

## MINERALCHEMISCHE MITTHEILUNGEN.

VON

JOSEF LOCZKA.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 4. Mai 1887.)

## 1. Chemische Analyse eines Arsenopyrites von Avala in Serbien.

Von dem durch seine schönen Minerale berühmt gewordenen Orte Avala besitzt die k. ung. geologische Anstalt unter anderen eine Stufe, auf welcher nebst einem eisenreichen Sphalerit, Chalkopyrit, Pyrit und Calcit, schöne, stark glänzende Arsenopyritkrystalle sitzen. Herr JOHANN BÖCKH, Director der k. ung. geol. Anstalt, hatte die Güte, diese Stufe meinem Collegen Herrn Dr. ALEXANDER SCHMIDT und mir behufs krystallographischer, beziehungsweise chemischer Untersuchung bereitwilligst zu überlassen, wofür wir dem Herrn Director unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

Ueber den Habitus der Krystalle wird Herr Dr. A. SCHMIDT berichten. Das spec. Gewicht der sorgfältig ausgewählten Krystalle fand ich :

- |  |
|--|
| 1. Mit 0.4537 Gr. Substanz bei 20.5°C. = 6.0574. |
| 2. " 0.4534 " " " 21.8°C. = 6.0614.              |
| Mittelwerth... --- --- --- --- --- = 6.0594.     |

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

Der Gang der quantitativen Analyse war folgender: Das fein gepulverte Mineral wurde im Chlorstrom zersetzt, der zu Schwefelsäure oxydirte Schwefel als Bariumsulfat bestimmt, aus der abfiltrirten Lösung wurde der Ueberschuss des Bariums entfernt, das Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoffgas als Sulfide abgeschieden, filtrirt und nach BUNSENS 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 Zink enthielt, so wurde diese ammoniakalische Lösung mit der vom basischen essigsäuren Eisenoxyd abfiltrirten vereinigt, das Zink hierauf mit Schwefelammonium niedergeschlagen, filtrirt, im Wasserstoffstrom geglüht und als ZnS gewogen.

0·4431 Gr. des so behandelten Minerals gaben:

0·7002 Gr. Ba	SO <sub>4</sub>	entsprechend	0·096220 Gr. Schwefel
0·2189 "	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	0·153246 " Eisen
0·0031 "	Zn S	"	0·002076 " Zink
0·0011 "	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	"	0·000659 " Antimon
0·3883 "	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	"	0·187818 " Arsen
0·0010 "	unlöslicher Rückstand;		

in Procenten:

S	=	21·71
Sb	=	0·14
As	=	42·38
Fe	=	34·58
Zn	=	0·46
Unlöslicher Rückstand	=	0·22
		99·49

Der Rückstand enthielt Kieselsäure und Spuren von Calcium.

## 2. Einige auf die Zusammensetzung des Arsenopyrites bezügliche Versuche.

Bekanntlich verliert der Arsenopyrit bei Ausschluss der Luft geglüht viel seines Arsengehaltes. Ich habe diesen Verlust quantitativ bestimmt und ihn zu 40·55% gefunden.\*

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

Das Erhitzen geschah in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre 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 langte beiläufig 10—12 Cm. in die Verbrennungsröhre, die rechtwinkelig gebogene Ableitungsröhre endigte knapp hinter dem Kork. Vor dem Versuche wurde die Verbrennungsröhre

\* Természetráji Füzetek IX. 3, 4, 1885. p. 291.

ganz mit Kohlendioxyd gefüllt, das Porcellanschiffchen mit der bei 100°C. getrockneten und gewogenen Substanz auf einer Unterlage von dünner Asbestpappe 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 glühte ich Arsenopyrit von Csiklova zwei Stunden hindurch. Zuerst verdichtete sich an den kälteren Theilen der Röhre 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 Gr. Arsenopyrit wog nach dem Versuch 1·4113 Gr.

Der Verlust ist also 0·9685 Gr. = 40·69%.

Der grösste Theil des Glührückstandes löste sich unter Schwefelwasserstoffgas-Entwicklung in (1HCl: 2—3 H<sub>2</sub>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 zurückliess; zuletzt wurde das Filter wieder mit Alkohol gewaschen und bei 100—110°C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der so behandelte Rückstand wog 0·1775 Gr.; in Salzsäure löste sich also 1·2338 Gm., was 51·84% FeS entspricht.

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

2·3798 Gr. Arsenopyrit gab beim Glühen :

Glühverlust ... .. 0·9685 Gr. = 40·69% As + sehr wenig S.

Vom Glührückstand löste

sich in Salzsäure ... 1·2338 „ = 51·84% Fe S

Vom Glührückstand löste

sich nicht in Salzsäure 0·1775 „ = 7·45%.

Da der Löllingit viel mehr Arsen enthält, so glaubte ich, dass der Glühverlust bei diesem Mineral viel grösser sein wird als beim Arsenopyrit. Eine Probe gab ein negatives Resultat. Ich erhitzte 2·3361 Gr. Andreasberger Löllingit 2½ Stunden hindurch, es verflüchtete sich sehr wenig Schwefel und es bildete sich ein sehr dünner Arsenspiegel. Der Glührückstand wog 2·2983 Gr.; der Verlust war also 0·0378 Gr. = 1·61%.

Dieses verschiedene Verhalten der zwei Minerale konnte ich mir nur so erklären, dass im Arsenopyrit der Schwefel das Arsen frei macht, welches dann sublimirt, und da der Andreasberger Löllingit nach meiner Analyse\* nur 0·84% Schwefel enthält, so ist demnach der Glühverlust beim Löllingit auch sehr klein.

Um mich davon zu überzeugen, dass der Schwefel das Arsen aus seiner Eisenverbindung frei mache, glühte ich 0·9340 Gr. eines Gemisches von Löllingit und Schwefel (50% Löllingit und 50% Schwefel) zwei Stunden lang. Es sammelte sich an den kälteren Theilen der Röhre viel Schwefel, und wie die Untersuchung zeigte, auch viel Arsensulfid an; ein Arsenspiegel bildete sich nicht. Der Glührückstand wog 0·2116 Gr.; der Verlust war demnach 0·7224 Gr. = 77·34 %.

Der Glührückstand löste sich grösstentheils in starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf.

Es ist also hiedurch bewiesen, dass der Schwefel den Löllingit derartig zersetzt, dass unter Bildung von Eisensulfür (Fe S) Arsen frei wird, welches sich mit dem überschüssigen Schwefel zu Arsensulfid verbindet.

Bekanntlich verliert Pyrit oder Markasit beim Glühen beiläufig die Hälfte des Schwefels, während die andere Hälfte mit dem Eisen Eisensulfür FeS, bildet.

Diese Eigenschaften obiger Eisensulfide in Betracht ziehend, müssen diese Minerale mit Löllingit gemischt und erhitzt, aus letzterem auch Arsen frei machen, d. i. ihn zersetzen.

2·0863 Gr. einer aus 1·2817 Gr. Löllingit und 0·8046 Gr. Pyrit (61·45% Löllingit, 38·55% Pyrit) bestehenden innigen Mischung wurde zwei Stunden lang geglüht. Zuerst verflüchtete sich Schwefel, dann Arsensulfid und zuletzt bildete sich eine starke Arsenkruste. Der Glührückstand wog 1·4416 Gr.; der Glühverlust ist also 0·64447 Gr. = 30·90%. As + S. Salzsäure löste vom Glührückstand 0·8106 Gm. auf = 38·85% Fe S. Also blieb unersetzt Löllingit 0·6310 Gm. = 30·25% Löllingit.

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

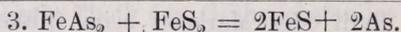
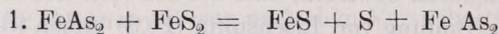
Nach den Resultaten dieser Versuche ist leicht einzusehen, dass im Arsenopyrit ein Schwefeleisen enthalten sein muss, welches beim Erhitzen einen Theil seines Schwefels verliert, welcher dann Arsen frei macht und sich mit dem mit Arsen verbunden gewesenen Eisen zu Eisensulfür vereinigt. Da nach den bisherigen Analysen die Zusammensetzung des Arsenopyrites annähernd dem Verhältnisse 1Fe : 2S, 1Fe : 2As entspricht, so muss

\* Értekezések a természettudományok köréből. Herausg. v. d. ung. Akademie, IX. B. d. Nro. 1. 1885. p. 8.

man annehmen, dass jenes Schwefeleisen  $\text{FeS}_2$  sei, und folglich, dass der Arsenopyrit aus  $\text{FeAs}_2$  und  $\text{FeS}_2$  bestehe.

Nach BERTHIER\* verliert der Arsenopyrit beim Glühen die Hälfte seines Schwefels, und drei Viertel seines Arsengehaltes. Nimmt man aber in Anbetracht, dass bei meinem Versuche von 2·3798 Gr. Arsenopyrit sich 1·2338 Gr. Eisensulfür ( $\text{FeS}$ ) bildete, wozu 0·4490 Gr. Schwefel nöthig ist, welche Schwefelmenge 18·86% des zum Versuche genommenen Arsenopyrites ausmacht; da der Csiklovaer Arsenopyrit aber nach meiner Analyse\*\* 20·24% Schwefel enthält, so kann der Arsenopyrit beim Glühen nur 20·24—18·86 = 1·38% Schwefel verloren haben; folglich bleibt im Arsenopyrit beim Glühen fast der ganze Schwefelgehalt in Gestalt von  $\text{FeS}$  gebunden, während fast der ganze Arsengehalt frei wird und sublimirt.

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



Die Versuche sind in einer gut ziehenden Kapelle zu machen.

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

## ANALYSE DES GASES DES ARTESISCHEN BRUNNENS VON PÜSPÖK-LADÁNY.

VON

Dr. KARL v. MURAKÖZY.

(Vorgelegt in der Fachsitzung der ung. Geologischen Gesellschaft am 4. Mai 1887.)

Der Brunnen ist ungefähr 270 M. tief und bildet das Eigenthum der ungarischen Staatsbahn. Sein Wasser hat nach der Untersuchung GRITNER'S, des Chemikers der ung. Staatsbahnen, die Temperatur von 22·4C°, und ent-

\* Ann. de Chimique et de Physique T. 62. Ju 1836; Journal f. pr. Chemie B. 10. p. 13.

\*\* Természetráji Füzetek IX, 3, 4. 1885. p. 291.

