

wie es scheint Vanadinsäure und Arsensäure sich im Ardennit gegenseitig vertreten, wodurch die Verschiedenheit der Färbung bedingt wird. Es hat mich dieses veranlaßt, noch einige Arsenbestimmungen auszuführen und habe ich je nach der Farbe auch wechselnden Gehalt an Arsensäure gefunden und zwar einen um so geringeren, je dunkler das Mineral von Farbe war. Es wurden folgende procentische Mengen erhalten: 1,83, 2,31; 2,53, 2,98, 6,64. Die ersten von mir und Hrn. Prof. Lasaulx ausgeführten Analysen waren mit einem sehr dunklen Material vorgenommen worden, wie es für diese Analysen nicht mehr vorlag, ich halte deshalb an der Meinung fest, daß dieses Material frei von Arsensäure war. Es steht dem kein Grund entgegen, da sich Vanadin- und Arsensäure gegenseitig vertreten und wir, wie Analyse I zeigt, sogar einen Ardennit haben, der Vanadinsäure in sehr untergeordneter Menge enthält. Man könnte deshalb einen Vanad- und einen Arsen-Ardennit unterscheiden.

**XII. Ueber die Zusammensetzung des Speiskobalts und verwandter Mineralien;
von C. Rammelsberg.**

Vor einiger Zeit hat Groth¹⁾ mitgetheilt, daß an den Krystallen von *Speiskobalt* Flächen vorkommen, welche die pyritoëdrische Hemiedrie des Minerals außer Zweifel setzen. Denn er beobachtete das Pentagondodekaëder $a : 3a : \infty a$ und ein gebrochenes Pentagondodekaëder, vielleicht $a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{3}a$, neben anderen nicht genau bestimm-
baren Pentagondodekaëdern. Außerdem fand er, daß die Krystalle des Speiskobalts sich gegen Kupfer thermo-elek-

1) Pogg. Ann. Bd. 152, S. 249.

trisch, entweder positiv oder negativ verhalten. Er sieht hierin einen Beweis der Isomorphie von Speiskobalt, Eisenkies und Kobaltglanz (also auch Nickelglanz).

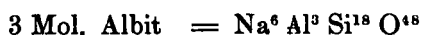
Groth behauptet aber auch, daß hierdurch *die Zusammensetzung des Speiskobalts als unveränderlich = RAs^2 bewiesen* sey.

Dieser Behauptung stellen sich theoretisch und thatsächlich sehr gewichtige Einwürfe entgegen. Denn das sogenannte *Gesetz* der Isomorphie ist weiter nichts als der Erfahrungssatz, daß Gleichheit oder nahe Uebereinstimmung der Form bei Körpern sich findet, welche als analog zusammengesetzt betrachtet werden, was doch nicht nothwendig den Schluß bedingt, daß hierbei ein Causalitätsverhältniß stattfinde. Eine unbefangene Erwägung lehrt nur, daß Molecüle von atomistisch gleichem Bau vorzugsweise Neigung haben, sich in gleicher Weise zu Kristallmolecülen zu gruppieren. Kann $KClO^4$ die gleiche Constitution haben wie das ihm isomorphe $KMnO^4$? Das ist bei der verschiedenen Atomaequivalenz (Valenz) von Chlor und Mangan nicht anzunehmen, welche Ansicht man auch über die Constitution dieser Salze haben möge. Nie darf vergessen werden, daß die Isomorphie auf That-sachen, die Constitution auf Hypothesen beruht, daß es daher unlogisch ist, die hypothetische Constitution von Verbindungen als die *Ursache* der Isomorphie zu betrachten. Auch bezweifelt Groth selbst¹⁾ die gleiche Constitution jener beiden Salze, die vorläufig bloß dadurch analog erscheinen, daß ihre Elementaratome in dem Verhältniß 1:1:4 stehen.

Sind *Anorthit* und *Albit* isomorph? Ohne Frage, denn sie erfüllen alle Bedingungen der Isomorphie hinsichtlich der Form und Structur und sie liefern zahlreiche isomorphe Mischungen. Und doch sind sie chemisch durchaus nicht analog, da der Albit dreimal so viel Si wie der Anorthit bei gleicher Menge Al enthält.

1) Habilitationsrede 1870.

Man hat gesagt, beide Feldspathe seyen doch analog zusammengesetzt, der Anorthit sey nicht $\text{Ca}^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8$, sondern $\text{Ca}^2\text{Al}^3\text{Si}^4\text{O}^{16}$, und die Isomorphie mit $\text{Na}^2\text{AlSi}^6\text{O}^{16}$ sey eine Folge der Aequivalenz von 2Si und von CaAl. Das ist in der That ein arger Trugschluß. Denn es versteht sich ganz von selbst, daß in allen Sauerstoffverbindungen bei gleicher Menge Sauerstoff die mit ihm verbundenen Mengen der Elemente aequivalent seyn müssen. Wenn jene Annahme die Isomorphie der beiden Feldspathe *bewiese*, dann wären auch *Albit* und *Leucit* isomorph, weil



wobei $2\text{Si} = \text{K}_2\text{Al}$. Aber dann wären unzählige Verbindungen isomorph. In der Aequivalenz von Elementar- atomen liegt gewiß nicht die Ursache der Isomorphie.

Groth behauptet ¹⁾, weil Analogie der Zusammensetzung, d. h. ein gleicher Bau der Molecüle, erforderlich sey, könne ein Salz nicht isomorph seyn einem Oxyd; also titansaures Eisenoxydul nicht isomorph Eisenoxyd. Diese Behauptung ist ganz unrichtig, denn es ist eine bekannte Thatsache, daß die Titaneisen von Bourg d'Oisans, von Hofgastein, von Laytons Farm u. a., welche theils FeTiO^3 , theils Mischungen desselben mit MgTiO^3 sind, die Form des Eisenglanzes haben.

Kehren wir zu Groth's Behauptung zurück, der Speiskobalt sey lediglich RAs^2 . Er erklärt: *alle Analysen, welche hiervon abweichen, sind mit unreinem Material an- gestellt.*

Man sollte denken, eine so kategorische Behauptung, welche die Arbeiten vieler Analytiker verdächtigt, sey von Groth durch neue Analysen von reinem Material bewiesen. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Alle an Arsen ärmeren Speiskobalte sind nach ihm Gemenge von RAs^2 und RAs . Was ist aber dieses RAs oder CoAs ?

1) Tabellarische Uebersicht der Mineralien 1874, S. IX.

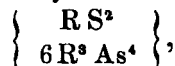
Eine von Kenngott angeführte Substanz, welche nicht analysirt und sicherlich auch nur Speiskobalt ist. Diesen hypothetischen Körper benutzt Groth für seine Hypothese, Speiskobalt sey RAs^2 .

Ferner erklärt Groth höchst unbefangen, daß die *wenigen* Analysen, welche *mehr Arsen als RAs^2* ergeben, sich *durch Beimengung von $CoAs^3$* erklären, und knüpft hieran die für den Analytiker gewiß sehr schätzbare, wenn auch nicht neue Bemerkung, daß die Resultate der Analysen mit den übrigen Eigenschaften der Substanz in Einklang stehen müssen.

Wenn Jemand in einer Weise, wie Groth dies thut, die Resultate von zahlreichen Analysen aus dem Grunde verwirft, weil sie angeblich mit unreinem Material ausgeführt seyen, so hat er die Verpflichtung, dafür gültige Beweise zu liefern. Er darf sich jedoch nicht auf vage Vermuthungen stützen, er muß darthun, daß gewisse Speiskobalte mit $CoAs$, andere mit $CoAs^3$ gemengt sind.

Zu Denen, welche durch analytische Arbeiten die Zusammensetzung des Speiskobalts und ähnlicher Mineralien zu erforschen suchten, darf auch ich mich zählen. Und da gerade ich auf Grund eigener Erfahrungen behauptet habe, im Speiskobalt sey das Verhältniß $R:As$ *nicht immer* $= 1:2$, sondern *schwankend*, so trifft der Vorwurf, unreines Material gewählt zu haben, vorzugsweise meine Arbeiten. *Deshalb sehe ich mich gezwungen, die Behauptungen Groth's als ganz unbegründet zurückzuweisen.*

In einem krystallisirten Speiskobalt von Riechelsdorf¹⁾ fand ich die Atomenverhältnisse $S:R:As = 1:9,74:12,2$. Wird der Schwefel als RS^2 angenommen, so bleiben $R:As = 3:4$ übrig. Die Analyse führt zu dem Ausdruck



oder nach Groth zu



1) Handb. der Mineralchemie, 2. Aufl., II, 36. (No. 3).

gemengt mit 12 R As, d. h. die Krystalle, welche ich analysirte, enthielten *etwa* 53 Proc. R As beigemengt. Das ist doch mehr als unwahrscheinlich.

Nach Groth sind es nur wenige Analysen, welche mehr Arsen als RAs² ergeben. Dies ist nicht wahr; ich habe deren elf zusammengestellt ¹⁾, und unter ihnen findet man wieder zwei krystallisirte Sp. von Riechelsdorf, einen von Stromeyer und einen von Sartorius untersuchten. Beide differiren darin, daß Jener nur Kobalt, Dieser Nickel und Kobalt gefunden hat. Nun ist es nicht unwahrscheinlich, daß bei Stromeyer Nickel im Kobalt steckt, was für die Rechnung ziemlich gleichgültig ist. Beide Analysen führen zu

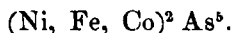
$$\left\{ \begin{array}{c} \text{RS}^2 \\ 12 \text{R}^2 \text{As}^5 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{RS}^2 \\ 12 \text{R As}^2 \\ 12 \text{R As}^3 \end{array} \right\}$$

Nach Groth sind die 12 RAs³ beigemengt, d. h. *etwa* 53—56 Proc. einer solchen Verbindung. Dasselbe gilt von dem Sp. von Glücksbrunn, in welchem ich 56 Proc. beigemengten Tesseralkies gehabt hätte.

Gerade diese arsenreichen Speiskobalte habe ich zum Gegenstand genauer Versuche gemacht. Ein krystallisirter von Usseglio, (Piemont ²⁾), ist

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{RS}^2 \\ 21 \text{R}^2 \text{As}^5 \end{array} \right\}$$

und müßte 58 Proc. RAs³ als Beimengung enthalten. Ein anderer von Annaberg, nur 0,1 Proc. Schwefel enthaltend, ist



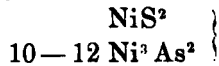
Da dieser sogenannte Speiskobalt oder richtiger Chloanthit Co:Ni=1:12 enthält, so wird Groth gezwungen seyn, 57 Proc. eines hypothetischen NiAs³ als Beimengung anzunehmen.

1) A. a. O. 44.

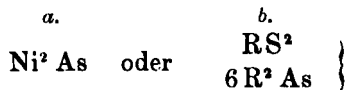
2) Zeitschr. d. geol. Ges. 25, 282.

Man ersieht, zu welchen Folgerungen ganz grundlose, durch nichts gerechtfertigte Behauptungen führen. Und doch ruft Groth entrüstet aus: Wie kann man gar an die Isomorphie von Co As , Co As^2 und Co As^3 glauben ¹⁾!

Auch außerhalb des Bereiches der Mineralien stößt man auf evidente Beweise für die Isomorphie des Arsens und der elektropositiven Metalle. Ich erinnere an die von G. Rose gemessenen, viergliedrigen Krystalle von *Nickelspeise*, welche nach den Analysen von Wöhler und Schlossberger als



erscheinen. Allein ganz dieselbe Form hat, wie ich früher nachwies, eine Speise, welche Breithaupt als ein Mineral „Plakodin“ beschrieb, und welche nach den Analysen Plattner's (a) und Schnabel's (b)



(R = Ni und Co) ist.

Noch ganz kürzlich hat Laspeyres bewiesen, daß eine aus Hartblei krystallisirte Legirung, welche aus 1 At. Blei und 6 — 8 At. Antimon besteht, die Form, Spaltbarkeit und die Zwillinge des reinen Antimons hat, woraus denn doch zu schliessen ist, daß Antimon und Blei isomorph seyen.

In einem Aufsatz: „Ueber die gegenseitigen Beziehungen und die chemische Natur der Arsen- und Schwefelarsenmetalle im Mineralreich“ ²⁾ suchte ich zu zeigen, daß in den beiden heteromorphen Reihen, die Breithaupt einst die Pyritreihe und die Markasitreihe nannte, schwefelfreie, schwefelarme und schwefelreiche Glieder vorkommen, daß in der Pyritreihe ebensowohl der Speiskobalt und Chloanthit als der Kobalt- und Nickelglanz stehen, und daß sich in der Markasitreihe eine entspre-

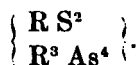
1) Tabellarische Uebersicht IX.

2) Zeitschr. d. geol. Gesellsch. 25, 266.

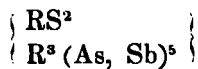
chende Reihenfolge vom reinen Arseneisen bis zum Arsenkies finde. Aber ich machte zugleich darauf aufmerksam, daß das für sich oder mit RS^2 isomorph gemischte Arsen- oder Antimonmetall überhaupt $R^m As^n$, d. h. selbst eine isomorphe Mischung darstelle, welche überdies, in Folge von Heteromorphie auch sechsgliedrig (Rothnickelkies, Antimonnickel) auftrete.

Gegen diese Deutung der chemischen Natur der hierher gehörigen, in der mineralogischen Nomenklatur nur mangelhaft unterschiedenen Substanzen hat Groth seine Einwürfe vorzugsweise gerichtet. Bei der Isomorphie des Kobalt- und Nickelglanzes mit dem Speiskobalt und Chloanthit ist es für ihn eine ausgemachte Sache, daß diese letzteren ausschließlich RAs^2 seien.

Einen besonderen Werth hatte ich auf jene Schwefelarsenickel gelegt, welche man zum Nickelglanz gerechnet hat, weil sie die Form desselben haben, die aber kein Nickelglanz, weil nicht $RS^2 + RAs^2$ sind. Ein solcher krystallisirter „Gersdorffit“ von Schladming mit etwa 11 Proc. Schwefel ergab $S : As : R = 1 : 1,8 : 1,8$, d. h. fast $1 : 2 : 2$ oder



Nach Groth müßten diese Krystalle, Würfel und Oktaëder, welche alle Kriterien einer reinen Substanz an sich tragen, 44 Proc. (Ni, Fe) As beigemengt enthalten. Und selbst in derben Massen von demselben Fundort, welche mehr Antimon als die Krystalle enthalten, und deren Analyse zu



führt, ließen sich durch Pulvern und Schlämmen keine heterogenen Theile auffinden.
