

Der Ullmannit (Nickelantimonkies) von Waldenstein in Kärnten.

A. Mineralogischer Theil.

Von **Johann Rumpf**,

Adjuncten am steiermärkischen Landesmuseum in Graz.

B. Chemischer Theil.

Von **Franz Ullik**,

Supplirender Professor in Olmütz.

(Mit 1 Holzschnitt.)

A.

Die Bergbaue des oberen Lavantthales und seiner Seitenthäler haben für den Mineralogen schon vielerlei interessante Ausbeute geliefert, obgleich erst das Wenigste davon, so wie der Wölchit aus der Wölch, zum Gegenstand einer wissenschaftlichen Arbeit gemacht wurde.

Über solche, nach wiederholt unternommenen Excursionen in den Erzlagerstätten des nordöstlichsten Kärnten gemachte Ausbeuten, sehe ich mich veranlaßt einige Berichte abzugeben, und eröffne diesen Cyclus mit dem Ullmannit von Waldenstein.

Der Bergort Waldenstein liegt am nördlichen Abhange des Teissenegger Gneiß- und Glimmerschieferzuges, eines westlichen Ausläufers der Packalpe. In den krystallinischen Schiefen sind Kalk-einlagerungen keine Seltenheit, und mit denselben kommen im vorerwähnten Ausläufer auch ergiebige Lager von Weiß- und Braunerzen (d. s. minder oder mehr zersetzte Spatheisensteine) vor, ja Waldenstein besitzt zudem noch einen bauwürdigen Eisenglimmerstock.

Das an Schwefelkiesen reiche stockförmige Eisenglimmerlager hat eine Mächtigkeit von 1 bis 8 Klafter, und im Streichen eine Ausdehnung von circa 100 Klafter, sein Streichen selbst ist im Mittel nach Stunde 8, das Fallen 50—60 Grade nördlich. Dessen Hangendgestein ist Glimmerschiefer, welcher an den Contactflächen beträchtlich Eisenglimmer aufnimmt und dabei den Quarz häufig in Krystallen abscheidet. Im Stocke selbst treten Kalk- und Weißerzmittel von 1—6 Fuß Mächtigkeit auf; sein Liegendes bildet ein mit krystallinischen Kalken untermischtes Weißerzlager, welches bei dem gleichen Streichen und Verfläben eine variable Mächtigkeit von 1—9 Fuß besitzt. Beide Erzgattungen werden durch den Pulverturmstollen abgebaut.

Ungefähr 1000 Klafter westwärts ist auf demselben Gebirgsabhänge im Weißerzlager, das im Liegenden allmählig in Kalk übergeht, durch die Koch- und Eduardstellen aufgeschlossen. Dieses Lager besitzt ein Streichen zwischen Stunde 6—8, fällt unter 50—60 Grade nach Norden, aber theilweise auch nach Süden ein, und hat eine ab- und zunehmende Mächtigkeit zwischen 2 Zoll bis zu 3 Klafter.

Auch in dem zwischenliegenden Gebirgstheile sind schon untergeordnete Erzlager aufgefunden worden, und für ihre Ermittlung bieten Gangklüfte, welche zwischen Stunde 9—12 streichen und Zwölferklüfte genannt werden, wesentliche Anhaltspunkte.

Es sind nun zwei Jahre verflossen, als man eine solche, beiläufig in der Mitte beider vorerwähnter Baue liegende, den Glimmerschiefer theilweise durchsetzende, theilweise aber auch eingelagerte Kluft mittelst des Kalcherschurfes zu verfolgen begann. Diese Gangkluft, anfangs Eisenglimmer und im Verlaufe Braun- und Weißerze untermischt mit krystallinischen körnigem Kalke führend, streicht nach Stunde 9—10, ihr Verfläben ist nordöstlich, und so weit der Aufschluß zeigt meist ziemlich steil bis nahezu stehend. Der das Hangend- und Liegendgestein bildende Glimmerschiefer hat ein Hauptstreichen zwischen Stunde 6—7 und wird, förmlich Gneisscharakter annehmend, vom Gange häufig geschleppt, erscheint in der Nähe desselben stark zersetzt und nicht selten rohwändig. Von den Ausfüllungsmassen, der zwischen einigen Zollen bis zu 7 Fuß weiten Kluft verliert sich in der ferneren Verfolgung derselben der Eisenglimmer allmählig, nachdem er vor seinem gänzlichen Aufhören

gegen das Hangendbestege zu sich als eine 1—5 Zoll starke Schnur hinzieht. Hingegen vertheilt sich der Kalk und das Weißerz so, daß ersterer in drusenreichen Linsen und Mugeln zwischem letzterem sich einlagert, zudem gewinnt das Bestege stellenweise ein solches Vorwalten, daß die zum Theil noch von Eisenspath begleiteten Kalkmugeln isolirt in demselben eingebettet liegen.

Das Bestege bildet ein hellgrauer bis blauer mehr schuppig oder sandig werdeuder Letten, welcher sich deutlich als Zersetzungsproduct des umgebenden Glimmerschiefers manifestirt und sehr kalkreich ist. Ocherige Körner, die sporadisch in dieser verschiedenen festen Lettenmasse sitzen und sie stellenweise auch bräunlich färben, ergeben sich nach den wenigen mit vorkommenden noch völlig unveränderten Pyritkryställchen als Umwandlungsproducte derselben.

In der Mitte des Jahres 1868 wurden im Kalcherschurfe circa 45 Klafter vom Mundloche einwärts, bei etwa 12 Klafter Saigertiefe und nahe 4 Fuß Kluftweite, an einer Stelle wo das Bestege ausnehmend vorwaltete und auch das Nebengestein stark zersetzt war, vereinzelte Kalkwurzeln mit Durchmessern bis zu $\frac{1}{2}$ Fuß angefahren, die zerschlagen ein momentan an Bleiglanz erinnerndes Mineral eingewachsen enthielten, das sich aber nach den damit ausgeführten Untersuchungen als Nickelantimonkies erwiesen hat. Das Vorkommen hielt nur eine sehr kurze Strecke an und ist seither im fortgesetzten Baue so wie am ersteren Punkte trotz mehrfacher Nachforschungen nicht wieder gefunden worden.

Seine Erhaltung für diesen wissenschaftlichen Nachweis verdanke ich dem regen Interesse, das Herr Bergverwalter T. Guzman in Waldenstein für mineralogische Forschungen besitzt, auf seine so wie auch theilweise des Herrn Bergschaffers V. Hochreiters freundlichen Mittheilungen basirt sich die kurze Localbeschreibung und die nachfolgende Skizze der Ullmannitfundstelle.

Die bisher bekannten Fundorte ¹⁾ dieses Minerals sind Gruben im Westerwalde am Harze und in Thüringen. Sämmtliche sind auf

¹⁾ J. C. Ullmann „System. tabell. Übersicht d. min. einf. Fossilien“. Cassel. 1814.

J. F. John, Journal f. Chem. u. Phys. von J. Schweigger, XII. Bd. 1814.

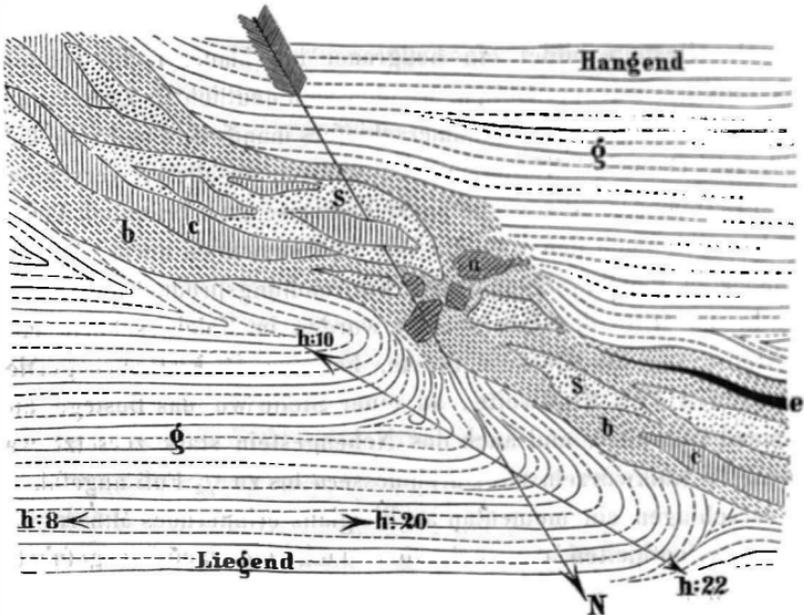
H. Rose, Poggend. Annal., 91. Bd. 1829.

M. H. Klaproth, Beiträge z. chem. Kenntn. d. Mineralkörper 5. Bd. 1810.

C. Rammelsberg, Poggend. Annl., 140. Bd. 1845.

Gänge gebaut, welche mit wenigen Unterschieden entweder Spath-eisenstein- oder Bleiglanzgänge sind. Neben dem Vorwalten des einen

Horizontalschnitt durch die mit dem Kalcherschurfe ausgerichtete Eisenspath führende Gangkluft.



g, Glimmerschiefer. — *s*, Weißerz, mitunter in Braunerz übergehend. — *c*, Drusenreicher, krystallinisch, grobkörniger Kalk. — *b*, Bestege. — *u*, Ullmannthältige Kalkmugeln. — *e*, Eisenglimmer.

oder des anderen Erzes enthalten sie noch Eisen- und Kupferkiese, Malachit, Speiskobalt, Blende, Nickelglanz¹⁾, Fahlerz, Antimonglanz, Rothkupfererz, gediegen Kupfer, Lepidokrokit, Flußspath, Kalk, Quarz und den Ullmannit gewöhnlich in großblättrigen Eisenspath eingewachsen. Zumeist haben auch diese Gänge ein Streichen zwischen Stunde 7—10 und sämtliche sind stark aufgerichtet.

Gewöhnlich findet sich der Ullmannit in den Gängen rein von fremden Beimengungen, nur in der Grube Landeskronen und der grünen Hoffnung im Westerwalde ist derselbe stark mit Bleiglanz verwachsen. Seine Zersetzungsproducte scheinen local seltener

¹⁾ J. C. L. Zinken, Poggend. Annal., 89. Bd. 1828, bezüglich Rammelsberg Pogg. Annal., 140. Bd.

zu sein, denn nur aus der Grube Jungfrau und den Baudenberger Gängen im Westerwalde berichtet Ullmann von einer strohgelben stellenweise ins Zeisiggrüne sich verlaufenden zum Theil durch Eisenocher bräunlich gefärbten hie und da grobschieferigen erhärteten ocherartigen Masse, welche den Ullmannit umgibt und eine spargel-, olivengrüne oder blaulichgraue glasartige Substanz eingesprengt enthielt, die durch Übergänge mit der ocherartigen Masse in Verbindung steht.

Von anderen Zusetzungserscheinungen des in der Farbe zwischen silberweiß, zinnweiß bis blaugrau, auch zum stahlgrau bis eisenschwarz sich hinneigenden, stark his wenig glänzenden und an den Bruchflächen häufig matten Ullmannit's sind nicht selten an demselben dunkle und bunte Anlauffarben beobachtet worden. Aus den übrigen in sämtlichen Lehrbüchern der Mineralogie mehr oder minder vollständig beschriebenen Eigenschaften möchte ich kurz folgende hervorheben:

Man kennt den Ullmannit in deutlichen Krystallen $O, O, \infty O \infty, \infty O$, in Combinationen daraus, worin O , oder (?) $\infty O \infty$ vorwaltet. Selbst $O. \frac{\infty O 2}{2}$ ¹⁾ ist schon beobachtet worden, wodurch der Com-

binationencharakter hemiedrisch wird. Ferners kommt er in körnig blättrigen Aggregaten bis nahezu dicht vor. Seine Spaltbarkeit ist eine vollkommene in den Flächen des Hexaeders, und der Bruch klein-körnig flachmuschlig bis uneben. Der Strich ist graulichschwarz, die Härte liegt zwischen 5·0—5·5, das spezifische Gewicht geht in seinen weitesten Grenzen von 5·6—6·833.

In Bezug seines Vorkommens ist zu bemerken, daß er gewöhnlich in mehr oder minder zersetzten zum Theile kalkreichen blättrigen Eisenspath nesterweise eingewachsen oder auch nur eingesprengt getroffen wird. In der Grube aufgeklärtes Glück im Westerwalde soll er bis zu 1 Fuß mächtig gefunden worden sein. Niemals scheint man denselben bisher aber im reinen Kalk angefahren zu haben. Von den Zersetzungsproducten des Ullmannits führt Hausmann Antimonocher und Nickelblüte an, welche jenes Erz zuweilen begleiten.

¹⁾ M. Hörnes, Übersichtl. Darstell. d. Mohs'schen Mineralsystemes, Wien 1847.

In Waldenstein ist der Ullmannit, abgesehen von einer in der Folge näher zu beschreibenden Metamorphose, bisher nur in deutlich krystallinisch blättrigen und selten rein körnigen Aggregaten von Erbsen- bis stark Nußgröße, eingewachsen im krystallinisch grobkörnigen Kalke, welcher die vorhererwähnten Mugeln bildet, gefunden worden. Diese Ullmannit-Aggregate liegen theils einzeln, theils mehrfach zusammenhängend aber regellos in der Kalkmasse zerstreut. Gewöhnlich ist der sie umgebende Kalk bis auf kürzere oder längere Distanzen in verschiedenen Nüancen gelb gefärbt. Eine weiße bis grünlichweiße, mehr oder weniger erdig aussehende und doch noch ziemlich feste dünne Kruste, welche stellenweise auch zu größerer Dicke anwächst und den metallischen Körper einschließt, erweist sich nach der darin mitunter noch erhalten gebliebenen blättrigen Textur des Ullmannits und nach den weiters zu erwähnenden Kriterien als ein Zersetzungsproduct desselben.

Ferner sind im blättrigen Ullmannit theils dünne Spalten nach der Richtung der Theilbarkeit, oder in die Quere, theils nach den Richtungen der unter einander verwachsenen Blättern, zarte Adern zu beobachten, die mit einer oft nahezu apfelgrünen compacten Substanz erfüllt sind. Fehlt dieselbe, was besonders in ausnehmend engen Spalten der Fall ist, so zeigen die Flächen dann gewöhnlich zahlreiche matte schwarze Unterbrechungen, die sich mit abnehmender Intensität durch ferneres Spalten oft tief ins metallische Innere verfolgen lassen.

Diese vorgegangenen Veränderungen ermöglichen nur mehr aus dem Kerne gänzlich schadloze Theilungsstücke zu gewinnen, deren Flächen reinen Metallglanz und eine Farbe zwischen zinnweiß und stahlgrau besitzen. Im Vergleiche mit dem nicht zu ferne stehenden Grau des Bleiglanzes zeigt sich am Ullmannit ein Stich ins Röthliche, während das Bleiglanzgrau dem entgegen einen Stich ins Blaue besitzt.

Die graulichschwarzen Färbungen des Minerals hängen bereits mit der vorerwähnten cavernösen Zersetzung zusammen; Anlauf-farben, die aber sehr intensiv sind, konnte ich nur an wenigen kleinen Stellen beobachten. Der Strich, respective das Pulver ist matt schwärzlichgrau, die Härte wurde an vorzüglichen Theilungsflächen = 5 bestimmt. Der Bruch ist feinkörnig, flachmuschlig bis

uneben, und weit weniger glänzend als die Theilungsflächen, bis matt. In Bezug des specifischen Gewichtes ließen sich nach der Natur der Substanz beträchtliche Differenzen constatiren. Zwischen den glanzlosen Stücken, die fast alle Theilbarkeit eingebüßt haben, und den vollkommenen, stark metallglänzende Flächen besitzenden Theilungswürfeln variirt das specifische Gewicht zwischen: 5·4670 — 6·6546. Zur Bestimmung dieser so wie der folgenden Zwischenglieder wurden aus dem keineswegs zu reichhaltig zur Verfügung stehenden Materiale durchschnittlich Quantitäten im Gewichte von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Gramm sorgfältig sortirt und daraus, nach mindest viermal wiederholten Wägungen jeder Partie, folgende neun specifische Gewichtsabstufungen bei einer Durchschnittstemperatur von 16°R. ermittelt:

| | | |
|-------------|------------|--------------|
| I. 5·4670 | IV. 6·2540 | VII. 6·5313 |
| II. 5·7310 | V. 6·4116 | VIII. 6·5555 |
| III. 6·0801 | VI. 6·4662 | IX. 6·6546. |

Es liegt außer allen Zweifel, daß auch die Übergänge zwischen diesen einzelnen Numern in der Natur vorhanden sind, während in Bezug der Grenzglieder Nr. IX wohl nahezu als die oberste Potenz der Reinheit, Nr. I aber fast als der letzte Repräsentant des metallischen festen Fossils anzusehen ist, von dem abwärts dann die Zersetzungsproducte in die Reihe treten.

Während es im Kalcherschurfe bisher nicht gelang einen frischen Ullmannitkrystall aufzufinden, so besitze ich daraus doch die Metamorphose eines solchen. Der 19—20 Mm. große Krystall zeigt bei vorwaltender Entwicklung der Würfelflächen die Combination: $\infty 0 \infty . 0 . \infty 0$, und besteht aus einer weißen mitunter feinzelligen, noch etwas parallel den Würfelflächen blättrige Textur zeigenden, erdig aussehenden Substanz, die vielfach durchzogen wird von Adern und unzusammenhängenden Partien jener grünlich-weißen bis apfelgrünen Masse, welche aber durch Übergänge mit der ersteren im Zusammenhange steht. Zerstreut sitzen in dieser Zersetzung noch kleine Überreste vom blättrigen metallisch glänzenden und nahezu unzersetzten Ullmannit. Die Oberfläche des Krystalls ist, obgleich wesentlich schmutzig gelbgrün gefärbt und mit schwärzlich-grauen Flecken untermischt, sonst ganz übereinstimmend mit der Substanz im Innern und bildet einen, in den Würfel- und Dodeka-

ederflächen völlig glatten, in jenen des Octaeders aber mehr rauhen Abschluß dieser Metamorphose gegen das umhüllende Gestein ¹⁾).

Diese Metamorphose ist durch den günstigen Bruch einer zum Theil von Eisenspath umgebenen Kalkmugel aufgedeckt worden, und sitzt im Innersten des weißen krystallinisch grobkörnigen oft nahezu blättrigen Kalkes.

Bis auf 5—10 Mm. um den Krystall ist aber auch der Kalk wesentlich verändert. Das blättrige Gefüge ist verschwunden und an dessen Stelle tritt eine zellige gelb ocherartige Masse, die unter Erhellung der Farbe dann allmählig wieder in den ursprünglichen Kalk übergeht. Auch in diesem gelben Ocher sind sporadisch metamorphosirte Reste als Ersatz von einstmals vorhanden gewesenen Ullmannitfragmenten zu beobachten.

Deßgleichen zeigt der bei manchen Muggeln an der äußeren Begrenzung vorkommende blättrige kalkreiche Eisenspath Veränderungen. Seine Bildung im Kalke ist unzweifelhaft, er enthält auch noch kleine Kalkspathadern, und ohne seine blättrige Textur gänzlich verloren zu haben, geht er bei vorwiegend rothbrauner Färbung schon an vielen Stellen in Eisenoher über.

Während bei der Mugel, welche den metamorphosirten Krystall einschließt, weiterhin keine Spur von Ullmannit, oder von seinem Zersetzungsproducte zu beobachten ist, so kommen diese Körper in anderen Muggeln zahlreicher vor, und ihr typisches Auftreten läßt sich folgendermaßen charakterisiren. Die Hauptmasse bildet der beschriebene Kalk, welcher an von Ullmannit freien Stellen häufig eine stark krummblättrige Structur besitzt. Auf solchen Blättern erscheinen mitunter graue bis schwarzbraune Dendritenbildungen, deren Ursprung entschieden nicht den Zersetzungen des Ullmannits, wohl aber jenen im Bestege vorhandenen Pyriten zugeschrieben werden kann. In dieser Kalkmugel sitzen ganz eingeschlossen, oder seltener am Rande derselben, und dann auch vom kalkigen Eisenspath oder dem Bestege begrenzt, theils einzeln, theils unter einander verwachsen die Ullmannite gewöhnlich als knollige Körner von den angegebenen Dimensionen. Nur in wenigen Fällen zeigen

¹⁾ Die Rauigkeit der Flächen des Octaeders ist so gleichmäßig, daß im vorliegenden Falle an eine tetraedrische Hemiedrie, wie Prof. v. Zepharovich sie an den frischen Krystallen von Hüttenberg beobachtet hat, nicht wohl zu denken war.

diese zumeist deutlich blättrigen metallischen Einlagerungen auf der Mugelbruchfläche eine geradlinige Begrenzung, was auf noch vorhandene Krystallformen schließen ließe, sondern die zersetzenden und möglicherweise andere Einflüsse haben sowohl die isolirten, sicher einem Individuum angehörigen Massen, so wie die blättrigen Verwachsungen bis auf größere oder geringere Tiefen oder ganz ungewandelt, und auch ihre ursprünglichen Begrenzungsformen zerstört. Es ist aus den Ullmanniten entweder theilweise, und dann die Umhüllung bildend, oder als vollständiger Stellvertreter stets jene Masse entstanden, die den vorherbeschriebenen umgewandelten Krystall zusammensetzt.

Die chemische Untersuchung hat gezeigt, daß dieses weiße oft feinzellige Zersetzungsproduct antimonsaurer Kalk ist, und die grünlichweißen bis apfelgrünen Adern dieselbe Substanz sind, worin die Färbung von Nickeloxydul herrührt. Das specifische Gewicht dieses Zersetzungsproductes fand ich nach einer mit möglichst homogener Substanz vorgenommenen Wägung im Pyknometer bei $16^{\circ}\text{R.} = 2.88$.

Damit die Metamorphosen in ihrer ursprünglichen Begrenzungserne erhalten blieben, nachdem der Gang der Zersetzung im Wesentlichen doch von Außen nach Innen zu fortschritt, müssen besonders günstige Bedingungen vorhanden gewesen sein, wie wahrscheinlich eine stärkere Umhüllung der Kalkmugeln mit Eisenspath.

Wenn ich neben andern möglicherweise noch vorhanden gewesenen störenden Einflüssen auch den schwächeren oder stärkeren Druck hervorheben will, welcher auf die seiner Zeit entschieden in Verbindung gestandenen Kalkmugeln gewirkt haben mag, so wäre derselbe wohl damit nachzuweisen, daß die Kalkspathblätter in jener Mugel, welche den metamorphosirten Krystall einschließt, weit gleichförmiger gelagert sind und nahezu oder ganz ebene Theilungsflächen besitzen, während sie in anderen Mugeln unter sonst gleichen Verhältnissen beträchtlich gekrümmt sind. Andere, wengleich nur von wenig oder keinen Eisenspath umgebene Mugeln bestätigen diese Deutung weiters, indem die darin sitzenden ganz oder nur theilweise zersetzten Ullmannit-Individuen wieder deutlicher linear gegen den umgebenden Kalk abgegrenzt sind, welch' letzterer aber auch mehr geradblättrig blieb, was annehmen läßt, daß auf diese während

oder nach der Umwandlung kein einseitig wirkender Druck ausgeübt wurde.

Nur in wenigen Fällen ist es gelungen 3—5 Mm. zur Seitmessende Würfel von tadelloser Reinheit aus größeren Ullmannitmassen herauszuspalten, denn bei sehr reinen Exemplaren sind häufig noch Sprünge, das heißt angedeutete Theilungsrichtungen von äußerster Zartheit zu entdecken. Auf solchen Theilungsflächen beobachtet man immer kleine dunkle Unterbrechungen im Metallganz; treten dieselben zahlreicher auf, so sieht die Fläche wie ungesessen aus, und in den Höhlungen beginnt sich die grüne Substanz zu bilden. Erreichen diese Spalten, oder dergleichen die Querrisse und Absonderungsklüfte größere Weiten, wie ich solche bis zu $1\frac{1}{2}$ Mm. beobachtete, so werden sie jedesmal von der gegen den Rand zu heller werdenden apfelgrünen Substanz erfüllt. Diese ist es auch, welche als dünne Kruste den Ullmannitkern umgibt, und ist die Zersetzung bereits tiefer eingedrungen, dann erscheint gegen die Peripherie zu der immer weißer werdende reine antimon-saure Kalk. Diesem anpassend verhält sich auch das umgebende Muttergestein, der kohlen-saure Kalk. Je mehr er von dem sich ausscheidenden und oxydirten Antimon aufgenommen hat, desto intensiver gelb ist er geworden und desto mehr hat er einen erdigen Charakter angenommen.

Damit schließe ich den Nachweis über das Vorkommen des Ullmannit's im Kalke der Erz-lagerstätte von Waldenstein. Nach diesem und dem Vorkommen von Korynit in der Olsa¹⁾, Chloantit in der Lölling²⁾ ist es bei den vielfachen Analogien in den Erzrevieren des nord-östl. Kärnten wahrscheinlich, daß auch noch in anderen Eisenspathlagerstätten dieser Gebiete Funde von nickelhaltigen Mineralien gemacht werden dürften*).

Hiezu habe ich noch zu bemerken, daß in jüngster Zeit im Weißerzlager des Kochstollens in Waldenstein, hinter einer Verdrückung des Lagers blättriger Bournonit eingesprengt und in

1) u. 2) V. R. v. Zepharovich, Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wissensch., LI. Bd.

2) Diese Schrift war bereits abgeschlossen, als uns die interessanten Beobachtungen bekannt wurden, die Herr Prof. v. Zepharovich (Anzeiger der k. Akademie der Wiss., 2. December) an frischen Krystallen aus dem Hangend-Glimmerschiefer von Hüttenberg anstellte und das Ergebnis der Analyse, die er von Herrn Dr. W. Gintl ausführen ließ. Die oben ausgesprochene Erwartung ist somit überraschend schnell in Erfüllung gegangen. (K. F. Peters.)

Drusenräumen kleine frische Krystalle davon gefunden wurden. Sie sind theils einfach, theils Zwillingbildung, übereinstimmend mit dem Kapniker Vorkommen.

B.

I. Das ursprüngliche Mineral.

Um die Ursache der bedeutenden Differenzen der specifischen Gewichte des Minerals, die sich übrigens bei den leichtesten Stücken schon durch die Beobachtung mit freiem Auge als beginnende Zersetzung zu erkennen gab, mit Sicherheit zu erfahren, wurden drei Partien analysirt und zwar *A* vom spec. Gewicht II und III zusammen genommen, *B* von V und VI, *C* von VII und VIII. Die Ziffern beziehen sich auf jene spec. Gewichte, welche im vorhergehenden Theile mit denselben bezeichnet worden sind.

Bezüglich der Analyse will ich bemerken, daß die Aufschließung durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure erfolgte, nach dem Abdampfen der Rückstand in Salzsäure gelöst, dann nach Zusatz von Weinsäure und Verdünnen, das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefüllt wurde. Vom Blei wurde es durch Schwefelkalium getrennt. Die Lösung des Sulfosalzes wurde nach der Methode von Bunsen behandelt, um etwa vorhandenes Arsen bestimmen zu können, das aber gänzlich fehlte. Das Antimon wurde als SbO_3 gewogen.

Der Schwefel wurde in besonderen Portionen nach der gewöhnlichen Methode bestimmt.

Es wurden gefunden:

In *A*:

| | a | b | Mittel |
|--------------------|-------|-------|-------------|
| Schwefel | 14·93 | 14·53 | 14·73 |
| Antimon | 44·32 | 44·00 | 44·16 |
| Nickel | 18·63 | 18·04 | 18·33 |
| Blei | — | 13·68 | 13·68 |
| Kupfer | — | 4·35 | 4·35 |
| Kalk | — | 1·17 | 1·17 |
| | | | <hr/> 96·42 |

In *B*:

| | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Schwefel | 14·58 | | 14·58 |
| Antimon | 55·59 | 55·86 | 55·72 |
| Nickel | 26·74 | 27·12 | 26·98 |
| Blei | 0·74 | | 0·74 |
| Kalk | 0·55 | | 0·55 |
| | | | 98·57 |

In *C*:

| | |
|--------------------|---------|
| Schwefel | 14·81 |
| Antimon | 56·01 |
| Nickel | 28·85 |
| Blei | 0·61 |
| | <hr/> |
| | 100·28. |

Nebst den angeführten Bestandtheilen sind noch Spuren von Kobalt zu erwähnen, welche in allen dreien das Nickel begleiten.

Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, enthalten alle diese Ullmannite Blei, das jedenfalls als Bleiglanz darin vorkommt und in *A* in erheblicher Menge auftritt. *C* ist der reinste, und entspricht dessen Zusammensetzung ziemlich gut der von H. Rose für den Nickelantimonkies aufgestellten Formel Ni_2S_2Sb .

Die Analysen von *A* und *B* zeigen einen bedeutenden Verlust, der nicht in Fehlern bei der Analyse begründet sein kann, da *C* denselben nicht aufweist, und *A* und *B* mit der größtmöglichen Sorgfalt analysirt wurden, wie *C*. Es deutet vielmehr dieser Umstand darauf, daß der Abgang aus Wasser und Sauerstoff besteht, indem bereits theilweise eine Umwandlung durch Oxydation begonnen hat. Noch mehr spricht für diese Annahme die Anwesenheit von Kalk, da, wie ich später zeigen werde, derselbe bei der Metamorphose eine wichtige Rolle spielt, und das entstandene Product ein Kalksalz ist. Eine weitere Bekräftigung liegt in der Thatsache, daß bei *B* und *A* mit der Abnahme des spec. Gewichtes der Verlust der Analyse sowohl, als auch die Menge des Kalkes wächst, somit eine weitere fortgeschrittene Zersetzung sich kundgibt.

Da nun die so entstandenen Oxyde und der Kalk specifisch bedeutend leichter sind als die Partikel des Mineralen an deren Stelle sie traten, so liegt in der bereits begonnenen Umwandlung die

Erklärung für das geringere specifische Gewicht der betreffenden Stücke.

II. Das Umwandlungsproduct.

Die Substanz, aus welcher der im mineralogischen Theile beschriebene metamorphosirte Krystall, welcher die Combinationsgestalten des Ullmannit zeigt, besteht, und die auch sonst oft auftritt im Zusammenhange mit dem ursprünglichen Minerale, konnte man dem Ansehen nach für Antimonocher halten. Die bisher in der Natur gefundenen Zersetzungsproducte von Antimonmineralien sind auch größtentheils Antimonocher, die Verbindung SbO_4 mit oder ohne Wasser. Schon das Verhalten des Waldensteiner Productes gegen Säuren deutet darauf hin, daß es nicht Antimonocher ist. Während letzterer, der in der Natur sich findende, als auch die künstlich dargestellte Verbindung SbO_4 in Säuren gar nicht, oder sehr schwer löslich sind, wird das Waldensteiner Product von concentrirter Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht gelöst. Die Lösung verhält sich ganz so, wie eine solche der Antimonsäure oder eines Antimonsäuresalzes; denn mit sehr viel Wasser auf einmal versetzt trübt sie sich nicht, und erst bei längerem Stehen scheiden sich weiße Flocken ab. Setzt man aber das Wasser nach und nach zur sauren Lösung, so tritt bald eine starke Trübung ein. Die vorgenommene Prüfung auf Antimonoxyd und Antimonsäure mittelst der empfindlichen Reagentien salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak und Jodkalium ergab kein Antimonoxyd, dagegen das Vorhandensein von Antimonsäure, indem mit Jodkalium eine starke Reaction erhalten wurde. Bei den weiteren qualitativen Untersuchungen zeigte sich, daß als ein Hauptbestandtheil auch Kalk in der Substanz enthalten ist. Die quantitative Analyse bestätigte die Anwesenheit der Antimonsäure und zeigte, daß die Substanz ein Kalksalz der Antimonsäure ist.

Über die bei der Analyse befolgte Methode sei Nachstehendes bemerkt:

Da ich fand, daß das Mineral bei 100° keine weitere Veränderung erleidet als einen kleinen Wasserverlust, so wurde es vor der Analyse bei jener Temperatur getrocknet. Weil mit Material gespart werden mußte und die verschiedenen Bestimmungen nicht auf viele

Portionen vertheilt werden konnten, verfuhr ich auf folgende Weise: Die bei 100° getrocknete Substanz wurde rasch in ein sehr dünnes Glasschiffchen ausgewogen, dieses in eine Kugelhöhre gebracht, durch Erhitzen im trockenen Luftstrom das chemisch gebundene Wasser ausgetrieben, in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen und so gewogen. Alsbald nach der Wasserbestimmung wurde durch die Kugelhöhre ein Strom trockenen Wasserstoffs geleitet und durch gelindes Erhitzen die Reduction vorgenommen; das gebildete Wasser wurde wie früher aufgefangen und gewogen und hieraus der Sauerstoff berechnet. Da nun hiebei das im Minerale enthaltene Nickeloxydul und Eisenoxydul auch reducirt werden, wurde der ihnen entsprechende Sauerstoff aus den durch die Analyse gefundenen Mengen jener Oxyde berechnet und vom direct bestimmten Sauerstoff abgezogen. Die Differenz gab den an Antimon gebundenen Sauerstoff. Nach der Sauerstoffbestimmung wurde das Glasschiffchen mit der reducirten Substanz ohne Verlust aus der Kugelhöhre gezogen, sammt Inhalt in ein Kölbchen geworfen, und die Oxydation mit rauchender Salpetersäure vorgenommen. Die übrigen Bestandtheile wurden dann nach bekannten Methoden bestimmt. Nur bei der Analyse α war das Verfahren ein abweichendes, indem die Substanz durch Schmelzen mit Schwefel und kohlen-saurem Natron abgeschlossen, und dann nach bekannten Methoden die einzelnen Bestimmungen vorgenommen wurden. Da in dem Umwandlungsproduct hie und da sehr kleine Partikelchen des ursprünglichen Minerals erkennbar sind, wurde auch eine Bestimmung des Schwefels gemacht, was in besonderen Portionen geschah. Damit die Bestimmung so kleiner Mengen Schwefel, welche neben so viel Antimon eine mißliche Sache ist, nur einigermaßen verläßlich wird, schlug ich folgenden Weg ein: Die gewogene Substanz wurde im anfangs bedeckten Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt, dann zur staubigen Trockene gebracht, mit Salmiak gemengt und gelinde längere Zeit erhitzt. Nach diesem Verfahren wird nach H. Rose alles Antimon der Antimonsäure als Chlorid verflüchtigt. Das Erhitzen mit Salmiak wurde mehremale wiederholt. Der Rückstand wurde nun in angesäuertem Wasser gelöst und dann die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Im Nachstehenden sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

a und *b* von I sind von derselben gleichförmig gemengten Substanz genommen, II von einer anderen Stelle des umgewandelten Krystalles.

I.

Direct bestimmter Sauerstoff = 16·60, Schwefel = 0·39

| | <i>a</i> | <i>b</i> | Mittel |
|------------------------------------|----------|----------|-------------|
| Kalk | 13·27 | 13·05 | 13·16 |
| Magnesia | 0·21 | 0·19 | 0·20 |
| Nickeloxydul | 3·45 | 3·36 | 3·40 |
| Eisenoxydul | 1·89 | 1·81 | 1·85 |
| Antimon | 49·55 | 49·30 | 49·42 |
| An Ant. gebr. Sauerstoff | — | 15·47 | 15·47 |
| Wasser | — | 10·98 | 10·98 |
| Blei | — | 1·43 | 1·43 |
| Schwefel | — | 0·39 | 0·39 |
| Gangart | 3·31 | 3·60 | 3·45 |
| | | | <hr/> 99·75 |

Blei, Schwefel und Gangart als unwesentlich abgezogen und dann auf 100 berechnet, ergibt sich, nebst den Sauerstoffgehalten der Basen, Säure, und des Wassers, und deren Verhältniß:

| | Sauerstoffgehalt | Verhältniß d. Sauerst. | |
|------------------------|------------------|------------------------|---------------------|
| Kalk | 13·93 | 3·98 | } 5·26 1 von 3 |
| Magnesia | 0·21 | 0·08 | |
| Nickeloxydul | 3·60 | 0·77 | |
| Eisenoxydul | 1·95 | 0·43 | |
| Antimon | 52·31 | | |
| An Ant. geb. | | | |
| Sauerstoff | 16·37 | 16·37 | 3·11 9·33 |
| Wasser | 11·62 | 10·33 | 1·96 5·88 |

II.

Direct bestimmter Sauerstoff = 16·63 Schwefel = 0·56

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Kalk | 12·82 |
| Magnesia | 0·20 |
| Nickeloxydul | 3·10 |
| Eisenoxydul | 2·97 |
| Antimon | 49·71 |
| An Ant. geb. Sauerstoff | 15·31 |
| Wasser | 10·67 |
| Blei | 0·81 |
| Schwefel | 0·56 |
| Gangart | 3·97 |
| | <hr/> |
| | 100·12 |

Nach Abzug von Blei, Schwefel, Gangart, Berechnung auf 100 u. s. w. ergibt sich:

| | | Sauerstoffgehalt | Verhältnis d. Sauerst. | |
|------------------------|-------|------------------|------------------------|----------|
| Kalk | 13·52 | 3·86 | } 5·33 | 1 oder 3 |
| Magnesia | 0·21 | 0·08 | | |
| Nickeloxydul | 3·27 | 0·7 | | |
| Eisenoxydul | 3·13 | 0·69 | | |
| Antimon | 52·44 | | | |
| An Ant. geb. | | | | |
| Sauerstoff | 16·15 | 16·15 | 3·03 | 9·09 |
| Wasser | 11·26 | 10·01 | 1·88 | 5·64. |

Die Sauerstoffbestimmung ergibt nun ebenfalls, daß in dem Mineral Antimonsäure enthalten ist. Die Sauerstoffmengen 15·47 (I) und 15·31 (II) entsprechen zwar nicht genau den betreffenden gefundenen Antimonmengen, denn 49·42 (I) Antimon verlangen 16·2 Sauerstoff und 49·71 (II) Antimon verlangen 16·3 Sauerstoff zur Bildung von Antimonsäure. Der Fehler sieht etwas beträchtlich aus, allein er ist bei weitem nicht so groß, um eine andere Sauerstoffverbindung des Antimons wahrscheinlicher zu machen und dann muß man berücksichtigen, daß ein kleiner Theil des gefundenen Antimons dem

noch in dem Producte vorhandenen unzeretzten Ullmannit angehört also nicht an Sauerstoff gebunden ist.

Die gefundenen Verhältnißzahlen für die Sauerstoffgehalte entsprechen nur am besten einer Zusammensetzung, die sich durch die Formel $3\text{CaO}, 2\text{SbO}_3 + 6\text{HO}$ ¹⁾ ausdrücken läßt.

Der Kalk erscheint theilweise vertreten durch die sogenannten isomorphen Basen Magnesia, Nickeloxydul und Eisenoxydul.

Die Formel verlangt freilich ein Verhältniß der Sauerstoffgehalte von 1 : 10 : 6. Die gefundenen Zahlen 9·09, 9·33 für den Sauerstoff der Antimonsäure weichen scheinbar etwas bedeutend ab.

Die Übereinstimmung der Zusammensetzung mit der aufgestellten Formel wird aber deutlicher ersichtlich durch folgendes Verfahren: Berechnet man nämlich die der Magnesia, dem Nickeloxydul und Eisenoxydul äquivalenten Mengen von Kalk, addirt diese zum gefundenen Kalk, nimmt ferner Antimon und Sauerstoff zusammen als Antimonsäure, so erhält man:

| | I. | II. |
|----------------------|--------------|--------------|
| Kalk | 18·42 | 18·68 |
| Antimonsäure | 68·68 | 68·59 |
| Wasser | 11·62 | 11·26 |
| | <u>98·72</u> | <u>98·53</u> |

Berechnet man nun auf 100, so ergibt sich im Vergleich zu den aus der Formel berechneten Werthen:

| | <u>Berechnet</u> | <u>Gefunden</u> | |
|----------------------|------------------|-----------------|-------|
| | | I. | II. |
| Kalk | 18·18 | 18·65 | 18·95 |
| Antimonsäure | 70·13 | 69·57 | 69·61 |
| Wasser | 11·69 | 11·77 | 11·42 |

Aus der Zusammensetzung des Umwandlungsproductes ersieht man leicht, auf welche Weise dasselbe aus dem Ullmannit entstanden ist. Die Nähe des kohlen-sauren Kalkes, in dem das Mineral eingebettet ist, gab Veranlassung, daß der Kalk, als starke Base, die Oxydation des Antimons bis zur Antimonsäure förderte.

¹⁾ Ca = 28, O = 8 u. s. w.

Nickel und Schwefel sind fast gänzlich verschwunden; sie kommen im ursprünglichen Mineral nahezu in der Menge vor, daß sie durch Oxydation gradeauf in schwefelsaures Nickeloxydul übergehen, welches leicht vom Wasser hinweggeführt werden konnte.

Die Umwandlung fand jedenfalls bei niedriger Temperatur und auf nassem Wege statt. Daß der Nickelantimonkies bei Zutritt der Luft und Gegenwart von Wasser leicht zersetzt wird, indem zunächst Nickel und Schwefel oxydirt werden, habe ich durch einen directen Versuch erkannt. Etwas von dem gepulverten reinsten Mineral (C), welches an Wasser durchaus nichts abgab, wurde wiederholt mit einer Lösung von Kalkcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser befeuchtet und der Luft ausgesetzt. Nach drei Wochen zeigten sich bereits nach dem Eintrocknen des Aufgusses grüne Fleckchen auf der Substanz. Diese wurde dann mit Wasser extrahirt und in der Lösung waren quantitativ ganz gut bestimmbare Mengen von Nickel-oxydul und Schwefelsäure enthalten. Ich fand 0·73 p. C. Schwefelsäure und fast dieselbe Menge, nämlich 0·7 p. C. Nickeloxydul, also beiläufig in dem Verhältniß wie sie zusammen Nickelsulfat bilden. Es wurde daher während der angegebenen Zeit 0·3 p. C. (vom angewandten Ullmannit) Schwefel und 0·5 p. C. Nickel oxydirt. Eine Einwirkung auf das Antimon war nicht möglich nachzuweisen, da etwa gebildetes Kalksalz nicht durch Säuren ausziehbar ist, ohne Einfluß auf das unzersetzte Mineral, da letzteres, wie ich fand, selbst von schwachen Säuren etwas angegriffen wird und Antimon abgibt. Der Nachweis des Kalkes kann nicht maßgebend sein, da aus der zum Befeuchten angewendeten Kalklösung an der Luft kohlen-saurer Kalk abgeschieden wird. Die obige Behandlung müßte sehr lange Zeit fortgesetzt werden, damit beträchtlichere Mengen Antimon, falls so eine Einwirkung darauf stattfindet, oxydirt würden, und eine, nach der Entfernung des oxydirten Nickels in der früher beschriebenen Weise vorgenommene Sauerstoffbestimmung müßte entscheidend sein.

Wie im ersten Theile bereits erwähnt, zeigt sich der Kalkspath, in dem der umgewandelte Krystall sitzt, auf ziemlich weite Entfernung von demselben verändert. Die ochrige gelbe, leicht zerreibliche Masse, die zunächst dem Krystall sich zeigt, enthält kohlen-sauren Kalk und nicht unbedeutende Mengen von Antimonsäure. Weiterhin zeigt sich der Kalkspath ganz von Antimon (im oxydirten Zustande) durch-

drungen, und selbst Partien des ersteren in einer Entfernung von 30 Mm. vom Krystalle, die äußerlich ganz unverändert erschienen, zeigten bei der Prüfung einen deutlich nachweisbaren Antimongehalt.

Außer einem antimonsauren Bleioxyd 3PbO , $\text{SbO}_3 + 4\text{HO}$, welches nach Herrmann in den Gruben von Nertschinsk vorkommen soll, wurde bisher kein Salz jener Säure in der Natur gefunden.

Schließlich will ich mir noch erlauben, über die Zusammensetzung des Umwandlungsproductes des Waldensteiner Ullmannits einige Bemerkungen zu machen. Ein Salz von der gefundenen Zusammensetzung wurde bisher künstlich nicht dargestellt. An der Möglichkeit ein solches zu erhalten braucht gerade nicht gezweifelt zu werden, da die Verbindungen der Antimonsäure sehr mangelhaft untersucht, unsere Kenntniß derselben daher sehr lückenhaft ist, und insbesondere, da man von der in ihren chemischen Verhältnissen der Antimonsäure sehr analogen Phosphorsäure solche Salze kennt. So hat schon Berzelius ein Barytsalz dargestellt, welches auf 3BaO , 2PO_3 enthält; auch ein Kalksalz wird angeführt, das nach Raewsky auf 3CaO , 2PO_3 und 4HO enthält.

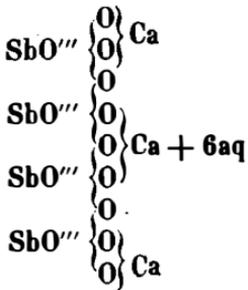
Nach unserer bisherigen Kenntniß der Salze der Antimonsäure sollte man das Waldensteiner Product betrachten als eine Verbindung von antimonsauren Kalk mit metantimonsauren Kalk, also 2CaO , $\text{SbO}_3 + \text{CaO}$, SbO_3 nach der neuen Schreibweise $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + \text{CaSb}_2\text{O}_6$!) oder besser als das Calciumsalz einer unbekanntens condensirten Antimonsäure der Tetrantimonsäure $\text{H}_6\text{Sb}_4\text{O}_{13}$, die man als zu Grunde liegend annimmt einem Anhydrid, von welchem sich ein bekanntes Kaliumsalz ableitet, nämlich $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, welches als unlösliches Pulver zurückbleibt, wenn man Antimon mit Kalisalpeter schmilzt und die Masse mit Wasser auskocht.

In diesem Falle müßte aber der gesammte Wassergehalt unseres Mineralen als Krystallwasser angesehen werden. Ob dies zulässig, oder ob ein Theil desselben Constitutionswasser ist, läßt sich schwer entscheiden. Wahrscheinlicher ist letzteres. Für's erste gehören die analog zusammengesetzten Salze der Phosphorsäure, die ich angeführt, entschieden der dreibasischen Phosphorsäure an und müssen

!) $\text{Ca} = 36$, $\text{O} = 16$ u. s. w.

sogenannte Hydratwasser, richtiger vertretbaren Wasserstoff, enthalten. Darf man die Analogie berücksichtigen, so sollte dies auch bei dem vorliegenden Antimonsäuresalz sein, ob zwar man bisher eine dreibasische Antimonsäure nicht kennt, deren Existenz aber wegen den sonstigen Analogien mit der Phosphorsäure nicht geradezu bestritten werden könnte. Für's zweite habe ich durch ausgeführte Bestimmungen gefunden, daß ein Theil des Wassers und zwar die Hälfte fester zurückgehalten wird beim Erhitzen als der andere. Von den sechs Molekülen Wasser gehen bei 160° zwei Moleküle f.irt, bei 200° noch eins, also zusammen drei, dann zeigt sich ein Sprung, indem bei 250° kein Wasser abgegeben wird und erst bei 280° wieder ein Molekül. Man könnte daher annehmen, daß drei Moleküle, die bei 260 fortgehen, als Krystallwasser zu betrachten sind, die anderen aber zur Constitution des Salzes gehören, so daß sechs Atome vertretbaren Wasserstoffes vorhanden wären. Es wäre dann die Verbindung ein Derivat der dreibasischen Antimonsäure, hätte die Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{Sb}_4\text{O}_{16} + 3\text{aq}$, und wären darin vier Moleküle der dreibasischen Antimonsäure durch drei Atome des bivalenten Calciums zusammengehalten. Die Constitutionsformeln der Verbindungen wären dann:

Nach der ersten Ansicht:



Nach der zweiten Ansicht:

