

len Liaskalke sei, wie sie es jene der lichten Dachsteinkalke ist, und ich zweifle nicht, dass es in Zukunft gelingen wird, dieselbe an mehreren Orten in den dunklen Liaskalken vorzufinden.

Fassen wir das Resultat aller angeführten Beobachtungen zusammen, so ist es die Erfahrung, dass Isocardien führende Kalkschichten sowohl den Hirlatzschichten, als auch den Kössenerschichten aufgelagert erscheinen. Die wichtigste Schlussfolgerung, die man aus dieser Erfahrung ziehen kann, ist nun die, dass einige der Isocardien führenden Kalke ebenfalls wie die Hirlatz- und Kössenerschichten dem Lias und nicht der Trias zugezählt werden müssen, und dass die Dachsteinbivalve nicht als Leitmuschel für die tiefsten Schichten der Alpenkalke, für unteren Muschelkalk, angenommen werden könne.

XIV.

Chemische Analyse der Fahlerze von Poratsch bei Schmölnitz in Ungarn.

Von Carl Ritter v. Hauer.

Mitgeteilt in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 22. December 1852.

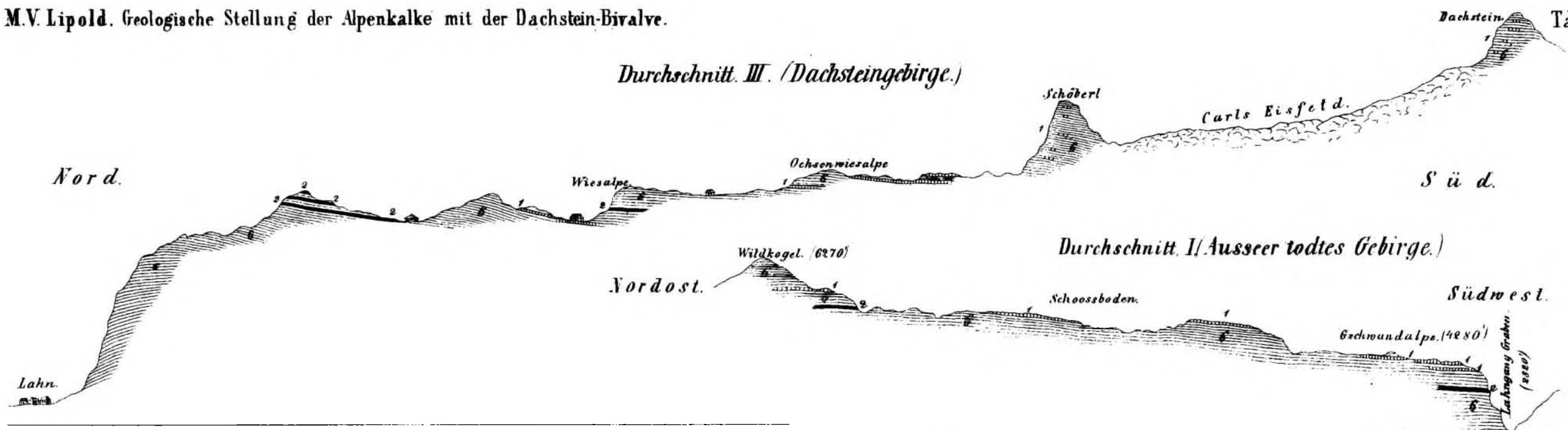
Es wurden vor einiger Zeit durch den k. k. Gegenhandler, Herrn Joseph Winkler, an die k. k. geologische Reichsanstalt mehrere Stücke quecksilberhaltiger Fahlerze aus der Umgegend von Schmölnitz in Ungarn, nebst einem umständlichen Bericht über die Art der Quecksilbergewinnung aus diesen Erzen zu Altwasser, so wie auch eine Suite natürlicher Kalomel-Krystalle eingesendet, welche sich unter der Sohle der Quecksilberhöfe auf Steinen und Schlacken aufsitzend vorgefunden hatten.

Herr Dr. Schabus, dem diese Kalomel-Krystalle durch Herrn Sectionsrath Haidinger zur Untersuchung übermittelt wurden, veröffentlichte in den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften ¹⁾ die Ergebnisse derselben, so wie den erwähnten Bericht Winkler's, und führte auch einiges über die wahrscheinliche Art der Bildung dieser Krystalle an. Herr Sectionsrath Haidinger fügte dem Abdruck des Berichtes ²⁾ eine Note über die optischen Erscheinungen dieser Krystalle bei. Jedenfalls erschien es von speciellem Interesse die Fahlerze selbst auch einer genauen chemischen Untersuchung zu unterziehen, da nachzuweisen war, ob in denselben das zur Bildung des Quecksilberchlorürs erforderliche Chlor enthalten sei,

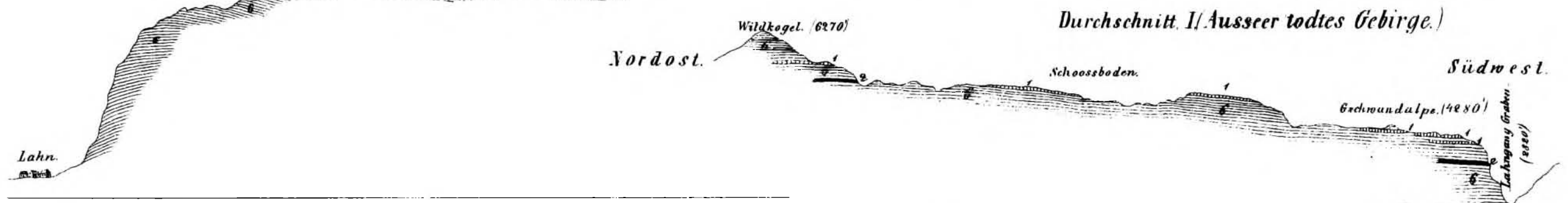
¹⁾ Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe 1852, 2. Heft., S. 369.

²⁾ Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt 1852, 3. Heft S. 148.

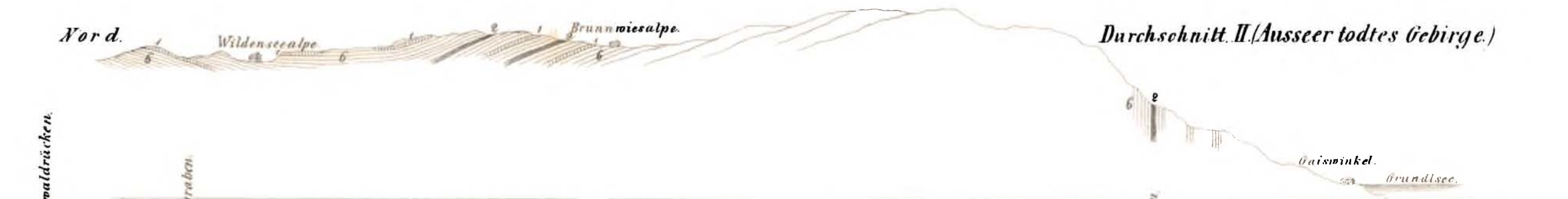
Durchschnitt III. (Dachsteingebirge.)



Durchschnitt I. (Ausseer todes Gebirge.)



Durchschnitt II. (Ausseer todes Gebirge.)



Durchschnitt IV. (Strobl Zinkenbach)



Durchschnitt V. (Strobl Zinkenbach)



- 1
Isocardien führende Schichten.
- 2
Hierlatz Schichten.
- 3
Kössener Schichten.
- 4
Adnether Schichten.
- 5
Dolomit.
- 6
lichter Kalkstein.
- 7
dunkler Kalkstein.

Maßstab
400 Klaß. — 1. W. Zoll.

Lith. u. ged. in d. k. k. Hof- u. Staatsdruckerei

und da diese Erze die einzigen sind, aus welchen das Quecksilber im Grossen gewonnen wird.

Bekanntlich sind seit den ersten Analysen von **Klaproth** mehrfache Untersuchungen von Fahlerzen veröffentlicht worden. Doch hat erst die von **Heinrich Rose** angegebene Methode für die Behandlung der Schwefelmetalle mit Chlor jene Genauigkeit der Analyse möglich gemacht, welche die wahre stöchiometrische Zusammensetzung dieses durch seine wechselnden Bestandtheile ausgezeichneten Minerals erkennen liess. Es wurden nunmehr nach diesem mehr oder minder modificirten Verfahren ausgeführte Analysen von **Heinrich Rose**, **Kersten**, **Kudernatsch**, **Phillips**, **Bromeis**, **Scheidthauer** u. s. w. bekannt, welche die Vorkommen zahlreicher Fundorte und viele Varietäten derselben umfassen. In geringerer Anzahl sind jedoch, so weit mir bekannt, die Quecksilber-Fahlerze untersucht worden.

Es gehört hierher die Analyse des Vorkommens zu **Poratsch** in Ungarn, von **Klaproth**¹⁾ (vom selben Terrain, wie die hier beschriebenen); die Analyse des Vorkommens zu **Kotterbach** (unweit **Poratsch**) bei **Iglo** in Ungarn, von **Scheidthauer**²⁾; das Vorkommen aus dem **Auginathal** bei **Val di Castello** in **Toscana**, untersucht von **Kersten**³⁾; endlich das Quecksilber-Fahlerz von **Schwatz** in **Tirol**, analysirt von **Waidenbusch**⁴⁾.

Die Erze kommen bei **Poratsch** in Gängen vor, welche in der dort herrschenden Gebirgsart, **Thonschiefer**, aufsitzen und zwar nach dem Berichte **Winkler's** in bedeutender Mächtigkeit. Zuzufolge einer **Manuscript-Specialkarte** des k. k. Schürfungs-Commissärs **Herrn Prybila** vom Jahre 1841, im Besitz der k. k. geologischen Reichsanstalt, ergibt sich das Streichen der Gänge von Ost nach West, das ist von **Kotterbach** nach **Poratsch**. Dieselben werden nach Osten bei **Poratsch** von einer dichten, versteinungslosen Kalkmasse abgeschnitten, und treten erst wieder eine Meile weiter südlich von **Poratsch** bei **Göllnitz** auf.

Dem äusseren Ansehen nach sind diese Fahlerze von dunkelgrauer Farbe, metallisch glänzend und von auffallend geringer Consistenz. Das Verhalten vor dem Löthrohre ist das bekannte, sie schmelzen leicht auf der Kohle und geben einen Beschlag von Antimonoxyd. In einem Kolben erhitzt geben sie metallisches Quecksilber, welches sich so bei hinreichender Hitze fast vollständig abdestilliren lässt. Noch leichter geschieht diess, wenn sie mit Eisenfeilspänen gemengt, einer gleichen Behandlung unterworfen werden. Sie sind durch Königswasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzbar. Die qualitative Analyse ergab: Schwefel, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Antimon und sehr geringe Quantitäten von Arsen und Silber.

¹⁾ Handwörterbuch d. chem. Thl. d. Mineralogie v. **Rammelsberg**, S. 222.

²⁾ **Poggendorff**, Annalen. 58, 161.

³⁾ **Poggendorff**, Annalen 59, 131.

⁴⁾ **Rammelsberg**, IV. Supplement. z. Handwörterbuch, S. 65.

Zur Ermittlung der relativen Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile wurde eine zweifache Methode gewählt und zwar auf nassem Wege und durch unmittelbare Behandlung mit Chlor.

Eine Menge von 1 — 2 Grammen wurde mit der bekannten Vorsicht in Königswasser gelöst, dass zuerst Salpetersäure, und wenn die heftige Einwirkung derselben nachgelassen, Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuss zugesetzt, und so lange bei gelinder Wärme digerirt wurde, bis der Schwefel von gelber Farbe ausgeschieden und die Salpetersäure möglichst zerstört war. Die Lösung wurde mit Weinsteinsäure versetzt, verdünnt, von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und nach Fällung des zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels durch Chlorbaryum und Entfernung des überschüssigen Baryts durch verdünnte Schwefelsäure, mit Ammoniak gesättigt, mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt und durch längere Zeit in einem verkorkten Kolben bei gelinder Wärme digerirt. Nach dem Abfiltriren der hierdurch gefällten Schwefelmetalle: Kupfer, Eisen und Quecksilber von dem in Lösung befindlichen Schwefelantimon und Arsen, wurden letztere im Filtrat durch tropfenweises Zusetzen verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction, gefällt, auf ein gewogenes Filter gebracht und im Wasserbade so lange getrocknet, bis das Gewicht constant blieb.

Eine gewogene Menge davon wurde in Salzsäure unter Zusatz von chloresauerm Kali gelöst und durch Bestimmung des in dieser Menge enthaltenen Schwefels das Gewicht des Antimons und Arsens auf indirectem Wege gefunden. Eine zweite Partie wurde in einer tarirten Glasröhre durch Erhitzen unter Darüberleiten von Wasserstoffgas zu metallischem Antimon reducirt und als solches durch Wiederwägen der Glasröhre direct bestimmt. In einer dritten Partie endlich wurde versucht, das Arsen nach der von Levöl angegebenen Methode als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu bestimmen, doch war die Menge desselben zu gering, um bei der zur Untersuchung angewandten ursprünglichen Quantität des Minerals den Niederschlag in wägbarer Form zu erhalten.

Das Filter mit dem darauf befindlichen Schwefel-Kupfer, Eisen und Quecksilber wurde mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chloresauerm Kali behandelt, filtrirt, Kupfer und Quecksilber gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so viel wie möglich gleichmässig gemengt und auf ein gewogenes Filter von dem in Lösung befindlichen Eisen abfiltrirt, welches letztere durch Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak gefällt wurde. Von dem auf dem Filter befindlichen und bei 100 Grad getrocknetem Schwefel-Kupfer und Quecksilber wurde eine dem Gewicht nach bestimmte Quantität behufs der Trennung in einer Kugelhöhre von Glas in einem Strome von Chlorgas erhitzt. Das sonach in der Vorlage in Lösung erhaltene Quecksilberchlorid wurde, nach Entfernung des ausgeschiedenen Schwefels, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, auf einem gewogenen Filter bei 100 Grad getrocknet und dem Gewichte nach bestimmt, dann zur Controle nochmals gelöst, durch chloresaueres

Kali oxydirt mit Zinnchlorür reducirt und als metallisches Quecksilber gewogen.

Das in der Glaskugel befindliche Gemenge von Kupfer-Chlorür und Chlorid wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, durch Kali gefällt und als Kupferoxyd gewogen.

Nach dieser angeführten Methode sind die Analysen Nr. III und IV ausgeführt. Bei Nr. I und II geschah die Zersetzung unmittelbar durch Chlor. Eine gleiche Quantität des Minerals wurde in einer mit einer aufgeblasenen Kugel versehenen Glasröhre in einer Atmosphäre von Chlorgas erwärmt. In zwei Stunden war die völlige Umwandlung der Schwefelmetalle in Chloride bewerkstelligt und es genügte nur so viel Wärme anzuwenden, als erforderlich war um die flüchtigen Chloride in die Vorlage überzutreiben. Doch befand sich stets auch eine geringe Quantität des Eisenchlorides bei denselben. Der Schwefel löste sich bei diesem Verfahren vollkommen, und konnte seiner ganzen Menge nach als schwefelsaurer Baryt bestimmt werden. Im Filtrat davon wurde Antimon und Quecksilber gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, zur Trennung von dem mit überdestillirten Eisenchloride, und auf ein gewogenes Filter gebracht. Nach hinlänglichem Auswaschen mit Wasser, welchem Schwefelwasserstoffwasser beigemischt war, wurden diese Metalle auf dem Filter mit Schwefelammonium längere Zeit digerirt, zu welchem Zwecke der Trichter an seiner Spitze mit einem Korke verschlossen worden war. Nachdem Antimon so wie der allenfalls überschüssige Schwefel aufgelöst waren, wurde die Flüssigkeit ablaufen gelassen, das darin in Lösung befindliche Schwefelantimon durch eine verdünnte Säure gefällt und gleich dem auf dem Filter zurückgebliebenen Schwefelquecksilber wie oben erwähnt behandelt und weiter untersucht. Die kleine Menge des Eisens wurde hier wegen der Gegenwart der Weinstein säure durch Schwefelammonium gefällt, dann wieder gelöst, oxydirt und durch Ammoniak gefällt. Im übrigen blieben die Bestimmungsmethoden dieselben, wie bereits erwähnt.

Da diese Fahlerze mitunter mit feinem Quarzsande so gemengt sind, dass eine vollständige mechanische Trennung nicht möglich war, so wurde der Letztere nach der Lösung abfiltrirt, dem Gewichte nach bestimmt, und von der zur Untersuchung angewandten Menge in Abzug gebracht.

Den Gehalt des Silbers dem Gewichte nach zu bestimmen war bei diesem Gange der Analyse nicht möglich. Weder quantitativ noch qualitativ konnte bei der angewendeten Menge des Minerals von 1—2 Grammen auch nur eine Spur entdeckt werden. Namentlich bei der Behandlung mit Chlor hätte dasselbe in der Glaskugel als Chlorsilber zurückbleiben müssen. Es haben bereits Malaguti und Durocher¹⁾ gezeigt, wie auf nassem Wege die Nachweisung kleiner Mengen von Silber nicht möglich sei, während dagegen ein 0.000062 Grm. schweres Blättchen Silber mit 30 Grammen Blei auf der Capelle

¹⁾ Comptes rendus 29, S. 689.

abgetrieben nicht verschwinde. Zudem hat auch Pierre die Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen¹⁾. Es wurde demnach die Menge des Silbers in einer besonderen Probe nach der hüttenmännischen Methode ermittelt, und hierzu eine Quantität von ungefähr 5 Grammen des ungerösteten Erzes angewendet. Die gefundene Menge beträgt bei den an Silber reichsten etwas über 0·1 Procent, also in der zur Analyse genommenen Quantität etwas über ein oder zwei Milligramm.

Noch muss einer Erscheinung erwähnt werden, die sich bei der Analyse ergab; wenn man, ohne Weinsteinsäure zuzusetzen, die Lösung des Minerals in Königswasser mit Wasser verdünnte, so enthielt der bekannte weisse milchigte Niederschlag des Antimons stets auch eine Quantität des im Erze befindlichen Eisens. Es konnte dieser Gehalt des Eisens leicht nachgewiesen werden, wenn man den Niederschlag abfiltrirte, so lange auswusch bis das Filtrat keine Reaction auf Eisen mehr gab, und denselben dann neuerdings löste. Die Menge des in dieser Lösung befindlichen Eisens war nicht unbedeutend. Doch dürfte das von Heinrich Rose angedeutete theilweise Mitgerissenwerden eines in Lösung befindlichen Körpers durch den Niederschlag eines andern der gefällt wird, Ursache dieser Erscheinung sein.

Die der Analyse unterworfenen Erze sind folgende:

Nr. I. Zawatkaer Terrain aus Apollonia.

Nr. II. Poratscher Terrain. Andrei Berghandlung.

Nr. III. „ „ Gustav Friderici.

Nr. IV. „ „ Heiligen Geist Transaction.

Nr. V. „ „ Rothbauer Stollen.

Es sind in 100 Theilen enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefel.....	25·90	19·38	24·37	24·89	22·00
Kupfer.....	36·59	34·23	30·58	32·80	39·04
Eisen.....	7·11	9·46	1·46	5·85	7·38
Quecksilber.....	3·07	3·57	16·69	5·57	0·52
Antimon.....	26·70	33·33	25·48	30·18	31·56
Arsen.....	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Summa	99·37	99·97	98·58	99·29	100·50

Der bei der besonderen Probe auf hüttenmännischem Wege gefundene Gehalt an Silber ist:

I.	II.	III.	IV.	V.
0·11	0·10	0·09	0·07	0·12%

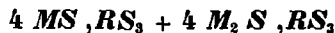
Die specifischen Gewichte sind folgende, als das Mittel von je zwei Bestimmungen:

I.	II.	III.	IV.	V.
4·605	4·762	5·107	4·733	4·582

Bezüglich der Vergleichung der gefundenen procentischen Zusammensetzung mit den für Fahlerze im Allgemeinen aufgestellten Formeln, eignen

¹⁾ Jahresberichte v. Liebig, Kopp und Wöhler, 1847 — 1848, S. 450.

sich die Analysen Nr. I, III und IV ziemlich annähernd der von Gmelin¹⁾ angegebenen allgemeinen Formel:



in welcher *MS* gleich einfach Schwefel-Eisen, Kupfer und Quecksilber, *M₂S* Halb-Schwefelkupfer und *RS₃* dreifach Schwefelantimon zu setzen sind, und es ergibt sich die Berechnung folgendermassen:

I.				
	Atome		Berechnet	Gefunden
<i>Fe</i>	8	224	6·42	7·11
<i>Hg</i>	1	100	2·90	3·07
<i>u</i>	7+22	1236·3	35·44	36·59
<i>Sb</i>	8	1032	29·58	26·70
<i>S</i>	56	896	25·66	25·90
		3488·3	100·00	99·37

III.				
	Atome		Berechnet	Gefunden
<i>Fe</i>	1	28	1·45	1·46
<i>Hg</i>	3	300	15·57	16·69
<i>Cu</i>	4+16	634	32·91	30·58
<i>Sb</i>	4	516	26·78	25·48
<i>S</i>	28	448	23·29	24·37
		1926	100·00	98·58

IV.				
	Atome		Berechnet	Gefunden
<i>Fe</i>	14	392	5·86	5·85
<i>Hg</i>	4	400	5·98	5·57
<i>Cu</i>	12+60	2282·4	34·12	32·80
<i>Sb</i>	15	1935	28·90	30·18
<i>S</i>	105	1680	25·14	24·89
		6689·4	100·00	99·29

$$\begin{aligned} \text{Nr. I.} &= (8 Fe S, 1 Hg S, 7 Cu S) + 16 Cu_2 S + 8 Sb S_3 = \\ &= 4 \left[\left(\frac{8}{4} Fe, \frac{1}{4} Hg, \frac{7}{4} Cu \right) S \right] Sb S_3 + 4 Cu_2 S, Sb S_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nr. III.} &= (1 Fe S, 3 Hg S, 4 Cu S) + 8 Cu_2 S + 4 Sb S_3 = \\ &= 4 \left[\left(\frac{1}{4} Fe, \frac{3}{4} Hg, \frac{1}{4} Cu \right) S \right] Sb S_3 + 4 Cu_2 S, Sb S_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nr. IV.} &= (14 Fe S, 4 Hg S, 12 Cu S) + 30 Cu_2 S + 15 Sb S_3 = \\ &= 4 \left[\left(\frac{14}{4} Fe, \frac{4}{4} Hg, \frac{12}{4} Cu \right) S \right] Sb S_3 + 4 Cu_2 S, Sb S_3 \end{aligned}$$

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass betreff der Gewinnung des Kupfers aus diesen Erzen, nach der von Germain Barruel erwähnten Methode²⁾ versucht wurde, dasselbe durch Ammoniak auszuziehen, allein auch nach einer durch 8 Tage fortgesetzten Behandlung gelang es nur wenige Procente Kupfer in Lösung zu erhalten. Es scheinen daher nicht alle Kupfererze für diese Methode der Gewinnung geeignet zu sein.

¹⁾ L. Gmelin Hdb. d. Chem. 4. Aufl., 3. Bd., S. 463.

²⁾ Erdmann J. f. prakt. Chem. 57. Bd., S. 122.