

*Ueber die Mineralien der barytischen Erz-
gänge von Wittichen in Baden;
von
Theodor Petersen in Frankfurt a. M.*

Während die Erzreviere in den Umgebungen des Kinzigthales, gegenwärtig leider wenig mehr bauwürdig, längst wohl bekannt sind, so haben doch die mannigfaltigen neueren Arbeiten über diese Gegenden, namentlich diejenigen von Sandberger¹⁾ über die geologischen Verhältnisse, von Bunsen²⁾ über die Mineralquellen von Baden und

1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Großherzogthums Baden.

Heft 11. Geologische Beschreibung der Gegend von Baden. Karlsruhe 1861.

Heft 16. Geologische Beschreibung der Umgebung der Renschbäder Karlsruhe 1863.

2) Ebendasselbst.

den Renchbädern, sowie von Vogelgesang¹⁾ über den Bergbau im Kinziggebiet die Aufmerksamkeit diesem Gegenstande erst recht zugewendet. Seit Jahren häufig und mit Vorliebe den Schwarzwald besuchend und mich lebhaft für dessen geologische Verhältnisse interessirend, habe ich nunmehr die Erze der barytischen Gänge von Wittichen einer eingehenderen chemischen Untersuchung unterzogen, da dieselben einmal bislang nicht genügend bearbeitet waren, sodann aber, weil nach Entdeckung des Gehaltes von Kobalt und Wismuth in verschiedenen dortigen Fahlerzen durch Sandberger²⁾ neue Betrachtungspunkte reichlich angeregt waren. Hr. Professor Sandberger, welcher mir sämmtliches Material für diese Untersuchung zur Verfügung stellte, wird über die Verhältnisse der Wittichener Gänge an anderem Orte ausführlich zu reden kommen, ich fasse mich daher in dieser Beziehung kürzer, zumal die chemische Ausbeute reichliches Material geliefert hat.

Unter den Kinzigthaler Erzgängen nimmt Vogelgesang dem Alter nach folgende Formationen an:

- 1) *Edle Quarzgänge*, frei von Baryt.
- 2) *Kalkspath-Silbergänge*, mit Silber- und Kupferfahlerz, Antimonglanz, Silberglanz, Silber, Antimonsilber. Als Gangart erscheinen Baryt, Kalkspath und Braunspath.
- 3) *Silberreiche Bleiglanggänge* mit vorherrschenden Carbonaten.
- 4) *Kobaltsilbergänge*, mit größtentheils barytischer Gangmasse. Mannichfaltige Kobaltmineralien, auch Silber, Wismuth u. a. werden hier angetroffen.
- 5) *Kupfer- und Bleigänge* mit überwiegend barytischem Gangmaterial. Kupferkies und Kupfergrün sind häufig, Malachit und Fahlerz seltener, sehr selten Bleiglanz, Wismuth und Silbererze.

1) Ebendasselbst.

Heft 21. Geognostisch-bergmännische Beschreibung des Kinzigthaler Bergbaues. Carlsruhe 1865.

2) Jahrb. für Mineralogie 1864 S. 223 und 1865 S. 584.

6) *Rotheisenstein- und Manganerzgänge.*

7) *Brauneisensteingänge.*

8) Gänge ohne bestimmten Formationscharakter.

Die Abtheilungen 4 und 5 können als gleichaltrig angesehen werden, die Eisensteingänge 6 und 7 bilden wohl keine eigenen Gruppen. So lassen sich die *Gangbildungen* füglich in zwei Abtheilungen bringen, nämlich:

I. *Aeltere*, frei von Baryt oder mit nur wenigem Baryt Silberkupferfahlerz und andere Antimon- und Silberminerale führend.

II. *Jüngere*, mit vorherrschendem barytischen Gangmaterial, Kupfer- und Wismuthmineralien, Kobaltfahlerz, Speiskobalt, Silber u. a. enthaltend.

Die ersteren, einen Morgenzug (hor. 3) und einen Mittagzug (hor. 12) bildend, liegen aufserhalb des Gebietes der folgenden Betrachtungen. Die älteren Quarzgänge dürften übrigens zur Zeit der Eruption der quarzigen Plattenporphyre gebildet worden seyn.

Die barytischen Gänge, welche den Abendzug (hor. 9) bilden, setzen meistens im Granit, weniger im Gneis auf, sie setzen zuweilen in das Rothliegende, ja sogar bis in den unteren bunten Sandstein hinüber, was namentlich auch von den kobaltführenden gilt, ein Beweis, dafs dieselben jünger, als die mächtige Buntsandsteinbildung des nördlichen Schwarzwaldes. Vielleicht sind diese Gangbildungen wie die in vieler Beziehung ähnlichen von Badenweiler zur Zeit des Lias entstanden.

Die Gangausfüllung besteht überwiegend aus mehr oder weniger röthlich gefärbtem, auch wohl farblosem, blättrigem Baryt. Derselbe enthält ein wenig Kalk und läfst deutliche Strontianspuren erkennen. Das specifische Gewicht dieses älteren Baryts ist etwas niedriger als dasjenige des reineren, weissen, von jüngerer Bildung auf denselben Gängen. Bei einer nur wenig Kalk enthaltenden Probe von Grube St. Anton wurde das specifische Gewicht zu 4,437 bei 12° gefunden. Die Menge des Kalks ist in der Regel kaum be-

stimmbar. 1) Das vom Baryt eingeschlossene Wasser macht nicht über 0,20 Proc. aus. Dem Baryt aufgelagert werden Kalk- und Braunspath, sowie zuweilen Eisenspath¹⁾ angetroffen, auch gesellen sich wohl Quarz und Flussspath als Begleiter hinzu.

Dafs die Gangminerale größtentheils aus dem Nebengestein ausgelaugt und auf bestimmten Spalten concentrirt wurden, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden.

Der grobkörnige Granit des oberen Kinzigthals ist frisch lichtgrau; bis $1\frac{1}{2}$ Zoll große Krystalle von weißem Kalifeldspath überwiegen in der Masse, welche im Uebrigen aus Körnern von grauem Quarz, kleinen Krystallen von schwarzem Magnesiaglimmer und einzelnen Krystallen von weißem Oligoklas besteht. Dieser in allen Thälern der Ostseite des Kniebisstockes anstehende Granit ist in der Regel stark aufgelockert und zerklüftet. Er wurde, zu Schapbach anstehend, von Nessler²⁾ analysirt. Ich habe den gleichen von Wittichen im bedeutend zersetzten Zustande untersucht. Beide stellen sich folgendermaafsen einander gegenüber.

	Granit von Schapbach, unzersetzt, Nessler.	Granit von Wittichen, zersetzt, Petersen.
Kieselsäure	67,09	68,87 *)
Titansäure		Spur
Thonerde	18,00	18,80
Eisenoxyd	3,43	2,79
Manganoxyd	Spur	Spur
Baryt	Spur	0,17
Kalk	1,57	0,31
Magnesia	1,64	0,36
Kali	5,34	5,12
Natron	2,21	1,62
Wasser	0,66	und organ. Substanz 1,96
	<hr/> 99,94	<hr/> 100,00.

1) Meine Analysen dieser Carbonate s. in Herrn Sandberger's Abhandlung Jahrb. f. Min. 1868. 421.

2) Größer ist der Gehalt des älteren Schwerspaths an Kalk und Strontian auf einigen Barytgängen von Oppenau und Schapbach gefunden worden. Das spezifische Gewicht ist dem entsprechend niedrig. Am Benauer Berge bei Oppenau beträgt dasselbe für den älteren Schwerspath 4,353, für den sehr reinen jüngeren 4,478.

3) Geologische Beschreibung der Renchbäder 33.

In dem zersetzten Gestein ist nur der Quarz unverändert geblieben, der Glimmer ganz entfärbt und zersetzt und Oligoklas in specksteinartigen Pinitoïd verwandelt, der Feldspath hat sich geröthet, ist jedoch noch ziemlich wohl erhalten. Demgemäß erscheinen bei Vergleichung der beiden Analysen in dem verwitterten Granit Kalk und Magnesia zum größten, Eisenoxyd zum beträchtlichen Theil ausgelaugt, auch der Feldspath hat bedeutend an Natron verloren, während weniger Kali weggenommen wurde. Kali wird eben leichter in Gestalt von Pinitoïd festgehalten. Der Feldspath des frischen Granits enthält nach Nefslers 0,22 Proc. Baryt. Dem frischen Gestein können mit Wasser auch nachweislich schwefelsaure Salze entzogen werden; der aus der Zersetzung des barythaltigen Feldspaths neben den Carbonaten von Kalk, Magnesia und Eisenoxydul hervorgegangene kohlensaure Baryt, wird dann aber leicht zu schwefelsaurem Baryt werden. Der zersetzte, an Kieselsäure und Thonerde natürlich etwas angereicherte Granit reagirt übrigens deutlich alkalisch.

Es kann nicht auffallen, daß Eisenerze auf den Gängen an den das Eisen liefernden glimmerreichen schiefrigen Gneis gebunden erscheinen und daß Quarz den Baryt zum Theil verdrängt hat an Stellen, wo das Nebengestein oligoklasreicher Gneis ist und nicht da, wo es aus schwerer zersetzbarem Granit besteht. Auch der Flusspath wird füglich auf fluorhaltigen Glimmer zurückzuführen seyn. Das Vorhandenseyn von auf den Gängen sich vorfindenden Metallen in dem Nebengestein ist nur wenig gekannt. Sandberger hat indessen neben nickelhaltigem Magnetkies, Eisen- und Kupferkies Arsen in den Hornblendeschieferzügen nachgewiesen, welche offenbar zu den Erzgängen des Revieres in naher Beziehung stehen.

Das Kobaltfahlerz ist im Revier von Wittichen selten, auf anderen gleichaltrigen Gängen häufiger. So in der Amaliengrube in der Nordrach, auf der Grube an den Schotenhöfen bei Zell am Harmersbach, auf der Grube Clara bei Schapbach, im Tiefenbachthal, sowie im Württembergi-

schen auf dem Barytgange zu Christophsau bei Freudenstadt und auf einem quarzigem Gange zu Neubulach, die beiden letzteren im unteren Buntsandstein aufsetzend. Kobaltfahlerz ist zu Wittichen vornehmlich am Ende der Gänge anzutreffen; wo der Granit sich im zersetzten Zustande befindet, stellen sich die anderen Kobalterze gewöhnlich ein.

Mit dem Uebertritt der Gänge in den Gneis ist der Schwerspath mehr und mehr durch Quarz verdrängt, gleichzeitig treten als Erze Kupferkies und Bleiglanz auf. So ist im Allgemeinen für den Granit Kobaltfahlerz, für den Gneis, worin Kobaltfahlerz seltener auftritt, Kupferkies bezeichnend. Die Wittichener Kobaltgänge stehen ferner in offenbarer Beziehung zu den westlichen Kobaltfahlerzgängen. Da die Kobaltgänge vornehmlich in den jüngeren feldspathreichen und quarzarmen Graniten aufsetzen, im frischen Granit jedoch taub oder nur als barytische Kupfergänge ausgebildet zu seyn pflegen, so wird hierdurch auch der nahe Zusammenhang der Kobaltgänge mit den Kupfergängen und der Einfluss deutlich, welchen das Nebengestein auf die Ausfällung und Ausbildung der Gangmineralien gehabt hat.

In dem Bereich der Gänge von Wittichen, auf deren charakteristische metallische Verbindungen nunmehr näher eingegangen werden soll, wurden nach Vogelgesang folgende Erze gebrochen.

Vorherrschend sind:

Speiskobalt, grauer und weißer, krystallisirt, derb und eingesprengt.

Sogenannter *schwarzer Erdkobalt*, derb, eingesprengt und als Ueberzug, häufig von bedeutendem Silbergehalt.

Gediegen *Silber*, massig, blechförmig, zählig.

Nicht so allgemein, meist eingesprengt:

Gediegen *Wismuth*, derb eingesprengt im Speiskobalt.

Kupferwismutherz.

Gediegen *Arsen*.

Rothnickelkies.

Lichtes *Rothgülden* und *Silberglanz*.

Eisenglanz und *Eisenglimmer*.

Als Seltenheiten werden aufgeführt:

Glanzkobalt, Weifsnickelkies, Wismuthglanz, Fahlerz, Melanglanz, Bleiglanz und Kupferkies.

Von secundären Bildungen ist sehr häufig:

Kobaltblüthe, krystallisirt, traubig, erdig.

Pharmakolith nicht selten, wohl aber *Nickelblüthe.*

Zuweilen finden sich auch *Nickelocker* und *Realgar*, sehr selten *Weifsbleierz*. Auch wird noch *Kupferuranit* und *Auripigment* angeführt.

Die Mächtigkeit der Gänge von Wittichen ist nicht bedeutend, sie variirt beiläufig zwischen $\frac{1}{2}$ und 10 Zoll. Mit zunehmender Mächtigkeit läßt im Allgemeinen der metallische Reichthum nach, während gleichzeitig das Nebengestein ertragend wird. Die Streichrichtung ist ungefähr NNW. nach SSO. Die Hauptgänge fallen überall steil (75° bis 80°) östlich ein.

Chemisch-mineralogische Untersuchung der wichtigsten
Erze.

Speiskobalt.

Das Untersuchungs-Object rührt von der Grube Güte Gottes her.

Es durchzieht in Parthieen das granitische Gestein und wird sowohl in Krystallen $O \cdot \infty O \infty$ mit vorherrschendem Würfel, als auch in derben Massen angetroffen. Oben auf zeigt sich hie und da etwas Kobaltblüthe. Spec. Gew. 6,272 bei 15° .

Dieser Speiskobalt, wovon einige auserlesene kleine Würfel zur Analyse verwendet wurden, giebt starke Schwefelreaction, ohne dafs eingeschlossener Schwefelkies oder ein anderes Sulfomineral entdeckt werden konnte.

Analys e.

Angew. 1,3377 Gr.

Rückstand, kieselig, feldspathig, beinahe weifs, 0,0790 Gr.

Ba \ddot{S} 0,4306 Gr. Mg² NH⁴ $\ddot{A}s$ + H 2,2220 Gr. Bi 0,0136 Gr. Cu 0,0150 Gr. Fe 0,0907 Gr. Ni 0,1077 Gr. Co 0,1268 Gr. Antimon Spur.

Hinsichtlich der Ausführung der Analyse des Speiskobalts sowie auch der nachfolgenden Kobalterze bemerke ich Folgendes.

Das über Schwefelsäure getrocknete Mineral wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt, bis aller Schwefel verschwunden, nach Verdünnen mit Wasser der unlösliche Rückstand abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne gebracht und verschmolzen. Schwefelsäure und Arsensäure wurden mit Wasser ausgelaugt. Die Trennung von Kobalt und Nickel wurde nach wiederholten Erfahrungen nur nach der modificirten Liebig'schen Methode vorgenommen. Nickel- und Kobaltoxyd werden mit Kali gefällt, gut ausgesüßt, getrocknet, geglüht, mit Wasser gewaschen, mit Wasserstoff reducirt, nochmals mit warmem Wasser behandelt, um die letzten Spuren von Alkali zu entfernen, geglüht und gewogen. Die salzsaure Auflösung beider wird darauf mit Cyankalium im Ueberschuß versetzt und bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von Aetzkali, nachdem mit Wasser stark verdünnt worden, mit einem langsamen Strom von Chlor behandelt. Alles Nickel wird als braunes Superoxyd gefällt. Nach dem Glühen und wiederholten Behandeln mit Wasser zur Entfernung des anhängenden Alkalis kann dasselbe als Nickel oder als Nickeloxydul gewogen werden. Die Fischer'sche Methode, das Kobalt mit salpetrigsaurem Kali zu fällen, giebt ebenfalls gute Resultate, empfiehlt sich indessen mehr, wenn wenig Kobalt von viel Nickel zu scheiden ist. Der von Terreil¹⁾ vorgeschlagene Weg, Kobalt als salzsaures Roseokobalt in salzsaurer Lösung von Nickel zu scheiden, ist leider sehr ungenau. Nach diesem bequemen Verfahren wird das Kobalt selbst nach tagelangem Stehen nicht vollständig ausgebracht.

Die Aequivalentgewichte von Kobalt und Nickel werden von Schneider 1857 und neuerdings von v. Sommaruga²⁾ als verschieden angenommen, Co = 30, Ni = 29. Da jedoch die jüngsten Bestimmungen von Winkler³⁾ mit den älteren von Berzelius, Dumas und Marignac übereinstimmen, welche alle für Ni und Co annähernd 29,5 ergaben, so habe ich diese Zahl für beide beibehalten.

Bringt man von den vorstehenden Ermittlungen die Gangart mit 5,75 Proc. und einen kleinen Verlust von 0,19 Proc. in Abrechnung, so resultirt folgende Zusammensetzung des Speiskobalts:

1) *Compt. rend. t. LXII, p. 139.*

2) *Journ. f. prakt. Chemie 1867 Bd. C, S. 107.*

3) *Zeitschr. f. anal. Chemie 1867, 22.*

Schwefel	4,71
Arsen	69,70
Antimon	Spur
Wismuth	0,97
Kobalt	10,11
Nickel	8,52
Eisen	5,05
Kupfer	0,94
	<hr/>
	100,00.

Läfst man das wenige Kupfer mit den sogenannten elektropositiven und andererseits Wismuth mit den elektronegativen Bestandtheilen zusammengehen, so erübrigt die Formel des Speiskobalts $R As$, wenn entweder die Ersetzung von einem Theile $R As$ durch $R S^2$ oder eine Beimengung von $R S^2 + R As$ angenommen wird.

Speiskobalt $Co As$ verlangt folgendes Verhältniß:

$$As = 75 - 71,77$$

$$Co = 29,5 - 28,23$$

$$Co As = 104,5 - 100,00.$$

Bezieht man den Speiskobalt auf die allgemeine Formel $R As$, worin R vorzugsweise Kobalt und As theilweise durch S^2 ersetzbar ist, so sind alsdann zu unterscheiden:

- 1) Schwefelfreie Speiskobalte mit keinem oder nur Spuren von Schwefel.
- 2) Schwefelhaltige Speiskobalte.

Die eigenthümliche Ersetzbarkeit von dreiatomigem Arsen durch zweiatomigen Schwefel ist dann als eine wesentliche Ursache anzusehen, weshalb die Arsenide von Kobalt, Nickel und Eisen durch Uebergänge mit den Sulfoarseniden verknüpft sind. Genth untersuchte den sogenannten Chatamit von Chatam in Connecticut und fand eine mittlere Zusammensetzung¹⁾, welche vorliegendem Speiskobalt ähnlich

1)	Schwefel	5,20
	Arsen	68,78
	Kobalt	3,85
	Nickel	9,66
	Eisen	12,39
		<hr/>
		99,88

ist, mit dem Unterschiede jedoch, das Kobalt in der Menge sehr gegen Nickel und Eisen zurücktritt. Man rechnet den Chatamit zum Chloantit. Aber welcher Unterschied ist schliesslich zwischen sehr nickelreichem Speiskobalt und sehr kobaltreichem Chloanthit? Die Entscheidung, ob Species, ob Varietät, ist bei so nahe stehenden Mineralsubstanzen überhaupt keine leichte, es scheint mir aber exacter zu seyn, in Form und Mischung so sehr verwandte Substanzen wie Speiskobalt und Chloantit, Arseneisen und Arsenkobaltheisen, Arsenikkies und Kobaltarsenikkies u. a. m. nicht der Art nach, sondern nur als Varietäten zu unterscheiden, überhaupt bei der Artunterscheidung sehr strenge zu verfahren, mit Bezeichnung der Varietäten aber nicht zu sparen.

Die wichtigsten hierher gehörigen verwandten und dimorphen Verbindungen in dem folgenden Schema zusammenzustellen, habe ich nicht für überflüssig erachtet.

	Regulär		Rhombisch	
RS ²	Pyrit	FeS ²	Markasit	FeS ²
RAs	a. Speiskobalt b. Chloanthit	CoAs NiAs	a. Arsenikeisen oder Arsenikalkies b. Arsenkobaltheisen c. Arsennickel oder Weifsnickelkies	FeAs Co } As NiAs
RS ² +RAs	a. Kobaltglanz b. Nickelglanz und Gersdorffit	CoS ² +CoAs NiS ² +NiAs	a. Arsenikkies b. Kobaltarsenikkies, Glaukodot und Danaït	FeS ² +FeAs Co } S ² +Co } As

Dazu verdient noch hervorgehoben zu werden, das wie RS² und RAs auch RS und R²As gleichwerthig und dimorph erscheinen, denn Rothnickelkies Ni²As und Antimonnickel Ni²Sb sind wie Magnetkies FeS und Millerit NiS hexagonal.

Erdkobalt.

Sandberger macht in seiner Abhandlung¹⁾ über das Kobaltfahlerz bereits darauf aufmerksam, daß der sogenannte schwarze Erdkobalt, unter welchem Namen man sonst die Verbindung $\text{Co Mn}^2 + 4\text{H}$ versteht, nicht mit diesem Erz verwechselt werden dürfe, welches vielmehr ein Gemenge von Speiskobalt und einigen anderen Körpern mit Arsen sey. Dasselbe fand sich auf allen Hauptgruben von Wittichen unter ähnlichen Verhältnissen wie Speiskobalt, wodurch schon dessen Ursprung angedeutet wird. Die chemische Untersuchung hat hierüber weitere Aufschlüsse gegeben.

Der von mir untersuchte Erdkobalt brach auf der Grube St. Anton im Heubach in dunkelbläulich grauen, dichten Massen, welche beim Zerschlagen einen muscheligen Bruch zeigen und auf den frischen Bruchflächen eine dunkel grünblaue Farbe und schwachen Glanz besitzen. Aeußerlich sind Ueberzüge von bläulich weißer arseniger Säure und blafsrother Kobaltblüthe gewöhnlich. Im Innern ist das Erz dicht und homogen. Bei der Behandlung mit Wasser wird viel arsenige Säure ausgezogen, mit verdünnter Salzsäure Kobalt, Nickel und Arsensäure. Die Schwefelreaction ist schwächer wie beim Speiskobalt. Im Glasröhrchen wird etwas Wasser ausgegeben.

Das Spec. Gew. betrug 4,091 bei 15°.

Analysen.

1) Angew. 1,9150 Gr.

Quarziger Rückstand 0,0645 Gr. $\text{Ba S}^{\ddot{\cdot}}$ 0,0380 Gr.

2) Angew. 2,1990 Gr.

'''
As 3,3230. Davon 1,0966 Gr., woraus $\text{Mg}^2 \text{NH}^4 \text{As} + \text{H}$ 1,1942 Gr.
Bi 0,0152 Gr. $\text{Fe}^{\ddot{\cdot}}$ 0,0343 Gr. Co 0,1794 Gr. Ni 0,1193 Gr.

3) Angew. 0,5324 Gr.

$\text{Mg}^2 \text{NH}^4 \text{As} + \text{H}$ 0,8237 Gr. Co 0,0482 Gr. Ni 0,0331 Gr.

Aus vorstehenden Zahlen ergibt sich nach Abzug der Gangart (3,37 Proc.) folgende Zusammensetzung des Erzes:

1) Jahrb. f. Min. 1865. S. 585.

Schwefel	0,28
Arsen	67,11
Wismuth	0,65
Kobalt	8,87
Nickel	6,04
Eisen	1,13
Sauerstoff und Wasser	15,92
	<u>100,00.</u>

Dazu wurden Spuren von Kupfer und geringe Spuren von Antimon, Silber und Zink constatirt.

Es kam nun darauf an, die Bestandtheile des Erzes näher kennen zu lernen. Zu dem Ende wurde zuerst ein heisser wässriger Auszug bereitet. Derselbe war wasserhell und enthielt von Kobalt und Nickel nur Spuren, dagegen sehr viel arsenige Säure. Der Versuch mit Zehnteljodlösung ergab 24,25 Proc. Darauf wurde das Rückständige mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt. Der Auszug war von schön rosenrother Farbe und enthielt überwiegend arsensaures Kobaltoxydul. Sodann wurde mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt, das gelöste indessen nun etwas reicher an Nickel befunden. In Lösung gegangen waren im Ganzen:

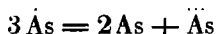
Arsen	13,41 Proc.
Kobalt	5,15 Proc.
Nickel	4,16 Proc.

Bringt man $\text{Co} + \text{Ni}$ auf die Formel $\text{R}^3 \ddot{\text{As}}$, so resultiren

24,16 Proc. $\left. \begin{array}{l} \text{Co} \\ \text{Ni} \end{array} \right\} \ddot{\text{As}}$, worin 7,96 Proc. As. Sollte hiervon

auch ein kleiner Theil auf das Gemenge von rückständigem derbem Speiskobalt (21,57 Proc.) und Arsen entfallen, welche aber von der verdünnten Salzsäure kaum angegriffen werden, so scheinen mir doch die 5,45 Proc. Arsen im Wesentlichen eine andere Deutung in Anspruch zu nehmen. Bei der langsamen Oxydation des Arsens entsteht bekanntlich eine braunschwarze Substanz, sogenanntes Arsensuboxyd, welches in Wasser und kalten verdünnten Säuren nicht lös-

lich, also wohl kein Gemenge von Arsen und arseniger Säure ist, beim gelinden Erhitzen unter Abschlufs der Luft oder beim Erwärmen mit Säure indessen leicht in Arsen und arsenige Säure zerfällt (Berzelius). Nach meinem Dafürhalten ist auch dem Erdkobalt davon beigemengt. Wenn Arsensuboxyd As , so würden noch dem Ansatz



18,10 Proc. Arsensuboxyd beim Behandeln mit Salzsäure 7,20 Proc. lösliche arsenige Säure mit 5,45 Proc. Arsen zu liefern im Stande seyn.

Schwefelsäure und Eisen sind nur spurenweise im verdünnten Säureauszuge enthalten, Schwefel und Eisen gehören dem unzersetzten Speiskobalt an. Auch das Wismuth befindet sich im Rückstande und ist in der Zahl für Speiskobalt mit enthalten.

Indem ich nun einmal das muthmaßliche Arsensuboxyd berücksichtige, das andere Mal aber auf Arsen und arsenige Säure vertheile und endlich das Wasser aus der Differenz substituire, womit der Versuch nahe übereinstimmte, so erhalte ich folgende beiden Annäherungswerthe für die Zusammensetzung des Erdkobalts der Grube St. Anton:

Unzersetzter Speiskobalt	21,57
Arsensaures Kobalt- und Nickeloxydul	24,16
Arsenige Säure	31,45
Arsen	18,87
Wasser	3,95
	<hr/>
	100,00

Oder wahrscheinlicher:

Unzersetzter Speiskobalt	21,57
Arsensaures Kobalt- und Nickeloxydul	24,16
Arsenige Säure	24,25
Arsensuboxyd	18,10
Arsen	7,97
Wasser	3,95
	<hr/>
	100,00.

Hierbei machen Wasser und Sauerstoff 16,68 Proc. aus, während sich aus dem Verlust bei der Analyse 15,92 Proc. ergaben, wodurch eine befriedigende Controlle zwischen Versuch und Rechnung hergestellt ist.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs das vorliegende Untersuchungsobject das Zersetzungsproduct eines Speiskobalts ist. Schon das häufige Vorkommen des dichten Erdkobalts als Umhüllung von Speiskobalt auf mehreren Gruben von Wittichen spricht entschieden dafür. Es geht noch deutlicher aus der Zusammensetzung beider im Vergleich hervor.

Schwefel und Eisen werden dem Speiskobalt offenbar am leichtesten entzogen, d. h. nach der Oxydation weggeführt. Mehr Widerstand leisten Nickel und Kobalt. Warum findet sich auf Erzgängen mit Kobalt-Nickelmineralien in der Regel nur wenig Nickelblüthe? Es scheint mir zuerst darin begründet zu seyn, dafs, namentlich wenn das Erz an Schwefel reich und der Eisengehalt nicht zu hoch ist, auch ein beträchtlicher Theil des Nickels als schwefelsaures Nickeloxydul hinweggeführt wird. Nickelvitriol ist bedeutend auflöslicher in Wasser als Kobaltvitriol und zwar lösen sich in 1 Theil kaltem Wasser

Eisenvitriol $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + 7\text{H}$ 1,6 Thle.

Nickelvitriol $\text{Ni}\ddot{\text{S}} + 7\text{H}$ 3 Thle.

Kobaltvitriol $\text{Co}\ddot{\text{S}} + 7\text{H}$ 24 Thle.

• Umgekehrt wird auf trockenem Wege, z. B. beim Zusammenschmelzen von Kobalt und Nickel mit Borax, Kobalt eher verschlackt wie Nickel. Ferner kommt die größere Verwandtschaft des Kobaltoxyduls zur Arsensäure in Betracht und endlich ist arsensaures Nickeloxydul leichter löslich in Wasser als arsensaures Kobaltoxydul. An Absätzen von Kobaltblüthe bemerkt man zuweilen etwas Nickelblüthe, besonders in kleinen Höhlungen oder Spalten, ganz so ausgebildet, als ob sie aus der Mutterlauge, nachdem der Absatz der Kobaltblüthe stattgefunden, sich erst niederschlagen hätte.

Das Wismuth des Speiskobalts wird, als schwer fortführbar, zum größten Theil im Erdkobalt wieder angetroffen. Arsen ist wenig gemindert, es hat eben in dem Mafse, wie andere Bestandtheile weggeführt wurden, Sauerstoff aufgenommen.

Während die Kobaltmineralien auf den barytischen Gängen von Wittichen zum Theil silberfrei sind oder nur Spuren dieses Metalles enthalten, so hat sich dagegen an einigen Orten Silber in reichlicher Menge gefunden, sey es in verschiedener Gestalt frei und der Gangart aufgewachsen oder mit Erdkobalt gemengt. Man nahm früher an, daß Silber ein integrierender Bestandtheil der Kobalterze sey. Nach Sandberger bestehen nun zu Wittichen drei Gangformationen, nämlich

- 1) eine ältere, quarzige mit gediegen Silber, seltener Silberglanz und Polybasit,
- 2) eine barytische mit Kobaltnickel-, Wismuth- und Kupfermineralien,
- 3) eine jüngere mit Braunspath, Eisenspath, Kalkspath, wenig Kupferkies, Arseneisen und lichtigem Rothgülden.

Nur auf einzelnen Gängen (Sophie, Daniel, St. Anton, St. Joseph, Dreikönigstern) ist die erste oder dritte edle Gangformation neben der zweiten, welche überall vorwaltet, entwickelt, daher die großen Verschiedenheiten im Silbergehalt auf den Gängen.

Was nun den silberhaltigen Erdkobalt betrifft, so war auch hier das Silber, dem Quarz aufgewachsen, schon gebildet, als die barytische Kobaltformation zur Ablagerung gelangte. In die freien Räume zwischen dem ästigen Silber legte sich unter Anderem Speiskobalt, welcher später eine Zersetzung in Erdkobalt erlitt.

Ein solcher sehr silberreicher, stark zersetzter Erdkobalt von der Grube St. Joseph mit Ueberzügen von Kobaltbüthe und arseniger Säure enthielt in 100 Theilen:

Silber	45,40
Kobalt	6,53
Nickel	1,21.

Etwas Wismuth fehlte nicht, die Menge des Eisens war sehr gering, des Schwefels noch geringer, Antimon, Kupfer und Blei in Spuren nachweisbar. Was bei Betrachtung des Erdkobalts von Grube Anton hinsichtlich der Wegführung der Bestandtheile des Speiskobalts bemerkt wurde, tritt hier noch schlagender, besonders in Bezug auf das Nickel hervor, da nicht anzunehmen ist, daß dieser dichte Erdkobalt aus einem von jenem viel verschiedenen Speiskobalt hervorgegangen ist.

Bei der allmählichen Zersetzung eines Kobalterzes mit As, S, Co, Ni und Fe als wesentlichen Bestandtheilen wird zuerst Schwefel und Eisen sowie ein Theil des Nickels fortgeführt, ferner nicht nur Kobaltblüthe und nebei bei Nickelblüthe, sondern auch reichlich arsenige Säure und wahrscheinlich auch Arsensuboxyd gebildet, so lange eben noch oxydirbares Arsen vorhanden ist. Das Ergebniss der Untersuchung ist ferner, daß der sogenannte Erdkobalt nicht der Hauptsache nach gediegen Arsen sondern ein Gemenge von Arsen, wahrscheinlich Arsensuboxyd, arseniger Säure, Kobaltblüthe, Nickelblüthe und unzersetztem Speiskobalt ist.

Arsenkobalteisen.

Dieses selbstständige rhombische Mineral wurde bisher nicht gehörig von Speiskobalt unterschieden. Rammelsberg führt in seiner Mineralchemie S. 23 unter Speiskobalt »Krystalle, scheinbar von der Form des Arseneisens, spec. Gew. 6,48 G. Rose« von Schneeberg auf, welche Jäckel¹⁾ analysirt hat. Derselbe fand:

Schwefel	0,49
Arsen	66,02
Wismuth	0,04
Kupfer	1,90
Kobalt	21,21
Eisen	11,60
	<hr/>
	101,26.

Dem Vorkommen zu Schneeberg können nunmehr einige andere beigesellt werden. Sandberger beobachtete den

1) G. Rose, Krystallochemisches Mineralsystem S. 53.

seltene rhombischen Arsenkobalt schon vor längerer Zeit in geringer Menge auf der Grube Sophie zu Wittichen, neuerdings zu Bieber bei Hanau, aber erst ganz kürzlich fand er ihn unter Stücken von der Reinerzau in größerer Menge. Er bezeichnet diese Verbindung wegen Analogie in Form und Mischung mit Arseneisen als »Arsenkobalteisen«. Sie kann auch Kobaltarsenikalkies oder, da Kobalt unter den basischen Metallen bedeutend überwiegt, Arsenkobalt genannt werden. G. Rose führt das von Jäckel analysirte Mineral als Arsenkobalt auf.

Arsenkobalteisen kommt auf der Grube Dreikönigstern in der Reinerzau im Württembergischen nächst Wittichen im weissen Gangbaryt in Aggregaten kleiner rhombischer Krystalle von der Form des Arseneisens vor. Es ist stahlgrau von Farbe und 5,5 hart. Das specifische Gewicht bestimmte ich nach Abzug wenigen beigemengten Baryts vom Gewichte des weissen Wittichener Gangbaryts zu 6,915 bei 12°. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die rhombischen Mineralien Arsennickel (Weisnickelkies) und Arsenkobalt (Arsenkobalteisen) ein höheres specifisches Gewicht besitzen (6,9 bis 7,1) als die regulären Chloanthit und Speiskobalt (6,4 bis 6,7).

Analyse.

Angew. 1,9556 Gr. Erhalten: Ba \ddot{S} 0,0448 Gr. Mg²NH⁴ÄsH 3,6980 Gr. Cu 0,0438 Gr. Bi 0,0072 Gr. Fe 0,1291 Gr. Ni 0,0307 Gr. Co 0,4337 Gr.

Nach vorstehenden Ermittlungen besitzt das Arsenkobalteisen von Dreikönigstern folgende procentische Zusammensetzung:

Schwefel	0,32
Arsen	69,52
Wismuth	0,33
Kupfer	1,78
Kobalt	22,11
Nickel	1,58
Eisen	4,63
	<hr/>
	100,28.

Da die Formel $\text{Co As } 71,77 \text{ Proc. Arsen und } 28,23 \text{ Proc. Kobalt}$ erfordert, so ist das Untersuchungsobject auf die Formel R As zu beziehen, worin R überwiegend Co, in zweiter Linie Fe, ferner Ni und Cu darstellt, und für As ein wenig Schwefel und Wismuth eingetreten sind. Kupfer in erheblicher Menge und namentlich Wismuth fehlt also auch hier nicht, doch tritt Nickel im Gegensatz zu den Speiskobalten von Wittichen sehr gegen Kobalt zurück. Rose und Jäckel sagen ausdrücklich, dafs das Schneeberger Vorkommniß kein Nickel enthalte, Sandberger fand es ebensowenig in dem Erz von Bieber. Es unterscheidet sich daher das Arsenkobalteisen von Speiskobalt nicht blofs in der äufseren Form, sondern, so weit bekannt, auch in der geringen Menge oder der gänzlichen Abwesenheit von Nickel, während in den Speiskobalten Kobalt und Nickel in sehr wechselnden Verhältnissen angetroffen werden. Das Gegenstück ist der Rothnickelkies $\text{Ni}^2 \text{As}$, welcher sehr wenig oder gar kein Kobalt zu enthalten pflegt. Ich erwähne bei dieser Gelegenheit ausdrücklich, dafs man sich von der Anwesenheit auch der kleinsten Menge Nickel im Kobalt leicht überzeugen kann, wenn man das darauf zu prüfende Kobalt in wenig Salzsäure aufnimmt, Kali und Cyankalium im Uebermaafs zugiebt und in die gehörig verdünnte Auflösung Chlor in der Kälte einleitet. Alles Nickel wird in kurzer Zeit als dunkelbraunes, voluminöses Nickelsuperoxyd ausgeschieden.

Ich glaube nicht, dafs natürliches Dreiviertel- und Vierteltarsenkobalt anzunehmen sind; auch den Anderthalbar-senikkobalt, sogenannten Arsenikkobaltkies oder Tesseralkies, welcher zu Skuterud in Norwegen in den Formen des Speiskobalts vorkommt, bin ich weit eher geneigt, nur für eine arsenreiche Varietät von Speiskobalt, als für eine besondere Species anzusprechen. Dahingegen sind folgende Verbindungen, durch Uebergänge in jeder Reihe verknüpft, wohl zu unterscheiden:

Regulär		Rhombisch
—	Fe As	Arseneisen oder Arsenikalkies
Speiskobalt	Co As	Arsenkobalt, Arsenkobaltheisen oder Kobaltarsenikalkies
Chloanthit	Ni As	Arsennickel, Weifsnickelkies oder Nickelarsenikalkies.

Reguläres Arseneisen ist bis jetzt nicht bekannt. Bei gehöriger Durchmusterung der Speiskobalte dürfte sich wohl noch manches als rhombischer Arsenkobalt herausstellen.

Rothnickelkies.

Kupfernichel bricht auf den Wittichener Gängen nicht besonders häufig. An dem zur Analyse entnommenen Stücke von der Grube St. Anton im Heubach waren ganz homogene, reine, derbe Parthieen des Erzes von krystallisiertem Speiskobalt umgeben, die Untersuchung erschien daher von besonderem Interesse.

Specif. Gewicht 7,526 bei 15°.

Analysen.

1) Angewandt 1,1066 Gr.

$\ddot{\text{Ba}}\ddot{\text{S}}$ 0,0946 Gr. $\ddot{\text{Mg}}^2\ddot{\text{N}}\ddot{\text{H}}^4\ddot{\text{A}}\text{s} + \ddot{\text{H}}$ 1,4997 Gr. $\ddot{\text{Bi}}$ 0,0065 Gr.

$\ddot{\text{Ni}}$ 0,6193 Gr. $\ddot{\text{Fe}}$ 0,0107 Gr.

2) Angewandt 1,8453 Gr.

$\ddot{\text{Bi}}$ 0,0113 Gr.

Daraus geht folgende procentische Zusammensetzung hervor :

Schwefel	1,18
Arsen	53,49
Wismuth	0,54
Nickel	43,86
Eisen	0,67
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 99,74.

Auch wurden Spuren von Kobalt, Kupfer und Antimon bemerkt. Kobalt ist übrigens so spärlich in diesem Kupfernickel enthalten, daß salpetrigsaures Kali kaum sichtbare Reaction darauf giebt.

Die Formel Ni^2As verlangt:

$$\begin{array}{r} \text{As} \quad = 75 \text{ — } 56,39 \\ \text{Ni}^2 \quad = 59 \text{ — } 43,61 \\ \hline \text{Ni}^2\text{As} = 134 \text{ — } 100,00. \end{array}$$

Zweierlei erscheint in der Mengung des Rotharsennickels der Hervorhebung werth:

1. Das Vorhandenseyn von Wismuth wie im Speiskobalt. Es ist mir nicht bekannt, daß in einem Kupfernickel schon Wismuth nachgewiesen wurde und ich bemerke besonders, daß metallisches Wismuth nicht entdeckt werden konnte.

2. Die Abwesenheit von Kobalt ungeachtet der Umhüllung von krystallisirtem Speiskobalt. Beide gehören gewiß demselben Erzniederschlage an, in Folge localen Reichthums an Nickel trat Kupfernickelausscheidung ein, aber kobaltfrei. Aehnliche Vorkommnisse sind von Annaberg und Riechelsdorf bekannt. Rother Arsennickel ist also eine sehr constante Verbindung und deshalb ein vorzügliches Material zur Gewinnung von Nickelpräparaten.

Kobaltfahlerz, liches Rothgülden, gediegen Silber und Bleiglanz.

Daß Kobalt in vielen Fahlerzen einen wesentlichen Theil ausmacht, ist eine von den zahlreichen wichtigen Beobachtungen, welche wir Sandberger zu verdanken haben. Alle Fahlerze von dem Alter der barytischen Gangformation der Kinzigthalgegend enthalten Kobalt, außerdem Wismuth. Uebrigens sind auch Kobaltfahlerze von anderen Orten bekannt ¹⁾ und es dünkt mich der Mühe werth, die analysirten hier zusammen zu stellen.

1) Vergl. Sandberger's Abhandlung im Jahrbuch für Mineralogie 1865. S. 584.

	1. Christophsaus bei Freudenstadt nach Hilger	2. Kaulsdorf bei Sahlfeld nach Hilger	3. Moschellands- berg nach Oellacher	4. Serfaus in Tyrol nach Oellacher
Schwefel	26,40	28,34	28,14	21,90
Arsen	6,98	10,19	—	0,31
Antimon	14,72	15,05	25,49	23,45
Wismuth	4,55	1,83	0,12	1,57
Kupfer	33,83	32,04	33,31	32,19
Quecksilber	—	—	1,24	17,32
Silber	1,37	0,22	—	—
Blei	—	0,43	—	—
Zink	—	3,84	3,72	0,10
Eisen	6,40	4,85	7,01	1,41
Kobalt	4,21	2,95	0,10	0,23
Gangart	—	—	0,75	1,39
	98,46	99,74	99,88	99,87.

Auch das Fahlerz von Kahl bei Hanau und andere Fahlerze der Kupferschieferformation sind kobalthaltig. Nickel ist in obigen Analysen nicht besonders constatirt oder nur in Spuren aufgeführt. Offenbar unterblieb die Trennung von Kobalt und Nickel. Von dem Nickelgehalt des freudenstädter Erzes habe ich mich überzeugt. Auch ungarisches Quecksilberfahlerz erwies sich nach Fritsche als kobalt- und nickelhaltig. Ueberhaupt führen die Kobaltfahlerze in der Regel wohl auch Nickel.

Das Kobaltfahlerz von Freudenstadt, welches dort in einem in den Buntsandstein übergetretenen Barytgang vorkommt, ist antimonreich. Da das Antimon auf den barytischen Kobaltgängen sonst nur sporadisch und in geringer Menge angetroffen wird, so habe ich ein anderes Kobaltfahlerz von der Grube St. Jacob in Schapbach darauf geprüft und in 100 Theilen gefunden:

Arsen	18,16
Antimon	2,82.

Vermöge der Schwerlöslichkeit fast aller Antimonverbindungen circulirt das Metall eben schwierig auf Spalten und verdankt seinen Absatz mehr Zufälligkeiten wie viele

andere Metalle. Sandberger, welcher die Oxydationsproducte des Fahlerzes von Christophsau näher untersuchte, fand in früher von Fahlerz eingenommenen Räumen hauptsächlich Antimonocker, daneben Wismuth- und Eisenocker, während die anderen Bestandtheile des Fahlerzes in Gestalt von Kupferlasur, Malachit, Eisenspath, Kupferschaum, Olivenit, Würfelerz, Kobaltblüthe und amorphem arsensaurem Eisenoxyd fortgeführt waren. Ich liefs, wie vorher Sandberger und Hilger, auf dasselbe Fahlerz kohlen saure Natron-Kalilösung unter Luftabschluss einwirken; es wurde davon nur Arsen und kein Antimon aufgenommen. Schwefelbaryum löst allerdings von beiden, auf den dortigen Gängen scheint aber Schwefelbaryum keine Rolle gespielt zu haben.

Noch weniger Antimon enthält das lichte Rothgülden, welches unter den jüngsten Gangbildungen auf Kalk- oder Braunspath aufgewachsen angetroffen wird. Von der Grube Sophie herrührendes Material ergab bei der Untersuchung:

		Ag ³ As verlangt:
Schwefel	20,16	19,40
Arsen	15,57	15,15
Silber	63,38	65,45
Antimon	Spur	
	<u>99,11</u>	<u>100,00.</u>

Das gediegene Silber wurde schon bei dem Erdkobalt von St. Joseph besprochen. Jenes mit Erdkobalt verwachsene gab schwache Antimonreaction. Ein anderes ästiges, frei auf Quarz aufgewachsenes, broncefarben angelaufenes gediegenes Silber vom Antongange liefs deutlich Arsen erkennen.

Endlich thue ich noch des silberhaltigen Bleiglanzes Erwähnung. Der untersuchte von der Grube Friedrich Christian in Schapbach zeigte einen Silbergehalt von 0,05 bis 0,06 Proc. und gab Reaction auf Eisen, Kupfer und Wismuth sowie eine sehr schwache auf Kobalt und Nickel. Also auch hier Kobalt, Nickel und Wismuth.

Kobaltblüthe und Pharmakolith.

Kobaltblüthe ist auf den Gängen von Wittichen ziemlich häufig. In der Regel findet sie sich erdig und traubig in Ueberzügen und Ausfüllungen, seltener in Krystallen.

Schön pfirsichblüthfarbene, bis 1 Zoll lange, Krystallbüschel, deren dünne Lamellen einzelne bräunliche, an Nickel und Eisen reichere Parthieen zeigten, gaben nachstehende Werthe bei der Analyse. Diese Kobaltblüthe rührt von der Grube St. Anton her.

Die Formel $\overset{\cdot\cdot}{\text{Co}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + 8\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ verlangt:

Arsensäure	38,10	}	$\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$	38,40
Kobaltoxydul	30,36		}	Co
Nickeloxydul	3,71			
Eisenoxydul	3,04			
Kalk	Spur			
Wasser (Verlust)	24,79		$\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$	24,04
	<u>100,00</u>			<u>100,00.</u>

Die blafsrothe erdige Kobaltblüthe von der Grube Sophie enthielt 2,17 Proc. Kalk.

Ferner habe ich den in kleinen, farblosen, glänzenden, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirten Pharmakolith der Grube Sophie der Analyse unterzogen und folgendermaßen zusammengesetzt befunden:

		Die Formel
		$\text{Ca}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + 7\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$
		verlangt:
Arsensäure	49,45	49,15
Kalk	24,18	23,93
Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul, Magnesia	Spuren	
Wasser (Verlust)	26,37	26,92
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Kupferwismutherze.

Die interessantesten Vorkommnisse der Gänge von Wittichen sind ohne Zweifel die Kupferwismuthverbindungen.

Da die Natur des sogenannten Kupferwismutherzes bislang noch nicht gehörig aufgeklärt worden ist, obgleich eine Reihe tüchtiger Chemiker und Mineralogen sich daran versuchten, so mußte diesem Gegenstande ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt und mit größter Behutsamkeit zu Werke gegangen werden, um unsere Kenntnisse um mehr als ein neues Bruchstück zu bereichern.

Des Kupferwismutherzes wird zuerst von Selb im Jahre 1805 Erwähnung gethan und zwar von den beiden Vorkommnissen der Gruben Neuglück ¹⁾ im Böckelsbach und Daniel ²⁾ im Gallenbach bei Wittichen. Da Klaproths ³⁾ Analyse über 5 Proc. Verlust ergeben hatte und überhaupt als ungenügend erscheinen mußte, so stellten viel später aber fast gleichzeitig, Schenk ⁴⁾, Tobler ⁵⁾ und Schneider ⁶⁾ weitere chemische Untersuchungen mit dem Erze von Neuglück an. Dasselbe Vorkommniß hat auch Hilger ⁷⁾ untersucht ⁸⁾.

Schenk zieht ganz richtig den beigemengten Kupferkies ab und gelangt zur Formel $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$, Tobler nimmt das vorhandene Eisen mit in die Formel hinein, schreibt aber $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$, da er nicht Schwefel genug für $\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ gefunden hatte. Indessen schon der scharfsichtige Berzelius ⁹⁾ und von

1) Denkschr. d. Aerzte und Naturfoscher Schwabens Bd. I, S. 419.

2) Annalen der Wetterauischen naturforsch. Gesellsch. zu Hanau Bd. I, S. 40.

3) Beiträge Bd. IV, S. 91.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 232.

5) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 207.

6) Pogg. Ann. Bd. XCIII, S. 305 und Bd. XCVII, 476.

7) Pogg. Ann. Bd. CXXV, S. 144.

8) »Bei Hilger's Analyse hatte ich die Etiquette der alten Würzburger Sammlung zu corrigiren vergessen, auch er hat das Erz von Neuglück analysirt«. (Briefliche Mittheilung des Hrn. Prof. Sandberger.) Bei einem Besuche in Würzburg habe ich mich selbst überzeugt, daß die Stufe, wovon Hilger analysirt hat, den Charakter von Neuglück und nicht von Daniel besitzt.

9) Löthrohrbuch, 3. Aufl. 1837, wo $\overset{\cdot}{\text{Cu}} \overset{\cdot}{\text{Bi}}$ geschrieben wird, was nach jetziger Schreibweise $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ bedeutet.

Kobell ¹⁾ hatten vermuthet, dafs das Kupferwismuth erz auf die Formel $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ zu beziehen sey. Schneider hat nun durch Versuche nachgewiesen, dafs die Zusammensetzung des Neuglückcker Erzes keine andere als $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ seyn kann, dafs demselben aber immer eine beträchtliche Menge metallisches Wismuth beigemengt ist. Auch Hilger bezieht seine Resultate ²⁾ auf die Formel $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$. Doch fand auch er weniger Schwefel als dieser Formel entspricht, nahm aber auf metallisches Wismuth, welches, wie ich mich beim Besichtigen des Stückes, wovon er sein Material entnommen, überzeugete, auch hier nicht ganz fehlt, keine Rücksicht und machte keinen Abzug für Kupferkies. Ferner ist von ihm ohne Zweifel Wismuth zu niedrig bestimmt, da er ersteres als basisches Salz $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}} + \text{Bi Cl}^1$ niederschlug und daraus berechnete.

Nachdem meine Arbeiten über die Kupferwismuthverbindungen von Neuglück und Daniel fast beendigt waren und letztere sich als neu herausgestellt hatte, kam mir die jüngste Arbeit von Schneider ³⁾, welcher wieder sehr sorgfältige Untersuchungen mit dem Kupferwismuth erz angestellt hat, zu Gesicht. Derselbe theilt neue, seine früheren Angaben bestätigende Versuche über das Neuglückcker Mineral mit und liefert die erste Analyse von Daniel, welche von der meinigen etwas abweicht. Das von mir untersuchte Object war indessen kein Gemenge von Kupferwismuth erz, Wismuthglanz und Wismuth, wofür Schneider das seinige zu halten geneigt ist, sondern eine neue Kupferwismuthverbindung mit eingesprengtem Wismuth.

Das Kupferwismuth erz von der Grube Neuglück, auch

1) Charakt. d. Min. Bd. II, S. 128.

2)	Schwefel	18,21
	Wismuth	41,53
	Kupfer	36,91
	Eisen	3,13
		<hr/>
		99,78.

3) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 302.

wohl Wittichenit genannt, besitzt nach den nunmehr ziemlich zahlreichen Untersuchungen die Formel $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{'''}{\text{Bi}}$, dem jedoch stets eine beträchtliche Menge von Wismuthmetall beigemischt ist. Das von mir untersuchte Mineral der Grube Daniel ist wesentlich davon verschieden. Seine Mischung ist $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{'''}{\text{Bi}}^2$. Ich habe dasselbe zu Ehren des um die Kenntniss der Mineralien des Schwarzwaldes hoch verdienten Klaproth mit dem Namen »Klaprothit« bezeichnet. Ein drittes, von den beiden genannten verschiedenes, arsenreiches Kupferwismutherz beobachtete Sandberger auf Klüften der Grube Neuglück. Zu einer genauen chemischen Untersuchung dieses »Arsenkupferwismutherzes« war aber bislang nicht Material genug vorhanden. Das von Schneider von der Grube Daniel untersuchte Vorkommniss ist vielleicht eine neue, vierte Verbindung.

Bevor ich mich nun zur nähern Betrachtung dieser Körper wende, habe ich noch wenigens vorzuschicken.

Metallisches Wismuth ist an dem Kupferwismutherz von Neuglück überall mit der Loupe leicht wahrnehmbar, an dem Mineral von Daniel ist es seltener und schwieriger zu beobachten. Umgekehrt ist es mit Kupferkies, welcher auf Daniel allenthalben mit dem Wismuthmineral im blättrigen Baryt auftritt, auf Neuglück aber spärlicher vorkommt. Der Kupferkies ist kaum irgendwo gänzlich zu entfernen. Dafs das Eisen nicht zur Constitution des Wismutherzes gehört, geht ferner aus den sehr verschiedenen Zahlen, welche von den verschiedenen Beobachtern dafür gefunden worden sind (0,20 bis 3,13 Proc.), hervor. $\overset{\cdot}{\text{Cu}}$ und $\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ haben überdies einen verschiedenen chemischen Wirkungswerth und ich bin der Ueberzeugung, dafs weit eher $\overset{'''}{\text{Fe}}$ im sogenannten elektronegativen Theile zusammengesetzter Metallverbindungen eine Ersatz-Stelle einzunehmen im Stande ist (also beispielsweise für $\overset{'''}{\text{Sb}}$, $\overset{'''}{\text{As}}$, $\overset{'''}{\text{Bi}}$), als dafs eine Vertretung von $\overset{\cdot}{\text{Cu}}$ durch $\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ stattfindet.

Die Trennung von Wismuth und Kupfer anlangend, so ist die Methode, ersteres als basisches Salz mit Wasser niederzuschlagen, ungenau, es wird dabei zu wenig Wismuth gefunden. Ebenso wenig kann ich empfehlen, beide durch Cyankalium zu scheiden. Dagegen werden mit Hülfe des kohlensäuren Ammoniaks recht gute Resultate erhalten, was auch aus der Zusammenstellung der nach dieser Methode ausgeführten Analysen von Neuglück bestätigt wird.

Ich bin bei der Analyse dieser Erze überhaupt in folgender Weise zu Werke gegangen. In einem Kolben mit langem Halse wurde das mit möglichst wenig barytischem Gangmaterial und Kupferkies behaftete Erz mit rauchender Salpetersäure, zuletzt unter Zusatz weniger Tropfen concentrirter Salzsäure bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels behandelt und wenn letzteres nicht möglich war, der abgeschiedene Schwefel durch Salzsäure und chlorsaures Kali vollständig oxydirt. Es wurde sodann auf doppelte Weise verfahren. Einmal nach Abscheidung des Baryts mit reinem kohlensauren Natron theilweise neutralisirt die meiste Säure im Wasserbade verflüchtigt, dann mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne gebracht und im Platintiegel verschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser erschöpft, welches die Schwefelsäure und etwaige Arsensäure aufnahm, die rückständigen Metalloxyde aber nach bekannten Methoden geschieden. Das andere Mal geschah die Fällung der Schwefelsäure in der salpetersauren Auflösung direkt. Um Wismuth und Kupfer zu scheiden, fälle ich die ziemlich stark verdünnte salpetersaure Auflösung beider durch ein Gemenge von Ammoniak und kohlensaurem Ammon in der Wärme, lasse eine Zeit lang stehen und absetzen, decantire die Kupferlösung ab, löse das kohlensaure Wismuthoxyd wieder in Salpetersäure, fälle zum zweiten Male und wasche anfangs mit kohlensaurem Ammoniak haltigem Wasser. Es ist gut, Salzsäure in der Flüssigkeit zu vermeiden, weil sonst leicht etwas basisches Chlorwismuth mitfällt und in Folge dessen Wismuth zu hoch gefunden wird. Die ammoniakalische Kupferlösung wurde

bis zur Verflüchtigung alles Ammoniaks mit reinem Kali eingekocht, das abgeschiedene Kupferoxyd geglüht, demselben durch heißes Wasser noch ein wenig Kali entzogen, endlich gewogen. Ich fand bei mehrmaliger Prüfung kein Wismuth beim Kupfer.

Wittichenit oder Kupferwismutherz $\text{Cu}^3 \text{Bi}$ Schneider.

Ogleich Schneider den Nachweis geliefert hat, daß dem Kupferwismutherz die Zusammensetzung $\text{Cu}^3 \text{Bi}$ zukommt, so erschien eine neue Untersuchung dieses Minerals doch sehr der Mühe werth, sei es in Anbetracht immer noch aufkommender Zweifel, sei es um diesem interessanten Fossil neue Seiten abzugewinnen.

Der Wittichenit findet sich auf der Grube Neuglück im Böckelsbach bei Wittichen im weißen oder röthlichen, großblättrigen Gangbaryt und, wie Schneider anführt, auch in dem anliegenden Granit porphyrtartig eingewachsen, sey es in kleinen undeutlichen, meistens tafelartigen, selten säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems oder in derben Parthieen. Die von Breithaupt beobachteten Flächen sind: $0P. \bar{P}\infty. \bar{P}\infty. \infty P. \infty \bar{P}\infty. \infty \bar{P}\infty$. Er besitzt einen matten, fettartigen Metallglanz, die Farbe ist stahlgrau ins bleigraue, der Bruch muschelrig, uneben, der Strich ist schwarz. Der Körper ist einem bräunlichen, seltener bunten Anlaufen ausgesetzt. Die Härte beträgt nach Sandberger 2,5. Da das Mineral so innig mit Baryt verwachsen ist und überall metallisches Wismuth eingesprengt sich findet, so ist das specifische Gewicht schwierig zu ermitteln. Hausmann fand an einer angeblich ziemlich reinen Probe 4,554, ich bei einem Versuche nach Abzug des Baryts annähernd 4,6, woraus mit Inbetrachtziehung des beigemengten Wismuths beiläufig 4,4 resultiren wird, Hilger 4,3.

Als Begleiter des Minerals sind aufzuführen: Wismuth ganz allgemein, auch in kleinen Blättchen allein im Baryt, Kupferkies spärlich, Speiskobalt selten. An einem Stücke fand ich auch ein wenig gelbe Zinkblende.

Analysen.

1) Angew. 1,4865 Gr.

Ba S 1,8270 Gr. Mg² NN⁴ As + H 0,0127 Gr. Sb 0,0031 Gr.
Fe 0,0115.

2) Angew. 1,6786 Gr.

Bi 0,9570 Gr. Cu 0,6538 Gr.

3) Angew. 1,3337 Gr.

Ba S 1,6255 Gr. Bi 0,7555 Gr. Cu 0,5093 Gr.

Meine Analysen ergeben daher folgende Zusammen-
setzung:

Schwefel	16,77
Wismuth	50,85
Antimon	0,18
Arsen	0,33
Kupfer	30,82
Eisen	0,53
	<hr/>
	99,48.

Außerdem erhielt ich deutliche Reaction auf nickelhaltiges Kobalt, Silber und Zink. Schneider hat ebenfalls etwas Kobalt beobachtet (0,36 Proc. neben 0,20 Proc. Fe in einem Falle), auch deutliche Arsenreaction erhalten und nimmt an, dafs, weil bei der Behandlung mit Salzsäure das Kobalt im Rückstande geblieben war, wohl etwas Speiskobalt beigemischt gewesen sei, welcher Ansicht ich beizustimmen nicht abgeneigt bin.

Bringe ich nun die 0,53 Fe auf Kupferkies (1,74 Cu Fe), lasse die 0,33 Arsen, welche möglicherweise auf Speiskobalt entfallen, so wie die unwesentliche Menge Antimon hinweg und vertheile den Schwefel auf Cu und Bi als Cu und Bi, so bleiben 13,98 Proc. metallisches Wismuth übrig, für den Wittichenit aber ergibt sich ein Gehalt von

		Auf 100 Theile berechnet:
Schwefel	16,16	19,44
Wismuth	36,87	44,34
Kupfer	30,12	36,22
	<hr/>	
	83,15	100,00.

Das dem Kupferwismutherz beigemengte Wismuthmetall ist nicht nur in gewöhnlich bunt angelaufenen Blättchen sowohl an dem Mineral als auch in der barytischen Gangart mit Leichtigkeit und ganz allgemein auch ohne Loupe wahrzunehmen, sondern auch, wie schon Schneider beobachtet hat, in kleinen glänzenden Partikelchen dem Wittichenit überall eingesprengt. Man kann es auf frischen Bruchflächen an der helleren Farbe und dem lebhaften Metallglanz von dem dunkelstahlgrauen, fettartigglänzenden Wittichenit mit Hilfe der Loupe unterscheiden. Auch schmelzen beim vorsichtigen Anblasen des Erzes mit dem Löthrohr Metallkügelchen von Wismuth aus, welche leicht isolirt werden können.

Schneider behandelte auserlesenes Neunglückler Erz unter völligem Luftabschluss mit concentrirter Salzsäure und fand das erste Mal 15,95, neuerdings 9,14 Proc. reines körniges Wismuth im Rückstande, welches also offenbar dem Sulfomineral nicht angehörte. Ich habe bei einer Probe zwar nicht so viel Wismuth gefunden, als die Rechnung nach meinen Analysen verlangt; es leuchtet aber ein, daß beim längeren Behandeln des Erzes mit Salzsäure selbst in der Kohlensäureatmosphäre gar leicht ein wenig Wismuth mit aufgelöst werden kann, so daß ein so hohes Resultat wie das erste von Schneider nur in einem günstigen Falle erhalten wird, ganz abgesehen davon, daß nur reines Material ein befriedigendes Resultat zu geben im Stande ist, die gewöhnlich vorhandene geringe Menge von Kupferkies aber schon einen Fehler hervorrufen muß, da das aus Kupferkies mit Salzsäure gebildete $\text{Fe}^2 \text{Cl}^3$ lösend auf Wismuth unter Fe Cl Bildung einzuwirken im Stande ist. Leider fehlte es mir an einer größeren Menge des kostbaren Erzes, sonst würde ich versucht haben, das Wismuth durch Quecksilber auszuziehen, worauf ich übrigens für ähnliche Fälle aufmerksam mache.

Ich habe nun auch für die wenig beachteten Analysen von Schenk und Tobler, welche beide nicht auf Wismuth Rücksicht nahmen, das, wenn nicht gerade bunt ange-

laufen, sich auch der Beobachtung leicht entzieht, die Rechnung wie oben ausgeführt und sehr brauchbare Zahlen erhalten, ein Beweis, daß beide gut gearbeitet haben.

Nach Abzug des wenigen Eisens als Kupferkies stellen sich dann die Resultate der Beobachter in 100 Theilen wie folgt dar:

	Schenk	Tobler	Schneider		Petersen	Mittel
			1854.	1866.		
Beigemengtes Wismuth	16,14	21,17	16,06	9,27	14,39	15,41
Schwefel	16,31	15,34	16,27	17,33	16,64	16,38
Wismuth	36,57	33,46	36,14	38,83	37,96	36,59
Kupfer	30,98	30,03	31,53	34,57	31,01	31,62
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Und nach Abzug des Wismuths:

	Schenk	Tobler	Schneider		Petersen	Mittel
			1854.	1866.		
Schwefel	19,45	19,46	19,42	19,11	19,44	19,38
Wismuth	43,62	42,45	43,05	42,80	44,34	43,27
Kupfer	36,83	38,09	37,53	38,09	36,22	37,35
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

während die Formel $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ erfordert:

$$\text{S}^6 = 96 - 19,47$$

$$\text{Bi} = 208 - 42,09$$

$$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 = 189 - 38,34$$

$$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}} = 493 - 100,00.$$

Nach alledem muß dem Kupferwismutherz von der Grube Neuglück bei Wittichen die chemische Zusammensetzung



zuertheilt werden.

Es erübrigt noch einige Bemerkungen in Bezug auf die Wismuthbeimischung hinzuzufügen. Die Menge des Wismuths scheint mir keine zufällige zu seyn, denn die aus den verschiedenen Analysen sey es durch den Versuch oder durch Rechnung erhaltenen Zahlen liegen nicht gar weit auseinander und im Mittel verhält sich das metallische zum geschwefelten Wismuth wie 15,41:36,59, oder wenn Schneider's letzte Bestimmung, wonach Wismuth auffallend nie-

drig, nicht mit berücksichtigt wird, gar wie 17,01 : 35,99 oder beinahe wie 1 : 2, wie Bi : 2Bi.

Obgleich nun der von Werther dargestellte und als Wismuthsulfür $\overset{''}{\text{Bi}}$ beschriebene Körper sich später, wie Schneider nachwies und Werther dann bestätigte, als Gemenge von Dreifachschwefelwismuth und Wismuth herausstellte, so hat doch Schneider¹⁾ selbst nachträglich Wismuthoxydul $\overset{''}{\text{Bi}}$, Wismuthsulfür-Zinnsulfid $\overset{''}{\text{Bi}}\overset{''}{\text{Sn}}$ und Wismuthsulfür $\overset{''}{\text{Bi}} + 2\overset{''}{\text{H}}$, ferner Schiff²⁾ eine Verbindung $\text{Sn Bi}^2 \text{O}^6 = 2 \text{Bi O}^2 \cdot \text{Sn O}^2$ beschrieben. Die genannten Körper halte ich zwar noch nicht für feststehend, — $\overset{''}{\text{Bi}}\overset{''}{\text{Sn}}$ kann $\overset{''}{\text{Sn}}\overset{''}{\text{Bi}}$, $\overset{''}{\text{Bi}} + 2\overset{''}{\text{H}}$, wovon die Wasserbestimmung nicht ausgeführt wurde, Wismuthoxysulfid gewesen seyn und das von Schiff beschriebene Salz aus $2\overset{''}{\text{Bi}} + \text{Sn}$ bestanden haben — doch aber werden von Schneider und Schiff für das sogenannte schwarze Wismuthoxydul so charakteristische Eigenschaften angegeben, namentlich die Spaltbarkeit des Wismuthoxyduls in Wismuth und Wismuthoxyd durch Salzsäure, während Quecksilber kein Wismuth daraus aufnehmen soll, dafs ein Wismuthsulfür und Wismuthoxydul immerhin als sehr wahrscheinlich erscheinen. Ist das aber der Fall, so gewinnt auch für das betrachtete Wismutherz die Möglichkeit Raum, dafs vor Zeiten $3\overset{''}{\text{Bi}}$ zu $2\overset{''}{\text{Bi}} + \text{Bi}$ geworden, in welchem Verhältnisse gegenwärtig die Mengung stattfindet, denn die Erzmischung ist wirklich annähernd



¹⁾ Arsenkupferwismuthherz. (Nach Sandberger.)

Dasselbe hat sich in geringer, zur quantitativen chemischen Untersuchung bislang unzureichenden Menge auf Klüften der Grube Neuglück gefunden.

1) Pogg. Ann. XCVII. 480.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX. 331.

Es sind kurzsäulenförmige, platte rhombische Krystalle $\infty P.P \infty .P \infty$ [$\infty P = 110^{\circ} 50'$ annähernd]¹⁾ von stahlgrauer Farbe, körnigem Bruch und schwarzem Strich. Sie laufen schwarz, später blau an. Härte 3,5.

Als Bestandtheile wurden von Sandberger Schwefel, Wismuth, Kupfer und Arsen nachgewiesen.

Klaprothit $\text{Cu}^3 \text{Bi}^2$ Petersen.

Die Kupferwismuthverbindungen von den Gruben Neuglück und Daniel sind bis jetzt für eine und dieselbe Mineralspecies angesehen worden. Allerdings kommen sie gewöhnlich nur in kleinen, oft abgebrochenen Krystallen oder derben Parthieen spärlich im Baryt eingewachsen vor und solche von der Grube Daniel ist bis jetzt nur von Schneider²⁾ analysirt worden, welcher sie als am wahrscheinlichsten für ein Gemenge von Wittichenit und Wismuthglanz hielt. Wismuthglanz konnte ich nicht entdecken, dagegen fiel mir schon bei näherer Besichtigung der zerschlagenen Handstücke der Unterschied des Minerals im Habitus und in der Farbe von Wittichenit auf, welcher durch die Analyse denn auch klar gestellt wurde. Als ich in dieser Angelegenheit an Hrn. Professor Sandberger berichtet hatte, erfuhr ich von demselben, dafs auch er inzwischen die Verschiedenheit beider erkannt habe, das Mineral von Daniel jedoch für vielleicht identisch mit dem sächsischen Kupferwismuthglanz halte, was sich indessen nicht bestätigt hat. Beide sind von Farbe stahlgrau ins zinnweisse und einem gelblichen Anlaufen unterworfen, das Mineral von Daniel ist dabei auf den Bruchflächen besonders intensiv messinggelb bis ins Bräunliche und hin und wieder röthlich und indigblau wie angelassener Stahl angelaufen, wodurch es sich sehr leicht von dem Wittichenit unterscheiden läfst. Der Gehalt an Kupfer und Wismuth der Erze von Tannenbaum

1) Früher schon von Sandberger für Kupferwismutherz mitgetheilt, worauf sich die Messung aber nun nicht mehr bezieht.

2) Pogg. Ann. Bd. CX XVII, S. 309.

und Daniel sind übrigens bedeutend verschieden und es konnte, abgesehen von dem spärlichen und seltenen Kupferindiganlaufe, welcher materiell gar nicht ins Gewicht fällt, mit Klaprothit vergesellschaftet nur Kupferkies und ein wenig Wismuth entdeckt werden. Dazu wurde der $>$ Winkel des rhombischen Prismas ∞P am Kupferwismuthglanz von Weisbach zu $102^{\circ} 40'$, an diesem von Sandberger in meiner Gegenwart zu annähernd 107° gefunden. Dafs die Verschiedenheit der beiden Bismuthide Wittichenit und Klaprothit nicht früher constatirt wurde, wundert mich um so mehr, als schon Selb in der ersten Mittheilung über das Erz von der Grube Daniel im Jahre 1809 bemerkt, dafs es sich im äufseren Ansehen wesentlich von dem Neuglucker unterscheidet.

Der Klaprothit hat sich auf der Grube Daniel im Galtenbach bei Wittichen im weissen, blättrigen Schwerspath, welcher dünne Gänge in dem ziemlich zersetzten Granit bildet, porphyrtartig eingewachsen gefunden, sey es in einzelnen und verwachsenen, gewöhnlich langsäulenförmigen oder nadelförmigen, lebhaft metallglänzenden Krystallen oder in derben Parthieen, überall aber in geringer Menge. Das rhombische Prisma ∞P von beiläufig 107° ist durch das breite makrodiagonale Flächenpaar $\infty \bar{P} \infty$ abgestumpft. Einmal beobachtete ich auch ein makrodiagonales Doma $\bar{P} \infty$, gewöhnlich sind die Spitzen der Krystalle aber abgebrochen. Die nadelförmigen Krystalle sind häufig parallel zusammengewachsen, wodurch charakteristische vertikale Furchungen entstehen. Die Verwachsung der Zwillinge findet nach ∞P statt. Eine ausgezeichnete, glänzende, ebene Spaltbarkeit nach der makrodiagonalen Vertikalen ist sehr bemerkenswerth, sie fehlt dem Wittichenit, wird aber auch am Kupferwismuthglanz ¹⁾ wahrgenommen.

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVIII, S. 435.

2) Am Kupferwismuthglanz von Tanner:baum bei Schwarzenberg in Sachsen beobachtete Weisbach: ∞P (von $102^{\circ} 40'$). $\infty \bar{P} \infty$. $\infty P \frac{2}{3}$. $\infty P 2$.

Die Farbe der Krystalle ist stahlgrau in zinnweifs mit gelblichem Stich (Unterschied von Wittichenit). Sie sind dem Anlaufen sehr unterworfen, zunächst messinggelb, später bunt von roth bis lebhaft indigblau. Der Bruch ist körnig, auch wohl strablig, der Strich schwarz, die Härte beträgt 2,5. Das specifische Gewicht konnte wegen der innigen Verwachsung mit Baryt nur annähernd ermittelt werden. Ich schätze es auf ungefähr 4,6. Klaprothit ist in Salzsäure, wenn auch etwas langsamer wie Wittichenit, vollständig löslich.

Die regelmässigen Begleiter des Klaprothits sind Kupferkies und gediegen Wismuth, ersterer derb und in Krystallen allenthalben sichtbar, letzteres, an dem Wittichenit mit der Loupe und selbst mit blofsem Auge leicht und in Menge zu bemerken, ist hier weit seltener und schwieriger zu beobachten, welche Schwierigkeit der Beobachtung durch den reichlichen Kupferkies und das öftere Angelaufenseyn der Krystalle nur vermehrt wird. Schneider hat die Anwesenheit des Wismuths in dem von ihm untersuchten Mineral von Daniel experimentell dargethan und Prof. G. Rose sich durch eigene Anschauung davon überzeugt. Er fand 3,68 Proc. gediegen Wismuth. Da der Kupferkies aber auch den von Schneider zur Analyse entnommenen Proben nicht völlig entzogen werden konnte, so ist seine Bestimmung des Wismuthmetalles aus demselben Grunde, wie bei dem Wittichenit besprochen wurde, wohl etwas zu niedrig ausgefallen. In Bezug auf das Wismuth sagt noch Selb (l. c.): »Ehedem brach auf dem Gange Gediegen-Wismuth in derben Massen ein.«

Meine analytischen Ermittlungen mit krystallisirtem Material sind folgende:

$\bar{P}\infty$. $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$. Spaltbarkeit nach $\infty\bar{P}\infty$ sehr deutlich, auch nach $0P$, weniger deutlich nach einem anderen Prisma, wahrscheinlich $\infty\bar{P}2$.

Weisbach bestimmte das specifische Gewicht zu 5,18, die Härte zu 2,5. Die in Naumann's Mineralogie übergegangene Angabe des spec. Gewichtes von 6,1 bis 6,2 nach Kirwan bezieht sich auf Wismuthglanz von Altenberg.

Analysen.

1) Angew. 0,8453 Gr.

BaS 1,1807 Gr. Bi 0,5062 Gr. Cu 0,2540 Gr. Fe 0,0201 Gr.

2) Angew. 0,6786 Gr.

BaS 0,9245 Gr. Bi 0,4136 Gr. Cu O 2032 Gr. Fe 0,0170 Gr.

3) Angew. 0,6870 Gr.

BaS 0,9114 Gr. Bi 0,4088 Gr. Cu 0,2076 Gr. Fe 0,0165 Gr.

Aus vorstehenden drei Analysen, welche im Ganzen gut mit einander übereinstimmen und worin kleine Schwankungen im Schwefelgehalt der wechselnden Menge des beigemischten Wismuths zugeschrieben werden dürften, ergibt sich folgende Mischung des untersuchten Erzes:

Schwefel	18,66
Wismuth	53,87
Kupfer	23,96
Eisen	1,70
	<hr/>
	98,19.

Dazu wurden noch Spuren von Antimon, Silber und Blei, sowie einmal von Arsen und Zink beobachtet. Der dem Erze anhaftende Schwerspath wurde im geglühten Zustande in Abzug gebracht. Derselbe enthält immer etwas Wasser, durchschnittlich 0,20 Proc., und Spuren von schwefelsaurem Kalk, welche aber nicht bestimmbar waren. Zuweilen wird auch da, wo die Krystalle mit dem Baryt verbunden sind, ein wenig gelblicher Bismutit bemerkt. Die aufgeführten Gegenstände participiren an dem in der Zusammenstellung erhaltenen Verluste.

Die 1,70 Fe entsprechen 5,55 Kupferkies. Vertheilt man den übrigen Schwefel auf Cu und Bi als Cu und Bi, so bleiben 5,73 Wismuth unverbunden und für den Klaprothit:

Schwefel	16,72
Wismuth	48,14
Kupfer	22,05
	<hr/>
	86,91.

Auf 100 Theile berechnet wird daraus:

Schwefel	19,24
Wismuth	55,39
Kupfer	25,37
	100,00.

Wogegen die Formel $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}^2$ erfordert:

S^9	= 144	—	19,22
Bi^2	= 416	—	55,54
Cu^3	= 189	—	25,24

$$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}^2 = 749 \text{ — } 100,00.$$

Eine bessere Uebereinstimmung kann gar nicht gewünscht werden. Wie der Wittichenit unter den Antimonmineralien dem Bournonit $\left. \begin{matrix} \text{Pb}^2 \\ \text{Cu} \end{matrix} \right\} \overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$ entspricht, so der Klaprothit dem

Jamesonit $\overset{\cdot}{\text{Pb}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}^2$, welche Beziehung sich auch in den Krystallformen documentirt.

Das Vorkommen von Klaprothit beschränkt sich nicht auf die Grube Daniel bei Wittichen. Nach Sandberger's Beobachtungen sind die Wismuthmineralien, welche sich an den Schottenhöfen bei Zell am Harmersbach, auf der Grube Clara in der Hinterrankach, zu Königswarth bei Schwarzenberg und zu Christophsau bei Freudenstadt zusammen mit Kobaltfahlerz gefunden haben, mit dem Mineral von Daniel identisch. Ich habe keine Gelegenheit gehabt, die genannten Vorkommnisse näher zu untersuchen.

Schneider¹⁾ erhielt im Mittel zweier Analysen folgende Werthe für die Zusammensetzung des von ihm untersuchten Erzes der Grube Daniel:

Schwefel	18,69
Wismuth	51,40
Kupfer	28,82
Eisen	0,91
	99,82.

1) Pogg. Ann. CXXVII, S. 309.

Das von Schneider analysirte Material von Daniel, welches demselben von Hrn. G. Rose mitgetheilt wurde, scheint mir nun, in so weit ich mir, ohne dasselbe gesehen zu haben, ein Urtheil erlauben darf, nicht identisch mit dem meinigen gewesen zu seyn. Es war im schwach röthlich gefärbten Baryt eingewachsen, das meinige im weissen bis farblosen, durchsichtigen. Weiter sagt Schneider wörtlich:

»Dasselbe macht äußerlich nicht den Eindruck einer homogenen Substanz: an einigen Stellen derb, feinkörnig und schwach glänzend, zeigt es an anderen Stellen deutlich krystallinisches Gefüge und starken Metallglanz; bisweilen werden beim Zerschlagen des Schwerspaths kleine prismatische Krystallfragmente bloßgelegt, die durch Längsstreifung, hellgraue Farbe und sehr lebhaften Glanz an den Habitus des Wismuthglanzes erinnern.«

Ich für meinen Theil habe Wismuthglanz nicht beobachten können, dagegen krystallisirtes, größtentheils säulenförmiges Material untersucht, was ich bei Schneider nicht bemerkt finde. Schneider's Analysen weichen allerdings im Wismuth- und Kupfergehalt etwas von einander ab. Nehme ich aber, und mit allem Rechte, seine Mittelzahlen wie die meinigen, bringe jedoch das Eisen als Kupferkies in Abzug, den ich an den Stücken von Daniel überall fand und nie ganz entfernen konnte, den Schneider auch selbst erwähnt (2,97 Proc. $\overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$) und vertheile den Schwefel wieder auf $\overset{\cdot}{\text{Cu}}$ und $\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$, so bleiben 5,51 Proc. Wismuth unverbunden und es erübrigen

		In 100 Theilen	$\overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ verlangt
Schwefel	17,65	19,32	19,32
Wismuth	45,89	50,24	50,27
Kupfer	27,80	30,44	30,41
	91,34	100,00	100,00.

Die Möglichkeit der Formel $\overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ räumt Schneider (l. c. S. 315) selbst ein, giebt aber einem Gemenge von Wittichenit und Wismuthglanz den Vorzug. Wie gesagt,

ich kann nicht aus eigener Anschauung urtheilen, halte aber nach Darlegung der Unterschiede von Wittichenit und Klaprothit und unter Berücksichtigung des von Schneider Mitgetheilten für wahrscheinlich, daß ein viertes, resp. fünftes Kupferwismuthmineral $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ besteht.

Die Existenz von $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$ muß vorläufig dahingestellt bleiben. Da der Klaprothit zur Austretung von Schwefelwismuth geneigt ist, — Sandberger beobachtete mehrfach Pseudomorphosen von Kupferkies nach Klaprothit — so könnte darin die Differenz der Analysen von Schneider und mir gelegen seyn, obgleich wir offenbar auch verschiedenartiges Material untersucht haben, wie ich früher hervorhob.

Hoffentlich wird man diesen interessanten Körpern nunmehr noch eifriger nachforschen, als bisher und dieselben bei reichlich angesammeltem Material auch leichter von einander zu unterscheiden im Stande seyn.

Ein schönes Analogon der Kinzighthaler Bismuthide bietet sich in den drei einander ebenfalls so ähnlichen und ebenfalls rhombischen, zusammen vorkommenden Arseniden des Binnenthales im Wallis ¹⁾ dar, welche ich, abgesehen von dem, in der Mischung noch nicht gehörig festgestellten, regulären Dufrenöysit neben einander zu stellen nicht versäumen will.

	Bismuthide		Arsenide
Kupferwismuthglanz	$\overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$	Arsenomelan	$\overset{\cdot}{\text{Pb}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$
Muthmaßliches Kupferwismuthherz von Daniel nach Schneider	$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}(?)$	Skleroklas	$\overset{\cdot}{\text{Pb}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$
Wittichenit	$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$		
Klaprothit	$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}^2$	Binnit	$\overset{\cdot}{\text{Pb}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}^2$.

Wie im Binnenthal die Arsenide kommen vielleicht auch zu Wittichen mehrere Bismuthide nebeneinander vor.

Ich gebe endlich noch eine Uebersicht der bis jetzt bekannten Sulfobismuthide wie folgt:

1) Vergl. hierüber meine Mittheilungen im VII. Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde S. 129.

Wismuthglanz (Bismutin)	$\overset{'''}{\text{Bi}}$	Rhombisch
Nickelwismuthglanz (Saynit), Sayn in Westphalen	$\overset{\cdot}{\text{R}} \left\{ \begin{array}{l} \overset{'''}{\text{Bi}} \\ \overset{'''}{\text{Ni}} \end{array} \right. (?)$	Regulär
Kupferwismuthglanz (Tannenit, Emplectit), Tannenbaum in Sach- sen, Copiapo in Chili ¹⁾	$\overset{\cdot}{\text{Cu}} \overset{'''}{\text{Bi}}$	Rhombisch
Kupferwismuthertz von Daniel bei Wittichen in Baden von Schneider untersucht, muth- maßlich	$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^2 \overset{'''}{\text{Bi}} (?)$	Rhombisch (?)
Kupferwismuthertz (Wittichenit) Neuglück, Wittichen in Baden	$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{'''}{\text{Bi}}$	Rhombisch
Klaprothit, Daniel, Wittichen in Baden	$\overset{\cdot}{\text{Cu}}^3 \overset{'''}{\text{Bi}}^2$	Rhombisch
Arsenkupferwismuthertz, Neu- glück, Wittichen in Baden	(?)	Rhombisch
Nadelerz (Patrinit, Belonit), Be- resow in Sibirien	$\overset{\cdot}{\text{Pb}}^2 \left\{ \begin{array}{l} \overset{'''}{\text{Bi}} \\ \overset{\cdot}{\text{Cu}} \end{array} \right.$	Rhombisch
Chiviatit, Chiviat in Peru	$\overset{\cdot}{\text{Pb}}^2 \overset{'''}{\text{Bi}}^3$	Rhombisch (?)
Kobellit, Hvena in Schweden	$2 \overset{\cdot}{\text{Pb}}^3 \overset{'''}{\text{Sb}} + 3 \overset{\cdot}{\text{Pb}}^3 \overset{'''}{\text{Bi}}$	Rhombisch (?)

1) Das auf den Gruben von Cerro Blanco bei Copiapo in Chili mit Kupferkies vorkommende Erz enthält nach Domeyko (*Ann. d. mines* 6. ser. V. 453):

Schwefel	22,4
Wismuth	52,7
Kupfer	20,6
Eisen	4,1
	99,8.

Zieht man die 4,1 Fe als Kupferkies ab und bringt auf 100, so erhält man:

	Copiapo	Tannenbaum	$\overset{\cdot}{\text{Cu}} \overset{'''}{\text{Bi}}$ verlangt:
Schwefel	20,49	18,83	19,11
Wismuth	61,00	62,16	62,09
Kupfer	18,51	18,72	18,80
	100,00	99,71	100,00.

Das zu Schapbach in Baden vorgekommene sogenannte Wismuthsilbererz ist nach Sandberger ¹⁾ ein Gemenge von hochsilberhaltigem Bleiglanz und Wismuthglanz.

Schlussbetrachtung.

Uebersieht man die Erzvorkommnisse der barytischen Gangbildungen der Umgebung von Wittichen, so ist man überrascht, überall wieder auf dieselben Metalle zu stoßen, wenn auch in verschiedenen quantitativen Verhältnissen. Es erübrigt mir daher noch nach Darlegung der Détailuntersuchungen die Hauptbildungen und deren Beziehungen zu einander kurz zusammenzufassen.

1. Auf den Baryt zurückgehend, so erklärt sich dessen Entstehung wohl am einfachsten dadurch, daß die in dem frischen Granit nachweislich enthaltenen schwefelsauren Salze mit dem Barytcarbonat, welches der zersetzte Feldspath lieferte, schwefelsauren Baryt abgaben, der nicht weiter geführt werden konnte, vielmehr auf den Spalten zurückblieb und in erster Linie die Matrix der sich niederschlagenden Metallverbindungen wurde. Daß eine Bildung des Baryts aus Schwefelbaryum nicht stattgefunden hat, schließt Sandberger aus zwei Thatfachen; einmal nämlich sind die Bildungen von auf Quarz aufgewachsenem Silber älter als die barytische Gangauffüllung, tragen aber nirgends Anzeichen hepatischer Einwirkung, andererseits enthält der rothe Baryt nirgends Eisenkies, wohl aber Eisenoxyd und Eisenglimmer.

2. Wenn Lösungen metallischer Salze auf Spalten circuliren, so werden sich die einzelnen Verbindungen daraus allerdings den Umständen gemäß mehr oder weniger isolirt absetzen, doch aber auch gemeinsame Anhaltspunkte darbieten. So sind hier Bleiglanz, Kupferkies und Eisenoxyd vorzugsweise ausgebildet, wenn die Gänge im quarzreichen Gneise auftreten, dessen Kieselsäure den Baryt theilweise verdrängte und gleichzeitig den Blei- und Kupferniederschlag beförderte, aus dessen eisenreichem Glimmer aber

1) Geologische Beschreibung der Renchbäder S. 43.

Eisenoxyd ausgelaugt wurde und zum Absatz gelangte. Kobaltfahlerz und Speiskobalt gehören mit wenigen Ausnahmen dem Terrain des Granits an. Aber wie die Gänge mit Kobaltfahlerz, welche sich gewöhnlich im frischeren Granit finden, beim Uebertritt in den zersetzten Granit mehrfach Speiskobalt und Silber führend werden, so sind sie auch von den Kupfer- und Bleigängen nicht scharf zu trennen. Wismuth ist sehr allgemein verbreitet, als Kupferwismutherz, Klaprothit, gediegen Wismuth, ferner nicht nur im Kobaltfahlerz, sondern auch im Speiskobalt und Kupfernickel vorhanden. Das Kobaltfahlerz enthält neben Kobalt noch Nickel. Auch der Bleiglanz führt nicht nur Silber, Kupfer und Eisen, sondern auch Wismuth, Kobalt und Nickel.

3. Von den metallischen Bestandtheilen der Erze sind nur einige in benachbarten Gesteinen, nicht im unmittelbaren Nebengestein nachgewiesen worden. Abgesehen von Magnetkies, Eisen- und Kupferkies ist am bemerkenswerthesten die Auffindung des Arsens in den Hornblendeschiefern durch Sandberger. Auch sind einzelne Gneisbänke des Reviers ebenfalls mit Erzen imprägnirt.

4. Der Gehalt an Arsen, Kobalt und Nickel auf allen Gängen — welche drei sich am gewöhnlichsten als Speiskobalt oder dessen Analoga concentriren — deutet auf eine gemeinsame Quelle der Erze, welche lokalen Verhältnissen gemäß eine verschiedene Ausbildung erhalten haben.

Kobalt und Nickel finden sich auf allen Gängen der Ostseite des Kniebisstockes im Kobaltfahlerz und im Bleiglanz. Sie sind auf den Gängen von Wittichen nur in concentrirterer Form vorhanden und wahrscheinlich neben Arsen durch alkalische Flüssigkeiten aus dem Kobaltfahlerz ¹⁾

1) Die Bildung von Speiskobalt ist übrigens jedenfalls nur unbedeutend jünger wie die des Fahlerzes, beide entfallen auf dieselbe Zeitperiode. Nach Andeutungen in Breithaupt's Paragenesis liegt auf den Kobaltgängen zu Sahlfeld in Thüringen Kobaltfahlerz als ältestes Glied zuunterst, dann folgt eine Schicht Baryt und weiter Kupfernickel und Speiskobalt. In diesem Falle sind aber beide Bildungen durch einen größeren Zeitabschnitt von einander getrennt.

ausgelaugt worden. Der Gehalt des Bleiglanzes an Kobalt und Nickel ist bis jetzt nur sehr gering befunden worden.

5. Das Nickel der Gänge von Wittichen wurde früher gar nicht beachtet. Um solches, wie auch Wismuth zu gewinnen, dürften mehrere der verlassenen Gruben eines erneuten Betriebes werth erscheinen, ganz besonders die Gruben Daniel und Neuglück, auf welchen ein Hinabsetzen der Erze in große Tiefe bekannt ist (auf Neuglück bis 120 Lachter).

6. Endlich resumire ich in Bezug auf die Reihenfolge der Gangmineralien die Ansichten Sandbergers. Auf mehreren, aber nicht auf allen Gängen sind drei Formationen entwickelt:

a. Die älteste besteht aus gediegen Silber, welches von Silberglanz, Polybasit, Quarz und Eisenspath begleitet wird. Sie entspricht annähernd der edlen Quarzformation Sachsens.

b. Die zweite, nur im pinitoïdreichen Granit als typische Kobaltnickelformation entwickelt, führt Kobaltfahlerz, nickelhaltigen Speiskobalt, Bleiglanz, Kupferkies, Kupferwismutherz, Klaprothit, gediegen Wismuth, welche alle im Baryt eingewachsen sind. Sie ist ganz übereinstimmend mit der barytischen und quarzigen Kobalt-Nickelformation des sächsischen Erzgebirges.

c. Die dritte Gangformation besteht aus Kalkspath, Braunspath, Eisenspath, wenig Kupferkies und lichtem Rothgülden und entspricht der Formation der edlen Geschicke des Erzgebirges in Sachsen.

Nur auf einzelnen Gängen (Sophie, Daniel, St. Anton, St. Joseph und Dreikönigstern in der Reinerzau) ist die erste oder dritte Formation neben der zweiten abgelagert, daher die bedeutenden Schwankungen im Silberreichthum der Wittichener Gänge. Die barytische Gangformation ist für Wittichen die typische und bei weitem vorwiegend zur Ausbildung gelangt.

Frankfurt a. M., Februar 1868.