1834. ANNALEN No. 34.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXXVIII. *Chemische Untersuchung des Nadelerzes;*

von Herrmann Frick.

Die chemische Zusammensetzung des Nadelerzes ist zuerst durch John [1]) bestimmt worden. Er zeigte durch seine Untersuchungen, dafs dasselbe nicht, wie man bisher annahm, ein Chromerz sey, sondern eine Verbindung hauptsächlich von Wismuth, Blei, Kupfer und Schwefel, in welcher die Bestandtheile in folgenden Verhältnissen enthalten sind:

Wismuth	43,20
Blei	24,32
Kupfer	12,10
Nickel	1,58
Tellur	1,32
Schwefel	11,58
Verlust	5,90
	100,00

Nickel und Tellur werden nur vermuthungsweise darin angegeben; die Versuche, aus welchen John die Anwesenheit dieser Substanzen vermuthet hat, sind keinesweges entscheidend, auch habe ich bei meinen Versuchen diese Substanzen nicht darin entdecken können. — Die Ursache des starken Verlustes von 5,90 Proc., der bei der Analyse stattgefunden hat, sucht John theils in oxydirtem Schwefel, theils in Sauerstoff.

Berechnet man die Schwefelmengen, die die angegebenen Metalle aufnehmen, so findet man, dafs sie in

1) Gehlen's Journal für Chemie, Physik und Mineralogie, Bd. V S. 227.

keinem einfachen Verhältnisse stehen. — Berzelius [1]) hat zwar nach der John'schen Analyse eine Formel für die Zusammensetzung des Nadelerzes aufgestellt, nämlich:

$$\dot{C}u\,\dot{B}i + \dot{P}b\,\dot{B}i$$ [2]),

aber diese Formel ist, als die einfachste Art, in welcher sich die von John im Nadelerze gefundenen Metalle verbinden, mehr angenommen, als aus der Analyse selbst abgeleitet. Dieser Umstand sowohl, als auch der starke Verlust bei der John'schen Analyse machten eine neue Untersuchung des Nadelerzes wünschenswerth, und hatten mich veranlafst, eine solche zu unternehmen. — Sämmtliche Analysen hatte ich Gelegenheit im Laboratorium des Professor H. Rose anstellen zu können. — Das von mir untersuchte Nadelerz war, wie das von John untersuchte, aus den Goldgängen von Beresow im Ural, welches auch bis jetzt noch der einzige bekannte Fundort desselben ist. Es findet sich daselbst, wie bekannt, meistentheils nur in mehr oder weniger dikken, gewöhnlich doch nur in sehr dünnen und nadelförmigen prismatischen Krystallen, die auf der Oberfläche stark gestreift, nach einer Richtung paralell der Hauptaxe unvolikommen spaltbar und stets in Quarz eingewachsen sind. Seltener kommt es in kleinen derben Partien im Quarze vor, in welchen es einen unebenen Bruch zeigt. Es hat auf dem frischen Bruche eine schwärzlich bleigraue Farbe und Metallglanz, läuft jedoch nach und nach bräunlich an. Die Härte ist unter der des Kalkspaths; das specifische Gewicht beträgt, nach Karsten, 6,125, bei meinen Versuchen fand ich es 6,757. Es ist

1) Anwendung des Löthrohrs, S. 137.

2) Die von Berzelius aufgestellte Formel heifst eigentlich:

$$\dot{P}b^3\,\dddot{B}i + \dot{C}u^3\,\dddot{B}i.$$

Aus den neueren Untersuchungen von H. A. Stromeyer folgt indessen, dafs die bekannte Schwefelungsstufe des Wismuths mit $\dot{B}i$ zu bezeichnen ist.

vielleicht etwas zu hoch, denn ungeachtet die Stücke, die gewogen wurden, sorgfältig ausgesucht und zerkleinert waren, so enthielten sie doch noch, wie die Analysen ergaben, die später mit denselben Stücken unternommen wurden, etwas Gold, das sehr häufig in das Nadelerz eingesprengt vorkommt, aber die Menge desselben war sehr gering, so dafs sie nicht die Ursache des Unterschiedes mit der Angabe von Karsten ausmachen kann. Das Verhalten vor dem Löthrohr ist von Berzelius ausführlich beschrieben worden.

2,815 Grm. des von aller Bergart und eingesprengten Goldes mit vieler Sorgfalt befreiten Erzes wurden zum feinen Pulver zerrieben, mit Salpetersäure gekocht und oxydirt. Es löste sich Kupfer und Wismuth, so wie auch etwas Blei und Schwefel auf, und es bildete sich ein unauflöslicher Bodensatz von schwefelsaurem Bleioxyd. Letzterer wurde von etwas eingemengtem Golde (0,0206 Gr.) durch Schlemmen getrennt, auf einem gewogenen Filtrum, mit einer geringen Menge Schwefel, der sich noch nicht oxydirt hatte, filtrirt, und mit Wasser, zu dem etwas Salpetersäure gesetzt war, ausgesüfst. Der Niederschlag wog getrocknet 1,1074 Grm., nachdem er geglüht und der Schwefel verbrannt war 0,658 Gr.; er bestand also aus 0,2074 Gr. Schwefel und 0,658 Gr. schwefelsaurem Bleioxyd, welche 0,4493 Gr. Blei und 0,0698 Gr. Schwefel enthalten.

Zu der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde eine Auflösung von Chlorbarium hinzugesetzt, wobei jedoch so viel wie möglich ein Ueberschufs vermieden wurde. Der gefällte schwefelsaure Baryt wog 1,477 Gr., die 0,1996 Gr. Schwefel enthalten. Die gesammte in dem Nadelerz enthaltene Schwefelmenge beträgt also 0,4768 Grm.

Nachdem das zur Fällung der Schwefelsäure im Ueberschufs hinzugesetzte Chlorbaryum wieder durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt worden war, wurde die

Flüssigkeit mit einen hinreichenden Ueberschufs von kaustischem Kali längere Zeit gekocht, um das Bleioxyd, welches sich nicht gänzlich als schwefelsaures Bleioxyd niedergeschlagen hatte, vom Wismuthoxyd und Kupferoxyd zu trennen und aufzulösen. Das gefällte Wismuth- und Kupferoxyd wurde filtrirt, in Salpetersäure wieder aufgelöst und das Wismuthoxyd aus der sauren Auflösung vom Kupferoxyd durch kohlensaures Ammoniak getrennt. Das vollständig aus der Flüssigkeit sich abgesetzte Wismuthoxyd wurde filtrirt, der Niederschlag noch zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, um noch die letzten Antheile Kupferoxyd auszuziehen, was indessen nicht ganz gelingen wollte, da der Niederschlag doch immer noch etwas grünlich aussah. Das Wismuthoxyd wog nach dem Glühen 1,455 Grm., die 1,3076 Grm. Wismuth enthalten. Aus der von Wismuthoxyd abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit wurde das Kupferoxyd durch Kochen mit kaustischem Kali gefällt, nachdem vorher durch gelindes Abdampfen das kohlensaure Ammoniak verjagt worden war; der erhaltene Niederschlag wog 0,3705 Grm. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, das einen geringen Niederschlag von Schwefelkupfer hervorbrachte, der geglüht 0,0115 Grm. Kupferoxyd gab. Beide Mengen von Kupferoxyd entsprechen hiernach 0,3049 Grm. Kupfer. In der alkalischen Flüssigkeit, die beim Fällen des Kupferoxyds und Wismuthoxyds durch Kochen mit einem Ueberschufs von kaustischem Kali erhalten wurde, setzte ich so lange Salpetersäure hinzu, bis sie nur noch schwach alkalisch reagirte, darauf wurde das in der Auflösung enthaltene Bleioxyd durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen. Das gefällte oxalsaure Bleioxyd gab geglüht 0,1003 Grm. Bleioxyd, die 0,0928 Blei enthalten. Die sämmtliche in dem Mineral enthaltene Menge Blei beträgt also 0,5421 Grm.

Zieht man die 0,0206 Gold, die nur als zufällig bei-

gemengt zu betrachten sind, von der ganzen Menge des untersuchten Erzes ab, so ergiebt sich nach dieser Analyse folgendes Resultat.

	Gramme.	Procente.
Schwefel	0,4768	17,06
Wismuth	1,3076	46,79
Blei	0,54,21	19,38
Kupfer	0,3049	10,91
	2,6314	94,14.

Eine zweite Analyse auf gleiche Weise ausgeführt gab nachstehendes Resultat:

	Gramme.	Procente.
Schwefel	0,5773	17,00
Wismuth	1,2370	36,43
Blei	0,6087	17,92
Kupfer	0,4174	12,29
	2,8404	83,64.

Nicht nur der grofse Verlust, sondern auch das so sehr verschiedene relative Verhältnifs in den Bestandtheilen der beiden Analysen, bei welchen ganz derselbe Gang der Untersuchung beobachtet worden war, liefsen vermuthen, dafs die angewandte Methode, Wismuth von Blei zu trennen, nicht geeignet wäre, genaue Resultate zu geben. Ich wendete deshalb eine andere an, bei der ich hoffen konnte bessere Resultate zu erhalten.

2,022 Grm. fein geriebenes Nickelerz wurden, in einer kleinen Kugel von Glas, woran zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet waren, einem fortwährenden Strom von trocknem Chlorgas ausgesetzt, während die Kugel mäfsig, aber anhaltend erwärmt wurde. Chlorschwefel und Chlorwismuth destillirten über, und wurden in einer Flasche unter Wasser, das mit Salpetersäure versetzt war, aufgefangen.

Da eine starke Hitze sorgfältig vermieden werden

mufste, um nicht das Chlorblei mit überzutreiben, so wurden fast zwölf Stunden erfordert, bis alles Chlorwismuth überdestillirt war. Nachdem sich kein Chlorschwefel und Chlorwismuth von der Glaskugel aus mehr bildete, liefs man dieselbe erkalten, während noch Chlorgas darüber geleitet wurde. Die in der vorgelegten Flasche enthaltene Flüssigkeit wurde so lange erwärmt, bis alles freie Chlor verjagt war. Der nicht oxydirte Schwefel auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, wog 0,0158 Grm. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde wog 2,204 Grm., die 0,3014 Grm. Schwefel enthalten; die ganze Schwefelmenge betrüge hiernach 0,3199 Gramme.

Durch die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit liefs ich einen Strom Schwefelwasserstoffgas durchstreichen. Das gefällte Schwefelwismuth wurde in Salpetersäure oxydirt, und das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak gefällt, der Niederschlag wog nach dem Glühen 0,7663 Grm. Die von Wismuthoxyd abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoffammoniak noch einen geringen Niederschlag von Schwefelwismuth, aus welchem auf die erwähnte Weise 0,0012 Grm. Wismuthoxyd erhalten wurden. Beide Wismuthoxydmengen (0,7675 Grm.) enthalten 0,6897 Grm. Wismuth.

Zu dem nicht überdestillirten Chlorblei und Chlorkupfer wurde etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt; das Chlorkupfer bestand aus Kupferchlorür und Kupferchlorid; ersteres verwandelte sich indessen, nach dem Zusatz der Säure und durch Erwärmen beim Zutritt der Luft, nach und nach in Chlorid, das vom Chlorblei durch Alkohol getrennt, auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol ausgesüfst wurde. Sein Gewicht betrug 0,984 Grm. Diese enthielten noch etwas eingemengten Quarz, sie wurden deshalb in vielem Wasser aufgelöst

und vom Quarze filtrirt, der 0,03 wog. Die Menge des Chlorbleis beträgt also nur 0,954 Grm., die 0,719 Grm. Blei enthalten. Aus der von Chlorblei abfiltrirten spirituösen Flüssigkeit wurde das Kupferchlorid, nachdem der Alkohol abgedampft worden war, durch Kochen mit kaustischem Kali gefällt. Es wog 0,294 Grm., die 0,235 Grm. Kupfer entsprechen. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoffammoniak keinen Niederschlag.

Läfst man den Quarz als zufällig beigemengt fort, so giebt die Analyse folgendes Resultat:

Schwefel	0,3199	Grm.	oder	16,05	Proc.
Wismuth	0,6897	-	-	34,62	-
Blei	0,711	-	-	35,69	-
Kupfer	0,235	-	-	11,79	-
	1,9556			98,15.	

34,62 Th. Wismuth verbind. sich mit 7,85 Th. Schwefel zu $\dot{B}$

35,74 - - - - - 5,57 - - - $\dot{P}b$

11,79 - Kupfer - - - 2,96 - - - $\dot{C}u$

Diese Schwefelmengen machen zusammen 16,38 Procent aus, welche Zahl mit der gefundenen Schwefelmenge sehr gut übereinstimmt, und verhalten sich ziemlich genau untereinander wie die Zahlen 3 : 2 : 1.

Eine zweite Analyse, auf dieselbe Weise ausgeführt, gab ein sehr ähnliches Resultat, nämlich:

Schwefel	0,1926	16,61	Schwefel
Wismuth	0,4225	36,45	8,26
Blei	0,4179	36,05	5,60
Kupfer	0,1228	10,59	2,69
	1,1558	99,70	16,55

Die Zusammensetzung des Nadelerzes mufs also, hiernach mit der Formel:

$$\dot{C}u\,\dot{B}i + 2\,\dot{P}b\,\dot{B}i$$

bezeichnet werden.

Das Verhältnifs des Schwefelkupfers zum Schwefelblei im Nadelerz ist das nämliche wie im Bournonit, in welchem jene beiden Schwefelmetalle mit Schwefelantimon verbunden sind. Die Formeln, durch welche die Zusammensetzung von beiden Mineralien, vom Nadelerz und vom Bournonit, ausgedrückt werden können, würden die gröfste Aehnlichkeit mit einander haben, wenn, wie sonst das Schwefelwismuth ähnlich dem Schwefelantimon, durch $\dddot{B}$ bezeichnet würde. Diese Aehnlichkeit in der Zusammensetzung beider Mineralien hat mich auch bewogen, in der Formel für das Nadelerz das Schwefelwismuth für das elektronegative Schwefelmetall zu halten, obgleich es mir nicht bekannt ist, dafs Schwefelwismuth mit starken basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze bilden kann, wogegen auch die vollkommene Unauflöslichkeit desselben in Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu sprechen scheint.

Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyd.

Schon oben hatte ich bemerkt, dafs der grofse Verlust und verschiedene Gehalt an Wismuth und Blei in den beiden ersten Analysen wohl in der Trennungsmethode beider Metalle zu suchen sey. A. Stromeier führt zwar an [1]), dafs man Wismuthoxyd von Bleioxyd durch Kochen mit einem Ueberschufs von kaustischem Kali vollständig trennen könne, doch wiederholte Versuche, die ich hierüber machte, wollten mir diese Trennung nicht gelingen lassen, und überzeugten mich, dafs Bleioxyd eben so wenig von Wismuthoxyd, wie Zinkoxyd von Kupferoxyd, durch Kali vollständig sich scheiden lasse.

Von den Versuchen, welche ich hierüber mit ganz reinem Material anstellte, will ich nur zwei anführen, die noch die besten Resultate gaben.

0,78 Grm. Blei und 0,6878 Grm. Wismuth wurden

1) Diese Annalen, Bd XXVI S. 553.

in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit kohlensaurem Natron der Sättigung nahe gebracht und mit einem bedeutenden Ueberschufs von kaustischem Kali zu wiederholten Malen gekocht. Der Niederschlag wog 0,9975 Grm.; 0,6878 Grm. Wismuth geben aber 0,76535 Grm. Wismuthoxyd, folglich enthielt der Niederschlag noch 0,2155 Grm. Bleioxyd, die nicht vom Kali aufgelöst worden waren. Bei einem zweiten Versuche wurden 0,7764 Grm. Blei und 0,8298 Grm. Wismuth genommen und dieselben auf dieselbe Weise behandelt, der Niederschlag wog 1,109 Grm.; 0,8298 Grm. Wismuth geben aber nur 0,92336 Wismuthoxyd, daher auch hier 0,18564 Grm. Bleioxyd nicht von Kali aufgelöst wurden. Aus diesen Versuchen ergiebt sich also, dafs die von A. Stromeier angeführte Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, für quantitative Versuche wohl nicht anwendbar sey.

LXXIX. *Ueber eine eigenthümliche Zwillingsbildung des weifsen Speifskobaltes; von Carl Naumann.*

Ich habe früher einmal in diesen Annalen (Bd. VII S. 337) auf die Zwillingskrystalle des stänglichen Kobaltkieses von der Grube Daniel bei Schneeberg aufmerksam gemacht, welche mir damals mit dem Charakter des Tesseralsystems unvereinbar zu seyn, und auf eine hexagonale Krystallreihe zu verweisen schienen. Später äufserte jedoch mein College Breithaupt, dafs ihm die Formen dieser sonderbaren Zwillinge dennoch dem Tesseralsysteme anzugehören schienen, und demgemäfs ist auch in der vollständigen Charakteristik des Mineralsystems, S. 250, das Mineral als eine »in hexagonalen Axen zu stänglichen Zwillingen zusammengehäufte« Varietät des weifsen Speifskobaltes aufgeführt worden.