

ANALYSE DES SKUTTERUDITS

VON

BJARNE SAMDAHL

Die erste Erwähnung des Skutterudits geschah im Jahre 1827 durch AUG. BREITHAUPT¹, dem sein Schwager das Mineral von den Kobaltgruben bei Skutterud in Norwegen, wo man es für Speiskobalt hielt, mitgebracht hatte. BREITHAUPT untersuchte das Mineral und fand daß es eine neue Kies-spezies war. Er konnte die reguläre Symmetrie der Substanz feststellen und nannte dieselbe nach der hexaëdrischen Spaltbarkeit, Tesseralkies. Die Härte war grösser als die des Kobaltits oder Kobaltkieses, und da eine Löthrohrprobe als wesentliche Bestandtheile Kobalt und Arsen ergeben hatte, schlug BREITHAUPT als zweiten Namen Hartkobaltkies vor.

Zehn Jahre später fand TH. SCHEERER² ein Mineral, welches er nach seiner Untersuchung für identisch mit dem früher von BREITHAUPT beschriebenen erklärte. SCHEERER, damals Hüttenmeister auf Modums Blaufarbenwerk, unternahm die erste quantitative chemische Analyse des Minerals. Derselbe bestimmte das Arsen durch Fällung mittels Schwefelwasserstoff und den Kobalt³ durch Zusammenschmelzen von Kobaltoxyd mit einer gewogenen Menge geschmolzenen sauren Natriumphosphats, Wägen der geglühten Masse und Abziehen der zugesetzten Menge des sauren Natriumphosphats.

Kurze Zeit danach wurde der Kies auch von WÖHLER⁴ analysiert. Diese Analysen die einigermassen übereinstimmen, ergaben folgende Resultate:

¹ Poggendorffs Annal. 9 S. 115 (1827).

² Pogg. Annal. 42 S. 553 (1837).

³ Pogg. Annal. 42 S. 109.

⁴ Pogg. Annal. 43 S. 592.

SCHEERER	WÖHLER:	
	das krystallisierte:	das derbe:
Arsen 77,84 0/0	79,2 0/0	79,0 0/0
Kobalt 20,01 „	18,2 „	19,5 „
Eisen 1,51 „	1,3 „	1,4 „
Schwefel 0,69 „		
Kupfer Spur.		
100,05 0/0	99,0 0/0	99,9 0/0

Dieser Analysen zufolge wurde das Mineral die Formel $CoAs_3$ zugeschrieben, von den unwesentlichen Zumischungen des Eisens und der Schwefelverbindungen abgesehen.

Wegen seines großen Arsengehaltes, und da der Würfel an den Krystallen sehr untergeordnet und undeutlich vorkommt, schlug SCHEERER vor, dieses Mineral Arsenikkobaltkies zu nennen. Doch hat die Benennung Tesseralkies, oft mit dem Namen Skutterudit (nach dem Fundort) zusammen, sich bis jetzt erhalten, und wird in den meisten modernen chemischen und mineralogischen Handbüchern benutzt. Das Mineral wird dort immer mit der Formel $CoAs_3$ angeführt.

Lange Zeit hindurch ist Skutterud bei Modum in Norwegen als einziger Fundort dieses Kobalterzes angesehen, während später, unter der Benennung Tesseralkies auch an anderen Orten ähnliche Erzen gefunden worden sind, z. B. Turthmannthal¹ (Schweiz), Cobalt County (Canada) u. s. w. Diese Kiese enthalten doch häufig, im Gegensatz zu dem norwegischen, auch bedeutende Mengen von Nickel und Wismuth.

Skutterudit ist ein zinnweißes Mineral mit lebhaftem Metallglanz. Es gehört zum regulären System hexakisoktaëdrisch oder dyakisdodekaëdrisch). Man hat an den natürlichen Krystallen folgende Formen beobachtet: o. (111), i (211), d. (110) und selten (310). Als spezifisches Gewicht wird 6,72—6,86 und Härte 6 angegeben. Betreffs näheres über die krystallographische

¹ L. STAUDENMAIER: Z. f. Kryst. u. Mineral. 20 S. 468.

Beschreibung des Minerals wird auf die Originalliteratur¹ hingewiesen.

In der späteren Zeit ist von A. BEUTELL behauptet worden, daß Tesseralkies nicht eine eigene Kies-spezies ist, sondern nur eine arsenreiche Varietät von Speiskobalt, indem die Krystallform des Tesseralkieses und deren des Speiskobalts anscheinend nicht verschieden ist, samt daß das Verhältnis $Co:As$ sich als ziemlich wechselnd in den beiden Kiesen gezeigt hat. BEUTELL und FR. LORENZ² haben durch langsam Luftoxydation des Speiskobalts in Salzsäure und darauffolgende Analyse von Lösung und Rückstand nach Verlauf verschiedener Zeit, nachgewiesen, daß der Speiskobalt eine Mischung von $CoAs_2$, Co_2As_5 und $CoAs_3$ ist³.

BEUTELL hat außerdem, unter Anwendung des Metallographischen Mikroskops, angeätzte Schliche von Speiskobalt und Tesseralkies untersucht⁴ und auch in dieser Weise gefunden, daß der Speiskobalt und der Tesseralkies von Mischungen der genannten Arseniden besteht. Derselbe hat auch von der Breslauer Sammlung ein kleines Stück des Skutterudits überlassen bekommen, welches mit SCHEERERS Originaletikette versehen war, und diese Probe in derselben Weise mikroskopisch untersucht. Obwohl BEUTELL nicht ganz dasselbe mikroskopische Bild wie bei den anderen Tesseralkiesen bekommen hat, meint er doch, daß auch Skutterudit als eine Mischung von $CoAs_3$ mit niederen Arseniden angesehen werden muss. FR. LORENZ hat eine Analyse von einem Splitter desselben Minerals vorgenommen und gibt folgendes Resultat an:

Arsen	72,05 %
Kobalt	18,90 „
Eisen	3,83 „

¹ G. v. RATH: Z. f. Kryst. u. Mineral. 14 S. 257 und Pogg. Annal. 115 S. 480.

L. FLETCHER: Z. f. Kryst. u. Mineral. 7 S. 20.

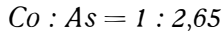
² Centralbl. f. Mineral. Geolog. u. Paläontol. S. 359. (1915).

³ Der synthetische Beweis der Existenz des Co_2As_5 siehe: A. BEUTELL u. FR. LORENZ: Centralbl. f. Mineral. Geolog. u. Paläontol. S. 10 (1916).

⁴ Centralbl. f. Mineral. Geolog. u. Paläontol. S. 206 (1916).

Schwefel	2,30 0/0
Unlöslich	3,41 „
	100,49 0/0

Nach Umrechnen von Schwefel auf Arsen, und Eisen auf Kobalt, fand derselbe das Atomverhältnis:



BEUTELL macht darauf aufmerksam daß die Analyse, der geringen Menge Substanz halber, nicht sehr genau ist; meint aber daß die Analyse seine Auffassung stützt.

Auf Veranlassung des Hern. Professor J. SCHELIG, Mineralogisch-Geologisches Museum, Kristiania, habe ich eine Analyse aus garantiert, reinem Material von Skutterudit vorgenommen, Das Mineral zeigte sich, chalkographisch untersucht (Methode von H. SCHNEIDERHÖHN), von Quarz abgesehen, vollständig homogen zu sein.

Ich will hier kurz über den Verlauf der Analyse berichten:

Ein Stück (ca. 30 gr.) wurde zerstoßen, die reinsten Stücke entnommen und staubfein pulverisiert. Nach Trocknen bei 110° bis zum konstanten Gewicht wurde ca. 2 gr. des Minerals in Lunges Säuremischung aufgelöst und der Schwefel, durch Fällung mittels Bariumchlorid in siedende Flüssigkeit, Glühen und Wägen als $BaSO_4$ wie gewöhnlich, bestimmt, nachdem das Eisen mit Hydroxylamin reduziert war.

In einer neuen Portion wurde das Arsen als Sulfid gefällt, in Ammoniak aufgelöst und mit rauchender Salpetersäure zu Arsensäure oxydiert. Dieselbe wurde dann durch Fällung mittels Magnesiummischung, Auflösen des Magnesiumammoniumarsenats in verdünnter Salpetersäure, Eindampfen, Glühen und schließlich Wägung als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt. Diese Methode, zuerst von J. FAGES VIRGILI¹ angegeben, wurde als die genaueste gefunden.

¹ Z. f. analyt. Chemic. 44 S. 497.

Im Filtrate der Schwefelwasserstoff-Fällung wurde das Eisen mit Ammoniak in chlorammoniumhaltiger Lösung gefällt. Die Fällung wurde, bis das Eisenhydroxyd frei von Kobalt war, mehrmals wiederholt. Nachdem das Eisen entfernt war, wurde der Kobalt als $Co(OH)_3$ durch Sieden mit Kalilauge unter Zusatz von H_2O_2 gefällt. Das Kobaltihydroxyd wurde dann in Schwefelsäure gelöst, weil sich das Sulphat am besten zur Elektrolyse eignet. Der Kobalt wurde in der gewöhnlichen Weise durch Elektrolyse in stark ammoniakalischen Lösung, mit Stromdichte 0,55—1,15 Ampere und Klemmspannung 3,4—3,8 Volt, bestimmt. Die Methode wurde zuerst auf chemisch reines Kobaltsalz geprüft und gab vollkommen genaue Resultate. Es wurde selbstverständlich während der Analyse auch auf eventuelle andere Stoffe Rücksicht genommen.

Es war nicht möglich, Nickel in ca. 2 gr. Mineral mit Dimethylglyoxim nachzuweisen. Daß Nickel hier ganz fehlt, darf man als eine Eigenthümlichkeit für Skutterudit ansehen, indem bekanntlich Nickel dem Kobalt in den meisten anderen Kobalterzen begleitet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

		Auf Kieselsäurefreies Material umgerechnet:
Arzen	72,10 0/0	76,41 0/0
Kobalt	18,60 „	19,70 „
Eisen	2,64 „	2,80 „
Schwefel	0,97 „	1,03 „
Kieselsäure . . .	5,63 „	
	<hr/>	<hr/>
	99,94 0/0	99,94 0/0

Wird der Schwefel auf Arsen und das Eisen auf Kobalt umgerechnet, wird das Atomverhältnis:

$$Co : As = 1 : 2,74.$$

Diese Analyse scheint auch die Auffassung BEUTELLS, der Zusammensetzung des Skutterudits betreffend, zu bestätigen.

Durch liebenswürdige Gefälligkeit von Dozent E. GLEDITSCH habe ich dazu Gelegenheit gehabt, der Skutterudit röntgenspektrographisch zu untersuchen. Diese Untersuchung hat die chemische Analyse völlig bestätigt. Auch in dieser Weise war es unmöglich Nickel nachzuweisen.

Zum Schluss sage ich Herrn. Professor J. SCHEDELIG meinen besten Dank für die gütige Hilfe bei der Arbeit.
