III. Mineral-chemische Mittheilungen.

Von

J. Loczka in Budapest.

1. Chemische Analyse eines Arsenopyrites von Serbien.

Das analysirte Mineral habe ich von Herrn A. Schmidt erhalten, auf dessen Beschreibung*) hier hinzuweisen mir gestattet sei.

Das specifische Gewicht der sorgfältig ausgewählten Krystalle fand ich:

1)	mit 0,4537 g Substanz bei 20,5 C.	= 6,0574,
2)	- 0,4534 g - - 24,8	= 6,0644,
	Mittel	= 6,0594.

Qualitativ wurden *S*, *As*, *Sb*, *Fe*, *Zn* nachgewiesen.

Der Gang der quantitativen Analyse war folgender: Das fein gepulverte Mineral wurde im Chlorstrome zersetzt, der zu Schwefelsäure oxydirte Schwefel als Baryumsulfat bestimmt, aus der abfiltrirten Lösung wurde der Ueberschuss des Baryums entfernt, das Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoffgas als Sulfide abgeschieden, filtrirt und nach Bunsen's Methode als Pentasulfide bestimmt. Die von den Sulfiden des Arsens und Antimons abfiltrirte Lösung wurde neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt. Der nach völligem Absetzen filtrirte Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs oxydirt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Abscheidung des Eisens mit Natriumacetat gekocht. Der abfiltrirte Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, neutralisirt und mit Natriumacetat gekocht. Dieses Verfahren wiederholte ich noch einmal. Der zuletzt erhaltene Eisenniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniumhydroxyd gefällt und als Eisenoxyd bestimmt. Da die vom Eisenhydroxyd abfiltrirte Lösung noch Spuren von

.....*) S. diese Zeitschr. 1888, 14, 573.

Zink enthielt, so wurde diese ammoniakalische Lösung mit der vom basischen essigsäuren Eisenoxyd abfiltrirten vereinigt, das Zink hierauf mit Schwefelammonium niedergeschlagen, filtrirt, im Wasserstoffstrome geglüht und als ZnS gewogen.

0,4434 g des so behandelten Minerals gaben:

0,7002 g $BaSO_4$	entsprechend	0,096220 g Schwefel
0,2189 g Fe_2O_3	-	0,153246 g Eisen
0,0044 g Sb_2S_5	-	0,000659 g Antimon
0,3883 g As_2S_5	-	0,187818 g Arsen
0,0031 g ZnS	-	0,002076 g Zink
0,0040 g unlöslicher Rückstand.		

	In Procenten:
S	21,71
Sb	0,44
As	42,38
Fe	34,58
Zn	0,46
Unlös. Rückstand	0,22
	<hr/> 99,49

Der Rückstand enthielt Kieselsäure und Spuren von Calcium.

2. Einige auf die Zusammensetzung des Arsenopyrits bezügliche Versuche.

Bekanntlich verliert der Arsenopyrit bei Ausschluss der Luft erhitzt viel seines Arsengehaltes. Ich habe diesen Verlust (Természetrajzi Füzetek 1885, 9, 3, 4, p. 294) quantitativ bestimmt und ihn zu 40,55 % gefunden.

Ich nahm diese Versuche wieder auf, um die chemische Umwandlung zu studiren, welche beim Erhitzen des Arsenopyrits stattfindet.

Das Erhitzen geschah in einer Kohlendioxydatmosphäre und zwar in einer 50—60 cm langen, an einem Ende zugeschmolzenen schwer schmelzbaren Glasröhre. In das offene Ende derselben passte ein mit zwei Röhren versehener Kork. Die eine zur Einführung eines trockenen, mässigen Kohlendioxydstromes dienende Röhre reichte beiläufig 10—12 cm in die Verbrennungsröhre, die rechtwinklig gebogene Ableitungsröhre endigte knapp hinter dem Kork. Vor dem Versuche wurde die Verbrennungsröhre ganz mit Kohlendioxyd gefüllt, das Porzellanschiffchen mit der bei 400° C. getrockneten und gewogenen Substanz auf einer dünnen Asbestpappenunterlage rasch bis zum zugeschmolzenen Ende der Röhre geschoben, in einen kleinen Verbrennungsofen gelegt und langsam bis zur stärksten Rothgluth erhitzt, während zugleich Kohlendioxyd eingeleitet wurde. Der Versuch

wurde beendet, als ein weiteres Sublimiren der betreffenden Substanzen nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Nach dem Erkalten wurde die Röhre zwischen dem Schiffchen und dem Sublimatum geöffnet und das Schiffchen gewogen.

Auf diese Weise erhitze ich Arsenopyrit von Csiklova zwei Stunden hindurch. Zuerst sublimirte sehr wenig Schwefel, dann sehr wenig Arsensulfid und später bildete sich ein starker Arsenspiegel, welcher zu einer dicken Kruste anwuchs, auf deren innerer Fläche sich ziemlich grosse, nicht gut ausgebildete, sondern abgerundete Arsenkrystalle ansetzten.

2,3798 g Arsenopyrit wog nach dem Versuch 1,4413 g. Der Verlust ist also gleich $0,9685 \text{ g} = 40,69 \%$.

Der grösste Theil des Glührückstandes löste sich unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung in ($1 \text{ HCl} : 2-3 \text{ H}_2\text{O}$) Salzsäure auf. Der unlösliche Rückstand wurde hierauf auf ein gewogenes Filter gebracht und zuerst völlig mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und mit Schwefelkohlenstoff so lange behandelt, bis der abtropfende Schwefelkohlenstoff beim Verdunsten keinen Schwefel mehr hinterliess, zuletzt wurde das Filter wieder mit Alkohol gewaschen und bei $100^\circ-110^\circ \text{ C.}$ bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der so behandelte Rückstand wog $0,1775 \text{ g}$; in Salzsäure löste sich also $1,2338 \text{ g}$, was $54,84 \%$ FeS entspricht.

Der unlösliche Rückstand enthielt Schwefel, viel Arsen, Eisen und Kobalt.

Also 2,3798 g Arsenopyrit gab:

Glühverlust	$0,9685 \text{ g} = 40,69\% \text{ As} + \text{sehr wenig S,}$
Vom Glührückst. löste sich in Salzsäure	$1,2338 \text{ g} = 54,84 \text{ FeS,}$
Unlöslich in Salzsäure	$0,1775 \text{ g} = 7,45.$

Da Löllingit viel mehr Arsen enthält, so konnte man annehmen, dass der Glühverlust auch viel grösser sein wird, als beim Arsenopyrit. Eine Probe gab ein negatives Resultat. Ich erhitze $2,3364 \text{ g}$ Andreasberger Löllingit*) $2\frac{1}{4}$ Stunden hindurch, es sublimirte sehr wenig Schwefel und es bildete sich ein sehr dünner Arsenspiegel. Der Glührückstand wog $2,2983 \text{ g}$, der Verlust war also $= 0,0378 \text{ g}$, was $1,61 \%$ Glühverlust entspricht.

Wie hieraus ersichtlich, verhält sich der Löllingit ganz anders als der Arsenopyrit. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Mineralien kann ich mir nur so erklären, dass im Arsenopyrit der Schwefel das Arsen freimacht, welches dann sublimirt; da aber der Andreasberger Löllingit nach meiner Analyse nur $0,84 \%$ Schwefel enthält, so konnte dem entsprechend auch der Glühverlust nicht gross sein.

*) Értelkezések a természettudományok köréből. Kiadja a magy. tud. Akadémia IX, kötet, 4. sz. 1888.

Um mich zu überzeugen, ob der Schwefel das Arsen aus seiner Eisenverbindung frei macht, erhitze ich 0,9340 g eines Gemisches von 50 % Löllingit mit 50 % Schwefel zwei Stunden hindurch zur Rothgluth. Es sammelte sich an den kälteren Theilen der Röhre viel Schwefel, und wie die spätere Untersuchung zeigte, auch viel Arsensulfid an, ein Arsenspiegel bildete sich nicht. Der Glührückstand wog 0,2446 g, der Verlust war demnach $= 0,7224 \text{ g} = 77,34 \%$.

Der Glührückstand löste sich grossentheils in starker Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Es ist also hierdurch bewiesen, dass der Schwefel den Löllingit derartig zersetzt, dass unter Bildung von Eisensulfür Arsen frei wird, welches sich mit dem überschüssigen Schwefel zu Arsensulfid verbindet.

Bekanntlich verliert Pyrit oder Markasit durch Erhitzen beiläufig die Hälfte seines Schwefelgehaltes, während die andere Hälfte mit dem Eisen Eisensulfür bildet.

Diese Eigenschaften obiger Eisensulfide in Betracht ziehend, müssen diese Mineralien mit Löllingit erhitzt aus letzterem auch Arsen frei machen.

2,0863 g einer aus 1,2817 g Löllingit und 0,8046 g Pyrit bestehenden innigen Mischung wurde während zwei Stunden zur Rothgluth erhitzt. Zuerst verflüchtigte sich Schwefel, dann Arsensulfid und zuletzt bildete sich eine starke Arsenkruste. Der Glührückstand wog 1,4446 g, der Glühverlust ist also gleich $0,6447 \text{ g} = 30,90 \% \text{ As} + \text{S}$.

Salzsäure löste vom Glührückstand 0,8406 g auf $= 38,85 \% \text{ Fe S}$. Also blieb unzersetzter Löllingit $= 0,6340 \text{ g} = 30,25 \% \text{ Löllingit}$.

Es ist hieraus ersichtlich, dass der aus dem Pyrit frei gewordene Schwefel die Hälfte des Löllingits zersetzte.

Nach den Resultaten dieser Versuche ist leicht einzusehen, dass im Arsenopyrit ein Schwefeleisen enthalten sein muss, welches beim Erhitzen einen Theil seines Schwefels verliert, welcher dann Arsen frei macht und sich mit dem mit Arsen verbunden gewesenen Eisen zu Eisensulfür vereinigt; da nach den bisherigen Analysen die Zusammensetzung des Arsenopyrites annähernd dem Verhältnisse $4\text{Fe} : 2\text{S}, 4\text{Fe} : 2\text{As}$ entspricht, so muss man annehmen, dass jenes Schwefeleisen FeS_2 sei, und folglich, dass der Arsenopyrit aus FeAs_2 und FeS_2 bestehe.

Die durch Erhitzen erfolgte Zersetzung des Arsenopyrites kann nach den Resultaten meiner Versuche durch folgende Formeln veranschaulicht werden:

Nach Berthier*) verliert der Arsenopyrit beim Glühen die Hälfte

*) Ann. de Chimique et de Physique **62**, Juin 1836. — Journal f. pr. Chemie **10**, 43.

seines Schwefel- und dreiviertel seines Arsengehaltes. Zieht man dagegen in Betracht, dass bei meinem Versuche aus 2,3798 g Arsenopyrit 4,2338 g Eisensulfür gebildet wurden, welche 0,4490 g Schwefel oder 18,86 % des zum Versuche angewendeten Arsenopyrites erfordern, so kann, da der Csiklovaer Arsenopyrit nach meiner Analyse *) nur 20,24 % Schwefel enthält, derselbe durch Glühen nur $20,24 - 18,86 = 1,38$ % Schwefel verloren haben.

Aus meinen Versuchen folgt, dass im Arsenopyrit beim Glühen fast der ganze Schwefel in Gestalt von FeS gebunden bleibt, während fast der ganze Arsengehalt frei wird und sublimirt.

Das aus der Verbrennungsröhre strömende Kohlendioxydgas leitete ich in verdünnte salpetersaure Silberoxydlösung, wo sich eine kleine Menge eines schwarzen Niederschlages bildete, welcher nicht näher untersucht wurde.

Die Versuche sind in einer gut ziehenden Kapelle zu machen.

*) Természetrajzi Füzetek 1885, 9, 3, 4, p. 291. S. diese Zeitschr. 11, 270.