

ZEITSCHRIFT
FÜR
KRYSTALLOGRAPHIE
UND
MINERALOGIE

UNTER MITWIRKUNG
ZAHLREICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES

HERAUSGEGEBEN

VON

P. GROTH.

SIEBZEHNTER BAND.

MIT 8 LITHOGRAPHIRTEN TAFELN UND 215 HOLZSCHNITTEN
IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN.

1890.

IV. Ueber Kobellit von Ouray, Colorado, und über die chemische Zusammensetzung dieser Species.

Von

Harry F. Keller in Philadelphia.

Schon mehrfach sind die Sulfobismutite und Sulfantimonite Colorados, zumal des südwestlichen, Gegenstand mineralogisch-chemischer Forschung gewesen. So haben Genth, König, Hillebrand, Eakins u. A. nicht nur das Vorkommen mancher schon bekannter Verbindungen dieser Art dasselbst dargêthan, sondern auch die Mineralogie noch mit neuen, wie Schirmerit, Alaskaït, Beegerit bereichert.

Ich beabsichtige nun, im Anschluss an diese Arbeiten im Folgenden ein Mineral zu beschreiben, dem die Formel $2(Pb, Ag_2, Cu_2)S.(Sb, Bi)_2S_3$ zukommt, und ferner die Ansicht zu begründen, dass eine dieser ähnliche Formel auch dem Kobellit von Setterberg entspricht.

Das Material zu dieser Untersuchung verdanke ich meinem Bruder, H. A. Keller in Pueblo, Colorado. Es besteht aus verschiedenen, sehr schönen Erzstufen, welche von Herrn Ph. Decker in der Silver Bell Grube zu Ouray, Colorado, aufgefunden wurden.

Ueber das Vorkommen des Erzes habe ich leider nichts weiter mit Bestimmtheit in Erfahrung zu bringen vermocht, doch ist es ohne Zweifel dem des Alaskaïts von König*) analog. Wie bei diesem treten Schwerspath und Kupferkies auch hier als Begleiter auf.

Ausgebildete Krystallformen wurden nicht beobachtet. Das Mineral ist meist derb, auch in den Baryt eingesprengt, von äusserst feinkörniger, stellenweise mehr faseriger Structur. Farbe lichtbleigrau, Strich eisenschwarz; der Bruch ist uneben, die Bruchfläche läuft nicht an. Härte scheinbar 2,5—3; spec. Gew. 6,334.

Beim Erhitzen decrepitiert es mit grosser Heftigkeit und schmilzt dann leicht. Im offenen Rohre entwickelt es schweflige Säure und giebt ein Sublimat von antimoniger Säure. Auf Holzkohle gelber Beschlag mit

*) Diese Zeitschr. 1884, 6, 42.

weissem Saum. Der Rückstand zeigt mit Phosphorsalz die Reactionen auf Kupfer und Eisen; beim Abtreiben mit Blei auf der Kapelle hinterlässt er ein Silberkorn. Mit Jodkalium und Schwefel prachtvoll scharlachrother Beschlag auf Kohle.

Durch Salzsäure wird die Verbindung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, vollständig beim Erwärmen; es bleiben hierbei die Gangart und der Kupferkies ungelöst, letzterer in Form von schwarzen Flocken; das Silber fällt erst beim Verdünnen der Lösung als Chlorid aus.

Auch Chlor und Salpetersäure wirken energisch ein.

Die quantitativen Trennungen und Bestimmungen wurden nach verschiedenen Methoden ausgeführt, und da dieselben mit einigen Schwierigkeiten verknüpft sind, so möchte ich den Resultaten einige Bemerkungen darüber vorausschicken.

Bei den Analysen I, III und IV wurde das Mineral mit Salpetersäure oxydirt, was bei geeigneter Behandlung in kurzer Zeit vollständig gelingt. Es wurde dann auf dem Wasserbade die überschüssige Salpetersäure entfernt und der Rückstand hierauf mit reinem kohlensaurem Natron in wässriger Lösung andauernd und wiederholt ausgekocht, bis keine Schwefelsäure mehr aufgenommen wurde. Die von den ungelösten Oxyden und Carbonaten abfiltrirte Lösung enthielt allen Schwefel mit Ausnahme von dem des Baryts in Form von schwefelsaurem Natron; sie war durch eine Spur Kupfer bläulich gefärbt und enthielt ausserdem noch geringe Mengen von Antimon, Wismuth und Blei. All' diese Metalle wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Nachdem der Ueberschuss von letzterem durch Kochen entfernt worden war, erfolgte die Bestimmung des Schwefels in üblicher Weise. Das geblühte Baryumsulfat wurde zur Reinigung noch mit Salzsäure behandelt, dann in concentrirter Schwefelsäure gelöst und endlich mit Wasser wieder ausgefällt.

Die Trennung der Metalle geschah in folgender Weise. Der beim Auskochen mit Sodalösung ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit Salpetersäure und Weinsäure behandelt; es blieb dabei nur die Gangart zurück. Nachdem die oben erwähnte kleine Menge von Sulfiden ebenfalls in der Lösung aufgenommen war, wurde zunächst das Silber in der Kälte durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt und in bekannter Weise gereinigt und bestimmt. Zu dem Filtrat vom Chlorsilber wurde jetzt reine Kalilauge im Ueberschuss gegeben und sämmtliche Metalle, mit Ausnahme des Antimons, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt. Im Filtrat geschah dann die Bestimmung des Antimons, genau nach den von Bunsen *) gegebenen Vorschriften, als Pentasulfid. Zur Controle wurde dieses noch

*) Ann. d. Chem. 192, 318.

durch Salpetersäure und nachheriges Glühen in das Tetraoxyd verwandelt, wobei ich stets einen um ein Geringes kleineren Procentgehalt erhielt.

Das erhaltene Gemenge von Sulfiden der Schwermetalle wurde jetzt mit Salpetersäure oxydirt und durch Eindampfen der Lösung mit Schwefelsäure das Blei als Sulfat abgeschieden. Es ist indessen nicht möglich, durch einmalige Behandlung hierbei eine scharfe Trennung zu erzielen, selbst wenn man das Sulfat mit ziemlich starker Schwefelsäure (1 : 8 scheint am zweckmässigsten) wäscht und auch beim Verdünnen Erwärmung möglichst vermeidet; immer hält das Blei noch etwas Wismuth zurück. Dieses wird erhalten, indem man das schwefelsaure Blei mit Kalilauge erwärmt, den dabei bleibenden geringen Rückstand in Salpetersäure löst und die darin enthaltene Menge von Blei abermals durch Eindampfen mit Schwefelsäure fällt. Wismuth und Kupfer wurden aus dem sauren Filtrat vom Bleisulfat mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, ihre Sulfide in Salpetersäure gelöst und durch Zusatz von Ammoniak und Ammoniumcarbonat von einander getrennt. Endlich wurden Eisen und Zink in der von den Sulfiden des Kupfers und Wismuths abfiltrirten Flüssigkeit in bekannter Weise bestimmt. Selbstverständlich wurden alle zur Wägung gebrachten Körper noch sorgfältig auf ihre Reinheit geprüft.

In der Analyse I wurde der Zusatz von Weinsäure beim Behandeln der Oxyde etc. mit Salpetersäure unterlassen und die abgeschiedene unreine Antimonsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel in Lösung gebracht. Die Abscheidung des Bleies ging in diesem Falle der des Silbers voraus.

Als Aufschliessungsmittel bei der Analyse IV diente concentrirte Salzsäure. Es liessen sich so die Gangart, sowie der Kupferkies von dem eigentlichen Mineral trennen und wurde das Ungelöste in diesem Falle einer besonderen Analyse unterworfen.

Obwohl Chlor auf das gepulverte Mineral heftig einwirkt, so gelang es mir nicht, eine vollständige Zersetzung damit zu erreichen.

Das Material zu den Analysen entstammt verschiedenen Stücken des Erzes.

| Analysen: | I. | II. | III. | IV. | V. | Mittel: |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Schwefel | 18,37 | — | 18,46 | 18,33 | 18,39 | 18,39 |
| Wismuth | 27,97 | 28,51 | 28,68 | 28,46 | — | 28,40 |
| Antimon | 7,49 | 7,25 | 7,91 | 7,84 | — | 7,55 |
| Blei | 36,11 | 36,08 | 36,25 | 36,20 | — | 36,16 |
| Silber | 3,22 | 3,39 | 3,30 | 3,32 | — | 3,31 |
| Kupfer | 2,43 | 2,26 | 2,91 | 2,76 | — | 2,59 |
| Eisen | 1,31 | 1,35 | 1,69 | 1,65 | — | 1,50 |
| Zink | 0,50 | 0,37 | 0,41 | 0,31 | — | 0,39 |
| Gangart | 0,43 | 0,65 | 0,21 | 0,49 | — | 0,45 |
| | 97,53 | | 99,82 | 99,36 | | 98,74 |

In dem in Salzsäure nicht löslichen Rückstande befanden sich: $Fe = 1,09$, $Cu = 1,42$, $Zn = 0,24$, neben einer Spur von Antimon; man ist daher wohl berechtigt anzunehmen, dass Eisen und die entsprechende Menge Kupfer als Chalkopyrit, das Zink als Sphalerit beigemengt waren; bringt man diese plus Gangart plus Verlust in Abrechnung, so ergibt sich die Zusammensetzung des Minerals:

| | | Atomverhältnis: | |
|-----------------|-------|-----------------|----------|
| S | 17,76 | 0,5550 | 2,600 |
| Bi | 30,64 | 0,1457 | } 0,2134 |
| Sb | 8,13 | 0,0677 | |
| Pb | 38,95 | 0,1884 | } 0,2124 |
| Ag ₂ | 3,58 | 0,0166 | |
| Cu | 0,97 | 0,0077 | 0,995 |
| 400,00 | | | |

Daraus folgt aber ganz glatt die Formel $2(Pb, Ag_2, Cu_2)S \cdot (BiSb)_2S_3$ und da das Antimon sehr annähernd*) zum Wismuth im Verhältniss 1 : 2 steht, so ist die Verbindung aufzufassen als bestehend aus einem Molekül Jamesonit mit 2 Molekülen Cosalit und hat daher wohl Anspruch auf eine besondere Benennung.

Nun hat Setterberg**) unter dem Namen Kobellit ein Mineral aus den Kobaltgruben von Hvena in Schweden beschrieben, das nach seiner Analyse***) folgende Zusammensetzung hat:

| | |
|--------|---------|
| S | (18,64) |
| Bi | 28,37 |
| Sb | 9,38 |
| Pb | 40,74 |
| Fe | 2,02 |
| Cu | 0,88 |
| 400,00 | |

Bringt man hiervon das Kupfer mit den äquivalenten Mengen Eisen und Schwefel in Abzug, so berechnen sich die Atomverhältnisse:

| | | | |
|----|--------|----------|--------|
| S | 0,5506 | 2,584 | |
| Bi | 0,1354 | } 0,2133 | 1 |
| Sb | 0,0782 | | |
| Pb | 0,1966 | } 0,2187 | gleich |
| Fe | 0,0221 | | |
| | | | 1,025 |

*) Ich habe Grund anzunehmen, dass Antimon in den beiden ersten Analysen etwas zu niedrig gefunden wurde.

**) Berzel. Jahresb. 20, 215; Pogg. Ann. 55, 536.

***) Von Rammelsberg (Mineralchemie S. 400) nach den neuen Atomgewichten umgerechnet.

und es folgt daraus eine Formel, welche mit der von mir aus meinen Analysen hergeleiteten wesentlich übereinstimmt, nur dass das Mineral von Ouray etwas Blei durch Silber und Kupfer ersetzt enthält, während in dem von Hvena eine geringe Menge von Blei durch Eisen *) vertreten ist.

In den jetzt gebräuchlichen Lehr- und Handbüchern der Mineralogie findet sich unter dem Namen Kobellit die Beschreibung eines Körpers, der zwar dieselben Bestandtheile, doch in anderen Gewichtsverhältnissen enthält.

Im Jahre 1862 **) hat nämlich Rammelsberg das Material von Hvena von Neuem chemisch untersucht und stellte auf Grund seiner Analyse die Formel $Pb_3 Bi Sb_6$ auf und ist dieselbe in sämtlichen mir zugänglichen Lehrbüchern, die seitdem geschrieben wurden, adoptirt worden.

Rammelsberg erblickt eine weitere Stütze für diese Ansicht darin, dass eine von Genth ***) in seinem Laboratorium ausgeführte Analyse von einem anderen (nicht genannten) Vorkommen zu derselben Formel führte. Er hat aber dadurch, wie mir scheint, nur bewiesen, dass es eben ein Mineral von der Formel, die er dem Kobellit zuspricht, giebt und dass dieses Mineral auch in Hvena vorkommt, nicht aber dass die Analyse Setterberg's unrichtig sei. Es giebt genug Beispiele, dass auf ein und demselben Erzgange, ja an ein und derselben Stufe sich derartige Sulfosalze finden, die äusserlich kaum von einander zu unterscheiden, aber trotzdem verschieden zusammengesetzt sind. Ich erinnere nur an die Verwechslung des Cosalits mit dem Alaskait, die König zu einer erneuten Untersuchung des letzteren veranlasste.

Der Unterschied der Analysen von Rammelsberg und Setterberg ist zu gross, um eine andere Deutung zuzulassen. Ausserdem ist das von Rammelsberg benutzte Material stark verunreinigt gewesen; er sagt selbst: »eine Wiederholung der Analyse mit recht reinem Material wäre zu wünschen«.

Eine gewisse Bestätigung meiner Ansicht, dass die von Setterberg und von mir beschriebenen Mineralien identisch sind, erblicke ich in der Thatsache, dass auch die specifischen Gewichte nahezu gleich gefunden wurden, nämlich 6,29—6,32 resp. 6,334, während Rammelsberg's Bestimmung nur 6,145 ergab. Ich lege indessen nicht allzu viel Gewicht hierauf.

Nach dem Gesagten erscheint es mir gerechtfertigt, wenn ich für das nach der Formel $2(Pb, Ag_2, Cu_2, Fe) (Bi_{(3)} Sb_{(3)})_2 S_3$ zusammengesetzte Mineral den Namen Kobellit beibehalte und die Hoffnung ausspreche, dass

*) Setterberg bemerkt ausdrücklich, dass das Eisen in Salzsäure löslich ist.

**) Monatsb. Berl. Ak. 1862, 237; Jahresb. f. Chem.

***; Rammelsberg, Mineralchemie S. 100.

Herr Prof. Rammelsberg für das von ihm untersuchte Mineral einen anderen Namen wählen möge.

Endlich benutze ich diese Gelegenheit, für ein Mineral, welches ich vor mehreren Jahren *) in Gemeinschaft mit meinem Bruder als Kobellitvarietät beschrieb, den Namen »Lillianit« vorzuschlagen, da es auf der Lillian-Grube zu Leadville zuerst gefunden wurde. Es besitzt die Zusammensetzung $3(\text{Pb}, \text{Ag}_2)\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ und ist also das dem Boulangerit entsprechende Wismuthsalz.

University of Pennsylvania, West-Philadelphia.

*) Journal of Americ. Chem. Soc. 7, No. 7.