst, und der unlösliche Rückstand muss die quantitative Zusammensetzung des Polydymit oder des durch Berechnung gereinigten (ad 1) Saynit haben.

Die folgenden Berechnungen und Beobachtungen beweisen die Richtigkeit dieser 3 Punkte und begründen damit die Richtigkeit meiner Vermuthungen.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist die Zusammensetzung des Saynit I. nach v. Kobell, II. und III. nach Schnabel:

	I.	II.	III.
Nickel	40,65	22,08	22,78
Kobalt	0,28	11,24	11,73
Eisen	3,48	5,55	6,06
Wismuth	14,11	10,49	10,41
Kupfer	1,68	11,59	11,56
Blei	1,58	7,11	4,36
Schwefel	38,46	31,99	33,10
	100,24	100,00	100,00

Dass von Kobell nur wenig, Schnabel so viel Kobalt gefunden hat, kann man durch isomorphe Vertretung oder durch die frühere Ungenauigkeit seiner Trennung von Nickel erklären; für die Berechnung der Formel hat dieser Umstand bei der Gleichheit ihrer Atomgewichte gar keine Bedeutung.

Nach den v. Kobell'schen Angaben muss man alles Kupfer als Kupferkies berechnen und in den Schnabel'schen Analysen mit so hohem Kupfergehalte zum Theil als Kupferglanz, der ja auch auf den Siegen'schen Gruben vorkommt. Das Blei kann man nur auf Bleiglantz beziehen, wie es auch bisher meist von anderen Mineralogen gesehen sein dürfte.

Danach besteht der Saynit aus:

	I.	II.	III.
Bleiglanz PbS	1,82 $\frac{b}{o}$	8,21 $\frac{o}{o}$	5,04 $\frac{o}{o}$
Wismuthglanz Bi ₂ S ₃	17,36 „	12,91 „	12,82 „
Kupferkies Cu Fe S ₂	4,86 „	13,56 „	13,56 „
Kupferglanz Cu ₂ S	— „	8,65 „	8,60 „
Reines Nickelerz	76,20 „	56,67 „	59,98 „
	100,24	100,00	100,00

Das so bleibende reine Nickelerz hat die Zusammensetzung:

A. in Procenten.

B. in Molekülen.

	IA.	IB.	IIA.	II B.	IIIA.	IIIB.
Nickel	53,35	0,916	88,86	1,002	37,98	0,981
Kobalt	0,37		19,84		19,56	
Eisen	2,62	0,047	2,49	0,045	3,20	0,057
Schwefel	43,66	1,365	38,81	1,213	39,26	1,228
	100,00		100,00		100,00	

Das Verhältniss von R:S ist bei

$$\text{I.} = 1 : 1,420 = 4 : 5,680$$

$$\text{II.} = 1 : 1,159 = 4 : 4,636$$

$$\text{III.} = 1 : 1,183 = 4 : 4,732$$

$$\text{Im Mittel} \quad 4 : 5,009$$

also genau das des Polydymit.

Zur Erledigung des zweiten Punktes wurden Analysen des derben körnigen, also unreinen Polydymit ausgeführt.

Mit Wasser giebt derselbe eine grüne Lösung von Nickelvitriol mit einer Spur Kupfervitriol, in verdünnter Salzsäure gekocht, lösen sich Carbonspathe (Spatheisenstein) neben Spuren Wismuth. Der Rückstand, mit concentrirter Salzsäure gekocht, entwickelt stark Schwefelwasserstoff, scheidet etwas Schwefel ab, und in Lösung gehen viel Wismuth, etwas Blei und Antimon, keine Spur Nickel und Kobalt; es haben sich Wismuthglanz und Boulangerit gelöst. Der Rückstand ist der oben besprochene und analysirte mit etwas Gersdorffit, Ullmannit und Quarz gemengte Polydymit.

Wegen Mangels an Material wurde quantitativ nur analysirt.

410 Laspeyres: Chem. Untersuchungen von Nickelerzen.

I. Löslich in Wasser und Salzsäure 35,455 %
 II. Unlöslich abzüglich Quarz 64,243 „¹⁾

	I.	II.
Nickel	0,884	34,310
Kobalt	—	0,195
Eisen (Mangan)	3,449	2,563
Schwefel	4,770	25,567
Arsen	—	1,075
Antimon	0,668	0,593
Wismuth	16,093	—
Blei	1,541	—
Zink	Spur	—
Kupfer	0,133	—
Calcium	0,107	—
Magnesium	0,189	—
Kohlensäure	3,173	—
Sauerstoff	2,264	—
Wasser	2,184	—
	<hr/>	<hr/>
	35,455	64,243

Daraus berechnet sich für das derbe Erz das Gemenge:

Spatheisen (Fe (Mg Ca) CO ₃)	= 8,072 %	} löslich 35,455.
Nickelvitriol (Ni H ₁₄ SO ₁₁)	= 4,268 „	
Kupfervitriol (Cu H ₁₄ SO ₁₁)	= 0,598 „	
Wismuthglanz (Bi ₂ S ₃)	= 19,807 „	
Blende (Zn S)	= Spur	
Boulangerit ²⁾	= 2,710 „	
Gersdorffit	= 2,365 „	
Ullmannit	= 0,927 „	} unlöslich 64,243
Polydymit	= 60,951 „	
	<hr/>	
	99,698	

Bei einem anderen Versuche lösten sich 25 %, bei den möglichst rein ausgebrochenen Krystallen nur Spuren, also ein sicherer Beweis, dass der derbe Polydymit ein Gemenge ist.

¹⁾ Mittel aus Analyse I und II s. o. 1.

²⁾ Die Mengen Pb:Sb verhalten sich im Obigen = 2,3:1; im Boulangerit von Oberlahr im Sayn-Altenkirchen'schen = 2,19:1; bemerklich schwankt dieses Verhältniss sehr in den verschiedenen Boulangeriten, die sich in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffentwicklung lösen.

Rechnet man bei Annahme von 25 % Löslichem den Kupfer- und Nickelvitriol in die früheren Schwefelmetalle um, so ist die procentige Zusammensetzung dieses Gemenges aller ursprünglichen Schwefelmetalle nahezu gewesen:

Nickel	44,221 %
Kobalt	0,248 „
Eisen	3,253 „
Wismuth	12,338 „
Kupfer	0,102 „
Blei	1,180 „
Schwefel	36,103 „
Arsen	1,866 „
Antimon	1,189 „
	<hr/>
	100,000

Diese Zusammensetzung kommt derjenigen des Saynit nach v. Kobell sehr nahe, sie würde noch näher kommen, wenn man ein etwas anderes Verhältniss des Löslichen zum Unlöslichen im Gemenge angenommen hätte.

Zur Entscheidung des dritten Punktes analysirte ich qualitativ und quantitativ genau so wie oben den Polydymit ein Stück des von v. Kobell erhaltenen derben Saynit von der Grünau.

In concentrirter kochender Salzsäure und Schwefelkohlenstoff lösten sich	16,450 %
In rauchender Salpetersäure fernere	39,643 „
Quarz-Rückstand betrug	43,907 „
	<hr/>
	100,000

Die Lösung in Salzsäure ergab bei qualitativer Probe viel Schwefel und Wismuth, ziemlich viel Blei, Eisen, Kupfer, Spur Antimon und Nickel, kleine Spur Arsen, kein Kobalt.

Die quantitative Analyse des in Salzsäure Unlöslichen nach Abzug des Quarzes ergab:

- A. in Procenten.
- B. in Molekülen.

	A.	B.
Nickel	49,242	} 0,908
Kobalt	3,946	
Eisen	4,759	0,085
Kupfer	0,981	0,015
Schwefel	41,077	1,284
Arsen	0,113	—
Antimon	0,287	—
	100,405 ¹⁾	

Den Arsen- und Antimongehalt bezieht man am wahrscheinlichsten wieder wie beim Polydymit auf einen Gehalt an Gersdorffit (0,248 %) und Ullmannit (0,498 %).

Der geringe Gehalt an Kupfer kann herrühren

- 1) von einer Vertretung des Eisens, Nickels, Kobalts,
- 2) von etwas Kupferkies (2,838 %), der sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht ganz in Salzsäure gelöst hat,
- 3) von etwas Kupferglanz (1,229 %).

Im ersten Falle ist das Verhältniss R : S = 4 : 4,752

„ zweiten „ „ „ „ „ = 4 : 5,148

„ dritten „ „ „ „ „ = 4 : 5,168

„ Mittel „ „ „ „ „ = 4 : 5,023

Der reine Saynit ist mithin frei von Schwefelwismuth und hat die Zusammensetzung des Polydymit R_4S_5 , ist also identisch mit diesem Nickelerze; und was man bisher Saynit oder Nickelwismuthglanz genannt hat, ist ein Gemenge wesentlich von Polydymit mit Wismuthglanz, welchen man bisher auf den Siegen'schen Gruben noch nicht kannte.

Wenn ich im Vorstehenden für das tesserale Schwefelnickel R_4S_5 trotzdem einen neuen Namen in Vorschlag gebracht habe, so geschah es einmal, weil man den Namen Nickelwismuthglanz ferner nicht mehr dafür gebrauchen kann und andermal, weil der Name Saynit im anderen Sinne als bisher gebraucht leicht zu Missverständnissen oder Weitläufigkeiten Anlass geben könnte, man müsste

¹⁾ Keine Spur Wismuth.

nämlich den Saynit nach v. Kobell von dem Saynit nach Laspeyres unterscheiden, und da gewöhnt man sich besser an einen neuen Namen.

Aachen, im November 1876.

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXII. Ueber Kobalt und Nickel.

Meine Untersuchungen über Kobalt und Nickel sind in ähnlicher Art wie diejenigen über Mangan, Zink, Cadmium und Eisen (Abhandlung XVIII, dies Journ. 119, 402) durchgeführt, und haben den Zweck, die Affinität der beiden Metalle für Chlor und Sauerstoff zu messen. Schon früher habe ich die Neutralisationsphänomene der beiden Metalle untersucht (Abhandlung X, B in Pogg. Ann. 143, 377), und die vorliegende Abhandlung umfasst demnach meine Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch die fraglichen Metalle, diejenige bei der Lösung der wasserfreien Chlorverbindungen in Wasser und diejenige bei der Bildung der höheren Oxydationsstufen der beiden Metalle. Da aber die Affinität dieser Metalle für Chlor und Sauerstoff geringer als diejenige der oben genannten Metalle ist, wurde es nothwendig, die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch die Metalle in einer etwas anderen Art zu vollziehen und zwar, wie ich es unten näher beschreiben werde.

a. Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Nickel und Kobalt.

Da diese Metalle, selbst in dem pulverförmigen Zustande, in welchem sie durch Reduction ihrer Oxyde mit-