

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1868. Band I.

1868, 1

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1868.

In Commission bei G. Franz.

1566

144 D

Herr v. Kobell spricht:

„Ueber das Auffinden des Nickels und Kobalts in Erzen und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz.

Während das Kobalt in Erzen, auch in sehr geringer Menge vor dem Löthrohre leicht nachweisbar, ist dieses mit dem Nickel nicht so der Fall und auch auf nassem Wege ist es oft nur ausfindig zu machen, wenn eine Analyse vorgenommen wird, welche mehrere Operationen verlangt. Bei reinen Nickelerzen giebt die salpetersaure Lösung, mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, die charakteristische himmelblaue oder saphirblaue Flüssigkeit, welche mit Kalilauge ein apfelgrünes Präcipitat fällt, bei eisenhaltigen Arsenikverbindungen des Nickels und bei manchen anderen zeigt aber die ammoniakalische Lösung selten die blaue Färbung, sie ist oft schmutzig grünlich, bräunlichgelb oder braun und giebt für das Nickel kein Kennzeichen mehr. Nach mancherlei Versuchen ist es mir gelungen, diese blaue ammoniakalische Lösung bei den verschiedensten Nickel enthaltenden Erzen auf eine sehr einfache Weise zu erhalten und daneben auch einen Gehalt an Kobalt zu bestimmen. Das Verfahren gründet sich darauf, dass mit Ammoniak gefälltes Nickeloxyd in Ueberschuss des Ammoniaks leichter löslich ist als unter gleichen Umständen das Kobaltoxyd oder dessen basische Salze. Ich mischte gleiche Theile salpetersaurer Lösungen der beiden Metalle (die Lösungen von gleichem Gehalt) und versetzte das Gemisch mit Aetzammoniak doch nur bis zur deutlich alkalischen Reaction. Ich filtrirte die Hälfte und erhielt das blaue Filtrat; die andere Hälfte versetzte ich mit mehr Ammoniak; ohne das Präcipitat vollständig zu lösen und erhielt beim Filtriren

ein rosenrothes Filtrat; je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks ist es auch bräunlichroth. Das blaue Filtrat ist bei Gegenwart von Kobalt nicht frei von diesem, die Farbe der Nickelverbindung dominirt aber.

Bei den mit Nickelhaltigen Erzen angestellten Proben wurden $1\frac{1}{2}$ —2 Grmm. des Pulvers mit concentrirter Salpetersäure bis zum Dickfliessen in einer kleinen Porzellanpfanne eingekocht, dann etwas Wasser zugesetzt, die trübe Flüssigkeit in ein Glas gegossen und, ohne zu filtriren, unter Umrühren mit Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt und dann filtrirt¹⁾. Das Filtrat war rein blau und gab mit Kalilauge ein blassgrünes oder, bei Gegenwart von Kobalt etwas bläulich gefärbtes Präcipitat. Um in dem blauen Filtrat einen Kobaltgehalt deutlich nachzuweisen, wird es mit Salpetersäure angesäuert und stark verdünnt (etwa mit dem 4fachen Vol. Wassers). Man setzt dann etwas Wasserglas zu (1 Vol. conc. Lösung 1 Vol. Wasser) und rührt um; es entsteht dabei keine Fällung, auf Zusatz von Kalilauge aber erhält man ein schön blaues Präcipitat oder eine blaue Gallerte, wenn Kobalt vorhanden. Reine Nickellösung ebenso behandelt, giebt kein blaues sondern ein blass apfelgrünes Präcipitat.

So kann das Nickel und Kobalt in allen zum Smaltin oder Speiskobalt gerechneten Erzen von Schneeberg, Joachimsthal, Richelsdorf, Zellerfeld etc. erkannt werden, ebenso im Chloanthit, Chathamit und Gersdorffit, im Ullmannit und Saynit. Die salpetersauren Lösungen dieser Erze sind meistens grünlich gefärbt, dagegen sind sie roth bei Kobaltin, Alloklas, Skuttrudit (Tesseralkies), Glaukodot, Linneit und bei den Varietäten des eigentlichen

1) Man setzt, wenn es nothwendig, etwas Wasser zu, doch möglichst wenig, um das Filtrat intensiver gefärbt zu erhalten.

Smaltin. Werden dergleichen von rother Farbe erhaltene Lösungen mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und filtrirt, so erhält man, wenn keine oder nur eine geringe Menge von Nickel vorhanden, kein blaues sondern das oben erwähnte rothe (rosenrothe, gelblichrothe) Filtrat, welches mit Kalilauge blass bläulich gefällt wird. So verhalten sich Kobaltin, Glaukodot, Skutterudit, während Linneit ein schön blaues Filtrat giebt und ebenso der kobaltreichere Smaltin z. B. von Bieber. Auch mancher Lölingit mit sehr geringem Kobaltgehalt giebt eine gelblichrothe Lösung, das ammoniakalische Filtrat ist aber dann farblos. — Aus der Farbe der salpetersauren Lösung allein kann man nur annähernd auf den Gehalt an Nickel oder Kobalt schliessen; eine rothe Lösung kann neben Kobalt viel Nickel enthalten und eine grüne neben Nickel viel Kobalt. Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt. Ich bereitete salpetersaure Nickel- und Kobaltlösungen von gleichem Gehalt, brachte sie in Tropfgläser und mischte nach Tropfen in verschiedener Weise. — Dabei zeigte sich, dass eine Lösung, welche gleich viel Kobalt und Nickel enthält, noch roth ist, bei $1\frac{1}{2}$ Nickel gegen 1 Kobalt bräunlichroth, bei 2 Nickel gegen 1 Kobalt bräunlich und dann mit wachsendem Nickelgehalt allmählig in's Olivengrüne übergehend, wobei die Farbe blässer wird; bei einem gewissen Grad von Mischung und Verdünnung heben sich diese Farben als complementäre ganz auf. Ein Gehalt von salpetersaurem Eisenoxyd ist auf die Färbung ohne Einfluss. Jedenfalls dürfte eine rein rothe Lösung, wenn überhaupt Kobalt vorhanden, einen vorherrschenden Gehalt desselben vor dem Nickelgehalt anzeigen oder doch ein Verhältniss beider Metalle zu gleichen Theilen, während unter denselben Umständen eine rein grüne oder olivengrüne Lösung vorwaltenden Nickelgehalt anzeigt.

Da die Verbindungen des Smaltin Co As^3 , des Chlo-

anthit Ni As^2 und das Lölingit Fe As^2 in den mannigfaltigsten Verhältnissen gemischt vorkommen, so kann man, um diese Gemische zu ordnen, nicht wohl etwas anders thun als ihre Näherung an die Gränzglieder, welche nur selten, vielleicht niemals ganz rein vorkommen, berücksichtigen und die Varianten den vorwaltenden Gränzgliedern beordnen. In dieser Beziehung durfte die Farbe der salpetersauren und der ammoniakalischen Lösung ein Kennzeichen darbieten und ebenso bei anderen Nickel- und Kobalterzen nebst dem Verhalten vor dem Löthrohre und der Krystallisation die Unterscheidung der Species erleichtern. In Nachstehendem sei eine Uebersicht davon gegeben.

Kobalt- und Nickelerze (mit Metallglanz).

Mit concentrirter Salpetersäure bis zum Dickfliessen eingekocht, mit wenig Wasser angerührt und ohne Filtriren mit Aetzammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt und dann filtrirt geben sie ein rein blaues oder bei überwiegendem Kobaltgehalt rosenrothes Filtrat. Die meisten geben vor dem Löthrohr mit Borax ein blaues Glas.

I. Vor dem Löthrohr auf Kohle starken Arsenikrauch entwickelnd.

1) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend und v. d. L. im Kolben ein Sublimat von metallischem Arsenik.

Smaltin²⁾ $\left. \begin{array}{l} \text{Co} \\ \text{Ni} \end{array} \right\} \text{As}^2$, tesseral, wenig spaltbar.

2) Es ist seltsam, dass das Verhalten v. d. L. im Kolben beim Smaltin so verschieden angegeben wird. Nach Berzelius und Plattner erhält man meistens ein Sublimat von Arsenik, nach Rammelsberg und Naumann erhält man kein Sublimat. Nach meinen Versuchen geben alle Smaltine und Chloanthite ein deut-

Skutterudit (Tesseralkies) Co As^3 , tesseral, deutlich hexaedrisch spaltbar. Skutterud in Norwegen.

Glaukodot³⁾ $\left. \begin{matrix} \text{Co} \\ \text{Ni} \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{As}^2, \\ \text{S}^2 \end{matrix}$ rhombisch spaltbar nach einem Prisma von $110\frac{1}{2}^\circ$

deutlich, auch basisch. Die salpetersaure Lösung reagirt mit Chlorbaryum stark auf Schwefelsäure. Hakansbö in Schweden.

2) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend und im Kolben kein Sublimat von metallischem Arsenik.

Kobaltin $\text{Co As}^2 + \text{Co S}^2$, tesseral, deutlich hexaedrisch spaltbar, die conc. salpetersaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt.

Alloklas⁴⁾ $\text{As, S, Bi, Co, Fe...}$, rhombisch, vollkommen spaltbar nach einem Prisma von 106° und basisch. Die concentr. salpetersaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser getrübt. Orawicza im Banat.

3) Mit Salpetersäure eine grüne oder auch gelbliche Lösung gebend und v. d. L. im Kolben ein Sublimat von metallischem Arsenik.

liches Sublimat von metallischem Arsenik, doch muss man die Proben bis zum Zusammenschmelzen mit der Glasröhre erhitzen. Safflorit ist ein eisenhaltiger Smaltin. Ein von Kranz als Safflorit Breithaupts erhaltenes Erz von Skutterud ist nicht diese Species und verhält sich wie Kobaltin.

3) Dem Glaukodot schliesst sich, mit weniger Kobalt, der Dannait an.

4) Ich konnte den Alloklas nicht selbst untersuchen, nach Tschermak, welcher die Species aufstellt, giebt er die rothe Lösung und im Kolben nur arsenige Säure. Sitzungs-Berichte d. kais. Akad. d. Wissenschaften. Februar 1866.

Chloanthit $\left. \begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \end{matrix} \right\} \text{As}^2$, tesseral, wenig spaltbar.

Rammelsbergit, die Mischung wie bei Chloanthit, die Krystallisation rhombisch. Schneeberg, Riechelsdorf.

Korynit, $\text{NiS}^2 + \text{Ni} \left\{ \begin{matrix} \text{As}^2 \\ \text{Sb}^2 \end{matrix} \right\}$ tesseral, v. d. L.

auf Kohle Arsenik- und Antimonrauch gebend.

Chathamit $\left. \begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{As}^2$, giebt keinen Antimonrauch und

unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, dass die verdünnte salpetersaure Lösung mit Ammoniak in Ueberschuss ein rothbraunes Präcipitat giebt. Chatham in Connecticut, Andreasberg am Harz.

4) Mit Salpetersäure eine grüne Lösung gebend und v. d. L. im Kolben kein Sublimat von metallischem Arsenik. Nickelin NiAs , licht kupferroth.

Gersdorffit $\text{Ni}^2 \left\{ \begin{matrix} \text{As}^3 \\ \text{S}^3 \end{matrix} \right\}$ grau.

II. Vor dem Löthrohr auf Kohle keinen Arsenikrauch entwickelnd.

1) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend.

Linneit $\left. \begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \end{matrix}$ Die Lösung fällt auf Eisen kein Kupfer.
Müsen in Siegen.

Carrollit. CuCo . Die Lösung fällt auf Eisen metallisches Kupfer. Carroll in Connecticut.

2) Mit Salpetersäure eine grüne Lösung gebend.

Millerit NiS , messinggelb.

Breithauptit Ni Sb , licht kupferroth, violett anlaufend.
Andreasberg.

Ullmannit $\text{Ni}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}^3, \\ \text{S}^3, \end{array} \right.$ stahlgrau, v. d. L. Antimonrauch gebend.

Saynit $\text{Ni, Co, Bi, S} \dots$, licht stahlgrau, v. d. L. keinen Antimonrauch gebend; die conc. salpetersaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser getrübt.

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchungen bin ich auf ein Erz vom Andreasberg aufmerksam geworden, welches sich durch die Analyse als zum Chatamit gehörig herausstellte. Es bildet eine feinkörnige Masse von zinnweisser Farbe. Das spec. Gew. ist 6,6. V. d. L. entwickelt es auf Kohle anfangs starken Arsenikrauch ohne zu schmelzen, dann schmilzt es leicht zu einem schwarzen spröden Korn, welches auf die Magnetnadel wirkt und den Borax nur die grüne Farbe des Eisens ertheilt. Im Kolben giebt es ein Sublimat von metallischem Arsenik. Mit Salpetersäure zersetzt giebt es eine gelbliche Lösung und mit Ammoniak behandelt, wie oben angegeben, erhält man ein lichtblaues Filtrat. Bei der Analyse wurde die Probe mit Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen und aus der wässrigen Lösung die Arsensäure wie üblich als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Da sowohl beim Trocknen als beim Glühen dieses Salzes leicht ein Fehler gemacht werden kann, so pflege ich das gehörig ausgewaschene Salz in verdünnter Salzsäure zu lösen, die Lösung mit doppelt schweflichtsaurem Kali zu versetzen und den Arsenik durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Der ausgeschiedene Schwefelarsenik wird auf ein Filtrum gebracht und aus dem Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt und wie gewöhnlich bestimmt.

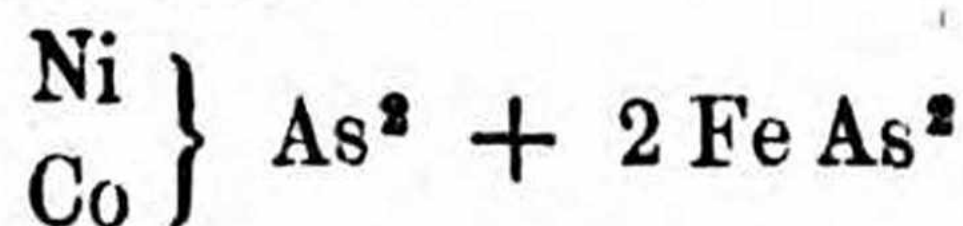
Da nach der Formel $2 \text{Mg O} + \text{N H}^4 \text{O} + \text{As O}^5 + \text{HO}^*)$ 40 Thl. Magnesia 115 Thl. Arseniksäure entsprechen oder 8 Thl. Magnesia 23 Thl. Arseniksäure, so berechnet man aus der erhaltenen Magnesia die Arseniksäure, oder aus der phosphorsauren Magnesia, von welcher 100 Thl. einer Menge von 103,6 Thl. Arseniksäure entsprechen.

Das Eisenoxyd wurde von den Oxyden des Nickels und Kobalts durch kohlensauren Baryt und das Kobaltoxyd vom Nickeloxyd durch salpetrigsaures Kali geschieden.

Nach Abzug von etwas Quarz und kohlensaurem Kalk ergab sich die Mischung:

Arsenik	72,00	.	7,68	As
Schwefel	0,43	.	0,21	
Eisen	17,39	.	4,97	
Nickel	7,00	.	1,90	
Kobalt	1,94	.	0,52	
	99,76			

Der Schwefelgehalt deutet auf Beimengung eines kleinen Theils von Arsenopyrit; wird dieser berechnet und abgezogen so ergibt sich die Formel



Diese Mischung ist daher ein Analogon zum Safflorit, welchen ich zuerst als Eisenkobaltkies bestimmt und $= \text{Co As}^3 + 2 \text{Fe As}^3$ zusammengesetzt gefunden habe⁶⁾. Sie ist ähnlich der Mischung des von Shepard benannten Chathamit von Chatham in Connecticut, welchen Shepard und Genth analysirt haben und ist dahin zu stellen.

*) Diese Formel gilt für das bei 100° getrocknete Salz und giebt 60,53 pr. Ct. Arseniksäure; die Angabe von 62,9 bei Wöhler „die Mineral-Analyse“ ist wohl ein Druckfehler.

6) S. m. Grundzüge der Mineralogie p. 300.