diesem Chlorschwefel und Arsenikchlorür, welche oben mit der Formel $\text{AsCl}^3 + 3\text{SCl}$ bezeichnet wurde, müßte dann eigentlich die Formel $2\text{AsCl}^3 + 3\text{SCl}^2 + 3\text{S}$ gelten. — Offenbar giebt das Schwefelarsenik mit dem Chlor aus dem Grunde nicht analoge Verbindungen, wie Schwefelzinn und Schwefelantimon, weil das Schwefelchlorid, SCl^2 , sich nur mit den höchsten Chlorverbindungen von Metallen zu verbinden scheint. Vom Arsenik existirt indessen keine der Arsensäure analoge Chlorverbindung, AsCl^5 . Würde sie dargestellt werden können, so würde dieselbe eine ähnliche Verbindung mit dem Schwefelchlorid geben, wie das Antimonchlorid, SbCl^5 .

Dafs die dem Schwefelchlorid, SCl^2 , entsprechend zusammengesetzte schweflichte Säure, wenn sie im wasserfreien Zustande mit trockenem Ammoniak verbunden wird, einen festen Körper bildet, der krystallinisch und von gelber Farbe ist, und in welchem durch Behandlung mit Wasser die schweflichte Säure in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure zerfällt, ist schon oben erwähnt worden. Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche durch die Formel $\text{NH}^3 + 2\ddot{\text{S}}$ ausgedrückt werden kann, ist ganz der der Zinnverbindung, $\text{SnCl}^2 + 2\text{SCl}^2$, entsprechend, indem wasserfreies Ammoniak und Zinnchlorid mit zwei Atomen, ersteres von schweflichter Säure, letzteres von dem derselben entsprechenden Schwefelchlorid, vereinigt sind.

IV. *Ueber zwei norwegische Kobalterze von den Skutteruder Gruben; von Th. Scheerer, Hüttenmeister auf Modums Blaufarbenwerk in Norwegen.*

Unter den Krystallen, welche auf den Skutteruder Gruben vorkommen, unterscheidet man durch das äussere Ansehen leicht drei Arten. Die erste Art ist der ge-

wöhnliche normale Glanzkobalt, der sich durch seine, fast stets pentagondodecaëderische Krystallform und seinen röthlichen Glanz auszeichnet. Die andern beiden Arten haben diesen Stich in's Röthliche durchaus nicht, und unterscheiden sich auch durch die Krystallform sehr wesentlich. Diese Kobaltspecies, welche sowohl durch den hiesigen Inspector, Hrn. Roscher, so wie durch den Bergmeister, Hrn. Böbert, schon seit einer Reihe von Jahren beobachtet sind, habe ich zum Gegenstande einer näheren, sowohl analytischen als krystallographischen, Untersuchung gemacht, von der ich hier die Resultate mittheilen will.

Erste abweichende Art. Dieselbe kommt sowohl derb als krystallisirt vor, hat einen lebhaften Arsenikkiesglanz, und, dem äußeren Ansehen nach, auch ganz dieselbe Krystallform, selbst bis auf die charakteristische brachydiagonale Streifung des letzteren Minerals. Die Härte weicht ebenfalls nicht merklich von der des Arsenikkieses ab, und auch das specifische Gewicht $= 6,23$ ist so wenig von dem des Arsenikkieses verschieden, daß man aus allen diesen Merkmalen schließsen sollte, einen normalen Arsenikkies vor sich zu haben, wenn man sich nicht leicht durch chemische Versuche überzeugen könnte, daß diese, dem Arsenikkies so ähnlichen Krystalle einen nicht unbedeutenden Kobaltgehalt besitzen. Eine Analyse erschien also hier vor der Hand als das Wichtigste, um dem Wesen des Minerals auf die Spur zu kommen. Ich nahm daher mehrere, 2 bis 3 Linien lange Krystalle, zerstiess sie gröblich, und unterwarf einen Theil der erhaltenen Stücke der Analyse. Dieselbe wurde auf die von mir früher ¹⁾ beschriebene Art unternommen, jedoch so, daß der Arsenik auf die gewöhnliche Art durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoffgas bestimmt wurde. Es ergab sich hierbei folgende Zusammensetzung:

1) Siehe S. 104 dieses Bandes.

17,57 Schwefel

47,55 Arsenik

26,54 Eisen

8,31 Kobalt

 99,97.

Ich versuchte nun die numerische Gestalt dieser Zusammensetzungsart durch Formeln auszudrücken, und fand, dafs keine dieselbe so genau wieder gab, als:

oder mit Worten: das Mineral erschien als eine chemische Verbindung von 3 Atomen Arsenikkies mit 1 Atom (eisenfreien) Glanzkobalt. Diese Formel giebt nämlich folgendes numerische Verhältnifs:

19,76 Schwefel

46,18 Arsenik

25,00 Eisen

9,06 Kobalt

 100,00

welches, scheint mir, genau genug mit der Analyse übereinstimmt, indem man sich nur einen kleinen Theil Kobalt durch Eisen, und einen Theil Schwefel durch Arsenik ersetzt zu denken braucht.

Die Idee, dafs das hier untersuchte Mineral weiter nichts sey, als ein kobalthaltiger Arsenikkies, d. h. ein Arsenikkies, in welchem *mehr oder weniger* von dessen Eisengehalt durch Kobalt ersetzt sey, lag zu nahe, als dafs ich es bei *einer* Analyse hätte bewenden lassen können. Ich analysirte daher den zurückgebliebenen Theil der Krystallstücke (welche, ihrer gröblichen Form wegen, nicht mit den vorigen als von gleicher Mengung betrachtet werden konnten), und fand:

17,34 Schwefel

46,76 Arsenik

26,36 Eisen

9,01 Kobalt

 100,47

in nicht sehr grofser Abweichung von der ersten Analyse. Auch hiermit noch nicht zufrieden, unterwarf ich einen einzelnen Krystall, welcher 1,003 Grm. wog, der analytischen Untersuchung. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

18,06	Schwefel
46,01	Arsenik
26,97	Eisen
8,38	Kobalt
<hr/>	
99,42.	

Um nun völlig sicher zu seyn, probirte ich auch eine Quantität des derb vorkommenden Minerals blofs auf seinen Kobaltgehalt, und fand:

10,8 Kobalt.

Dieser hohe Gehalt schien wieder der Selbstständigkeit meines Minerals ungünstig zu seyn; jedoch, da ein derbes Stück angewendet wurde, so war eine Einmischung von Glanzkobalt denkbar. Um endlich meinem Zweifel durch einen entschiedenen Schritt ein Ende zu machen, benutzte ich eine Mittheilung des Hrn. Inspector Roscher. Derselbe hatte nämlich durch Kobalt-Schmelzproben bemerkt, dafs der Kobaltgehalt in diesem Minerale abnehme, je gröfser die Krystalle seyen. Ich untersuchte daher den gröfsten Krystall, den ich mir verschaffen konnte. Hr. Bergmeister Böbert hatte die Güte, mir denselben zu überlassen. Dieser Krystall war beinahe einen Zoll lang und etwa einen halben breit. Da es nur auf den relativen Gehalt an Eisen und Kobalt ankam, bestimmte ich auch nur diesen. Das Durchschnittsresultat zweier sorgfältiger, sehr wenig von einander abweichender Proben war:

28,77	Eisen
6,50	Kobalt.

Dieses Ergebnifs warf meine ganze frühere Theorie über den Haufen, und ich glaube es ist dadurch erwiesen, dafs das in Rede stehende Mineral nur als ein kobalt-

haltiger Arsenikkies zu betrachten ist. Der Kobaltgehalt in demselben kann jedoch nicht als blofs mechanisch eingemengt betrachtet werden, wie sich leicht ergibt, wenn man die bei den verschiedenen Analysen erhaltenen numerischen Werthe des Eisen- und Kobaltgehaltes zusammenlegt. Nämlich:

	1.	2.	3.	4.
Eisen	26,54	26,36	26,97	28,77
Kobalt	8,31	9,01	8,38	6,50
	<hr/> 34,85	<hr/> 35,37	<hr/> 35,35	<hr/> 35,27.

Das Kobalt ersetzt also wirklich das Eisen. Sehr merkwürdig bleibt jedoch stets der sich bei Krystallen von mittlerer Gröfse so gleich bleibende Kobaltgehalt, und das Abnehmen desselben bei der Zunahme der Krystalle. — Das bei den Analysen erhaltene Eisenoxyd und Kobaltoxyd ward stets einer weiteren Prüfung unterworfen, ohne dafs sich bemerkbare Verunreinigungen auffinden liefsen.

Ich war nun begierig zu sehen, welche Verschiedenheit in der Krystallform der Kobaltgehalt beim Arsenikkies hervorbringe. Zum Messen eigneten sich nur die kleinsten, meist unter einer Linie langen Krystalle, da die gröfseren zu viel Streifung, Krümmung und dergleichen Unebenheiten zeigten.

Die am häufigsten vorkommende Krystallform war die, wie sie Fig. 11 Taf. I zeigt, also, dem Habitus nach, ganz die rhombische des Arsenikkieses. Die Flächen rr' des horizontalen brachydiagonalen Prisma's $m\bar{P}\infty$ sind häufig so verlängert, dafs die Krystalle dadurch ein säulenartiges Ansehen erhalten. Sie sind, auch bei den kleinsten Krystallen, so stark gestreift, dafs sie keine genaue Messung gestatten. Die Flächen MM' des verticalen Prisma's ∞P waren bei den gröfseren ziemlich bedeutend ausgehöhlt, gerade wie es oft beim Arsenikkies der Fall ist. Auch bei den kleineren Krystallen mochte diese Aushöhlung stattfinden, jedoch wies sie

sich in keinem dem Auge bemerkbaren Grade. Bei drei verschiedenen Krystallindividuen ward durch Messung mittelst eines Apel'schen Reflexionsgoniometers gefunden:

- 1) $M : M' = 111^\circ 40'$
- 2) $M : M' = 111 \quad 49$
- 3) $M : M' = 112 \quad 2$

Beim Arsenikkies ist:

$$M : M' = 111^\circ 53'.$$

Ob nun die hier stattfindende Abweichung von jener Krümmung, oder von dem verschiedenen Kobaltgehalte herrührt, will ich nicht entscheiden.

Die Flächen gg' des horizontalen makrodiagonalen Prisma's $\bar{P}\infty$ waren bei allen Krystallen die am besten ausgebildeten. Ich erhielt bei verschiedenen Individuen folgende Resultate:

- 1) $g : g' = 58^\circ 30'$
- 2) $g : g' = 58 \quad 32$
- 3) $g : g' = 58 \quad 29$
- 4) $g : g' = 58 \quad 26$
- 5) $g : g' = 58 \quad 30$

während beim Arsenikkies ist:

$$g : g' = 59^\circ 22'.$$

Diese constante Abweichung von beinahe einem ganzen Grade ist zu bedeutend, als daß sie als unwesentlich betrachtet werden könnte. *Der Kobaltgehalt im Arsenikkies scheint also besonders auf die Verkürzung der Brachydiagonale zu wirken.*

Einer Combination, welche, meines Wissens nach, nicht beim Arsenikkies vorkommt, will ich noch hier gedenken. Dieselbe ist, wie Fig. 12 Taf. I sie zeigt. Die p Flächen sind gleich einem makrodiagonalen Flächenpaar $= \infty \bar{P} \infty$, und xx' ist eine Pyramide $m'Pn'$, welche die Combinationskante von Mg parallel abstumpft. Vermittelst der Combinationsgleichung:

$$m'n'(m''n - mn'')rr'' + r'm'(r''m - rm'')nn'' \\ n'r'(n''r - nr'')mm'' = 0,$$

wo m, n, r die Parameter der Flächen $g, g',$ und m'', n'', r'' die der Flächen M, M' sind, die gesuchten Parameter von x, x' dagegen m', n', r' , findet man:

$$n' = \frac{m'}{m' - 1}, \text{ also: } m' \bar{P} \frac{m'}{m' - 1}.$$

Die Flächen x, x' waren jedoch nicht so spiegelnd, daß m' hätte bestimmt werden können. Sehr interessant, besonders in krystallographischer Hinsicht, wäre es, zu untersuchen, ob nicht durch Zunahme des Kobaltgehaltes ein Uebergang des kobalthaltigen Arsenikkieses in den Glanzkobalt stattfindet. Es scheint aber, daß die Lücke von einigen 30 Proc. bis zu 10 Proc. Kobaltgehalt nicht ausgefüllt sey. Dennoch werde ich aber in der Folge mein Augenmerk darauf richten, diese Uebergangsglieder zu finden.

Die Ansicht, daß das hier betrachtete Mineral ein kobalthaltiger Arsenikkies sey, gewinnt noch mehr Wahrscheinlichkeit durch folgende geognostische Thatsache: Das Kobaltlager von Skutterud, welches ziemlich genau senkrecht fällt und von Nord nach Süd streicht, endet plötzlich in einem südlichen Gebirgsabhänge. Verfolgt man das Streichen des Kobaltlagers etwa eine Meile, so findet sich, jenseits eines Flusses (des Storelv), ein kobaltfreies *Arsenikkieslager* von ungefähr derselben Schichtenstellung. Es scheint also, daß die Entstehung des Arsenikkies- und des Kobaltlagers gleichzeitig gewesen sey, und daß letzteres das erste mit Kobalt versehen habe, so weit es selbst reichte.

In seinem Handbuche der Oryktognosie führt Steffens einen »partiell decrescirenden« Glanzkobalt auf. Die Beschreibung dieses Minerals paßt in vielen Stücken auf das hier beschriebene, und es ist mehr als wahrscheinlich, daß Steffens diesen kobalthaltigen Arsenikkies damit meint.

Zweite abweichende Art. Dieselbe ist durch ihren starken Zinn- ja fast Silberglanz ausgezeichnet, und ihr großes specifisches Gewicht $\approx 6,78$ charakterisirt sie noch mehr. Sie findet sich sowohl derb, als mit mehr oder weniger deutlichen tesserale Spaltungsflächen und auch in einzelnen Krystallen ausgebildet.

Eine Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

77,84 Arsenik
20,01 Kobalt
0,69 Schwefel
1,51 Eisen
Spur Kupfer
<hr/>
100,05

welche ziemlich scharf mit dem numerischen Verhältniß paßt, welches die Formel

giebt, nämlich:

79,26 Arsenik
20,74 Kobalt
<hr/>
100,00

sobald man annimmt, daß etwas Arsenik durch Schwefel, und etwas Kobalt durch Eisen ersetzt sey.

Bei der Analyse dieses Minerals will ich eines Umstandes gedenken, welcher vielleicht Manchem unbekannt seyn könnte. Wenn man nämlich die Auflösung desselben in Salpetersäure oder Königswasser mit Schwefelwasserstoffgas fällt, so erhält man zuerst einen oranienrothen Niederschlag, etwa von der Farbe des Schwefelantimons, aber nicht von der flockigen Beschaffenheit desselben. Nach Verlauf einiger Zeit hört jedoch dieser so gefärbte Niederschlag auf, und es bildet sich dann nur der bekannte des Schwefelarseniks. Unterbricht man die Operation, sobald man das Aufhören des rothen Niederschlags merkt, und filtrirt denselben, so findet man,

dafs sich die abfiltrirte Masse ganz wie Schwefelarsenik verhält. Verflüchtigt man dieselbe jedoch, so läfst sie einen höchst unbedeutenden Rückstand, welcher sich in Salzsäure mit grünlicher Farbe löst, und sich sowohl vor dem Löthrohre, als auf nassem Wege als Kupfer ausweist. Behandelt man das gepulverte Mineral zuerst mit Salzsäure, so wird fast gar nichts von demselben gelöst. Das Wenige des Gelösten giebt aber mit Schwefelwasserstoffgas einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer. Wird darauf das so durch Salzsäure behandelte Mineral in Salpetersäure oder Königswasser gelöst, so giebt es durch Schwefelwasserstoff nicht mehr jenen oranienrothen Niederschlag. Es ist also hierdurch erwiesen, dafs eine Spur von Kupfer dem Schwefelarsenik eine röthliche Farbe mittheilt. Wahrscheinlich ist dieses Kupfer in einer Spur von mechanisch eingemengtem Kupferkies enthalten.

Das krystallisirte Mineral hat, bei den von mir beobachteten Krystallen, stets die Hauptgestalt des Octaëders mit untergeordneten Würfel-, Rhombendodecaëder- und Ikositetraëder-Flächen. Diese letztere fehlen an keinem Krystalle. Ich mafs den Neigungswinkel einer solchen Fläche zu der des Octaëders, und fand:

$$160^{\circ} 33',$$

woraus sich ergibt, dafs das Ikositetraëder ein 202 (Parameter = 2 : 1 : 2) ist, also gerade wie es an dem gewöhnlichen Speiskobalt vorkommt.

Ein Verhältnifs, von dem ich mir anfangs ein sehr interessantes Resultat versprach, ist das Vorkommen von Krystallen dieses Minerals, welche mit Krystallen des normalen Kobaltkieses zusammengewachsen sind. Dieses Vorkommen ist nicht so selten, dafs es als eine einzelne Zufälligkeit angesehen werden könnte. So viel ist gewifs, dafs die Zusammenwachsung nicht nach den bisher bekannten Gesetzen der Zwillingsbildung stattfindet; welche Regel aber dabei obwalte, habe ich bis jetzt noch

nicht ausfindig machen können. Sehr wahrscheinlich sind die weissen Kobaltkrystalle später entstanden, als die röthlichen, weil man fast stets die letzten völlig ausgebildet findet, und die erstere aufsitzend. Sie können sich daher wohl auch ohne Gesetzmässigkeit an die hervorstehenden Kanten der Glauzkobaltkrystalle angesetzt haben.

Das hier in Rede stehende Mineral ist offenbar dasselbe, welches Breithaupt schon früher als »Tesseral kies« beschrieben hat; nur standen demselben keine Krystalle zu Gebote. Seit sich aber diese fanden, ist, glaube ich, der Name Tesseral kies nicht mehr passend, da der Würfel an den Krystallen sehr untergeordnet vorkommt, und die tesseralen Spaltungsflächen sich nur an einzelnen Stücken, und selbst da undeutlich (nur im Grossen) zeigen. Im Kleinen hat das Mineral einen muschligen Bruch, ohne bemerkbares krystallinisches Gefüge. Ich schlage daher vor, dieses Mineral, wegen seines grossen Arsenikgehaltes, *Arsenikkobaltkies* zu nennen.

Derb vorkommende Kobalterze von den drei hier gedachten Arten kann man, wenn man in Ungewissheit über ihre Art seyn sollte, sehr leicht durch das Löthrohr unterscheiden. In einer offenen Glasröhre gelind geröstet, giebt der Arsenikkobaltkies ein rosenrothes, der Glauzkobalt ein schmutzig violettes, und der kobalthaltige Arsenikkies ein braunschwarzes Pulver. Zugleich giebt sich ersterer, sowohl im Kolben, wie in der Glasröhre, durch die Menge des sich sehr leicht sublimirenden Arseniks und der arsenichten Säure, so wie durch die nur schwache Spur von Schwefelreaction zu erkennen.