

Mitteilungen über Mineralien und Erze von Südwestafrika, besonders solche von Tsumeb.

Von O. Pufahl in Berlin.

Zinkreiches Arsen-Fahlerz von Tsumeb.

Im körnigen, sehr silberarmen Bleiglanz vom Abbau III, Südost, aus 56 m Teufe fand sich ein derbes, schwärzliches Fahlerz mit auffallend grünlichem Schein in kleinen Nestern, das nur unvollkommen mechanisch von dem anhaftenden Bleiglanz befreit werden konnte. Ein Vorversuch mit dem sehr feingepulverten Erzgemisch ergab aber, daß mittels siedender gewöhnlicher (25 %iger) Salzsäure im Ventilkolben völlige Trennung ohne Angriff des Fahlerz-pulvers erfolgte. Es wurden derart einige Gramm der reinen Mineralsubstanz hergestellt, gewaschen und getrocknet (Analyse I).

Dasselbe Erz fand Verfasser letzthin bei der Direktion der Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft, und zwar in Gestalt von aneinandergereihten, massiven Bohrkernen ohne Gangart vor, die bei 12—18 m Bohrung zwischen der IV. und V. Sohle gewonnen waren. Diese Kerne, außen dunkelrotbraun, bestehen fast ganz aus Fahlerz, das z. T. von Kupferglanz begleitet ist (Analyse II).

Das Erz ist dunkler als das im Bleiglanz vorkommende, zeigt ebenfalls starken Metallglanz mit grünlichem Schein, Muschelbruch, ist sehr spröde und besitzt die Härte 3,5. Der Strich und die Farbe des Pulvers ist dunkelkirschrot; das spezifische Gewicht beträgt 4,61. Vor dem Lötrohr dekrepitiert es heftig bei schnellem Erhitzen; es entwickelt dann starken Arsenrauch, schmilzt und gibt nahe der Probe einen dicken, weißen Zinkbeslag. Mit Borax läßt es sich auf der Kohle leicht zu einem Kupferkern verblasen. — Das feine Pulver wird von Königswasser leicht gelöst, jedoch unter Abscheidung von etwas Schwefel, während sich beim Einkochen mit Salpetersäure weiße antimonige Säure abscheidet. Für die Analyse empfiehlt sich der Chloraufschluß.

Analysen:	I.	II.
	(Aus Bleiglanz)	(Bohrkern)
S	22,65	23,35
As	19,65	17,94
Sb	4,03	4,66
Cu	43,19	43,60
Zn	9,27	9,24
Pb	0,08	0,22
Fe	0,17	0,03
Ag	nicht best.	0,11
Au	nicht best.	0,01
SiO ₂	0,81	0,97
	99,85	100,13

Bi, Hg, Ni, Co, V und Mo sind nicht in dem Erz enthalten.

Die dokimastische Bestimmung des Edelmetallgehalts ergab einen Silbergehalt von 1,11 kg, außerdem 125 g (!) Gold in der Tonne (1000 kg).

Nach seiner Zusammensetzung steht das Fahlerz dem von PLATTNER (POGG. Ann. 1846. 67. 422) beschriebenen von Freiberg nahe, dessen Analyse in HINTZE, Handbuch der Mineralogie, Bd. I. 1. Abteilung, unter No. XXXVIII auf p. 1115 aufgeführt ist.

Mimetesit von Tsumeb.

Unter den sekundären Mineralbildungen im Erzkörper ist anscheinend der Mimetesit ziemlich häufig, allerdings seltener frisch als in der Umbildung zu hellgrünem und gelblichgrünem Bayldonit begriffen.

Die gewöhnlich auf derbem Mimetesit aufgewachsenen, bis über 30 mm langen und bis 15 mm dicken Kristalle sind meistens reine Prismen, die häufig Andeutung, selten volle Ausbildung der Pyramidenflächen besitzen. Sie treten fast farblos auf, auch lichtgrau, mit gelblichem Schein, durchscheinend bis vollkommen milchig und undurchsichtig. Vielfach besitzen sie einen blaßgrünen kupferhaltigen Überzug, der nur lose anhaftet; häufiger noch sind namentlich die dünnen, langen (bis 10 cm) Kristalle ganz in Bayldonit (?) umgewandelt, oder besitzen noch einen Kern des unzersetzten Minerals. Beim Transport von einer schönen Stufe abgebrochene Kristalle von ca. 10 mm Länge und 2—3 mm Dicke wurden von dem kupferhaltigen Anfluge durch Abschaben befreit, zunächst zur Bestimmung des spezifischen Gewichts (gefunden zu 6,98) und darauf zur Analyse verwendet.

Für die Chlorbestimmung wurde 1 g des feingepulverten Minerals in der Achatschale mit 15 ccm schwacher Salpetersäure verrieben, wobei sofort völlige Lösung eintrat; die Arsenbestimmung erfolgte durch Abdestillieren des AsCl^3 aus der mit FeCl^2 und rauchender Salzsäure versetzten salzsauren Lösung von 1 g Substanz und Wägung als As^2S^3 .

Gefunden wurde

PbO	67.31
As ² O ⁵	23.12
PbCl ²	9.33 (2.38 Cl)
CuO	Spur
	99.76

Die Formel verlangt 90,7 % Bleiarsenat und 9,3 % Bleichlorid. Phosphorsäure ist im Mimetesit nicht einmal in Spuren enthalten; Verfasser hat bisher auch an keiner der vielen hundert daraufhin durchsuchten Stufen von Tsumeb Pyromorphit aufgefunden.

Mottramit von Tsumeb.

Dieses, wohl zuerst von MAUCHER in den nach Freiberg (Muldenhütten) gelangten Erzsendungen erkannte, vanadinreiche Mineral ist ein wertvoller Rohstoff für die Gewinnung von Ferrovandin, Vanadinstahl und V-Präparaten geworden, ebenso der den Mottramit begleitende Cuprodescloizit.

Verfasser hatte 1910 zunächst nur mit feingepulverten Durchschnittsproben von größeren, zur Verarbeitung nach Deutschland gekommenen Sendungen zu tun, in denen der Vanadinegehalt genau zu bestimmen war, später ermöglichte es ihm die Freundlichkeit des Direktors der Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft, des Berg- rat DUFF, mineralogisch interessante Stufen aus mehreren Posten aussuchen zu dürfen.

Nach dem Abwaschen der fast alle Stufen bekleidenden Schicht von eisenschüssigem Ton fand sich sehr häufig noch ein festhaftender, rotbrauner, beziehentlich schwarzer (manganhaltiger) Hauch vor, manchmal auch eine derbe Kalkspatschicht.

Da, wie es scheint, bisher keine Analysen des Mottramit von Tsumeb veröffentlicht worden sind, teilt Verfasser nachstehend zwei solcher Analysen von ausgesucht reinem Material mit, welche prozentual am meisten voneinander abweichen.

Analysen:	1.	2.	3.	4.
PbO	54,70	53,33	54,31	54,19
CuO	18,75	19,50	19,24	19,33
ZnO	0,19	0,16	0,18	—
MnO	Spur	Spur	—	—
V ² O ⁵	21,05	19,20	20,23	22,11
As ² O ⁵	1,25	3,04	2,16	—
H ² O	3,86	3,84	3,88	4,37
H ² O (hydr.)	0,07	0,08	—	—
SiO ²	0,28	0,70	—	—
	100,15	99,85	100,00	100,00
Spez. Gewicht . . .	5,93	5,90		

1. Bis 40 mm dicke Knollen ohne erkennbare Einschlüsse, die von der bedeckenden, starken Calcitschicht mittels verdünnter Salzsäure befreit wurden.
2. Kleintraubige Stufe ohne Gangart und frei von Einschlüssen; der tonige Überzug konnte mechanisch vollständig entfernt werden.
3. Mittelwert von 1 und 2, nach Abzug des hydr. Wassers und der Kieselsäure.
4. Theoretischer Wert nach der Formel $4(\text{Cu, Pb})\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$, unter Annahme äquivalenter Mengen Cu und Pb.

Berechnet man für 3 die Molekularprocente und zählt ZnO zu CuO, As₂O₅ zu V₂O₅, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung mit 4, bis auf den niedrigeren Wassergehalt. —

Die große Mehrzahl der immer derben Stufen ist dicht und enthält größere und kleine Bruchstücke von verkieseltem Dolomit, der Gangart, eingebettet. Es wurden im Haufwerk reine, derbe Massen im Gewicht von über 10 kg festgestellt. Zellige Stufen und solche von gestreifter Struktur (ähnlich dem Bleischweif) wurden häufig beobachtet. Nicht selten tritt ein dünner und festhaftender, kanariengelber Überzug auf, der PbO und V^2O_5 enthält, während der weniger häufig auftretende stumpf-schwarze Überzug aus Manganoxiden in Mischung (oder Verbindung?) mit Bleioxyd besteht. An manchen Stufen beobachtete kleine Kristalle, Pyramidenspitzen, erwiesen sich in allen Fällen als aus Cuprodescloizit bestehend, der sich chemisch besonders durch den viel höheren, bis 4% betragenden Gehalt an ZnO vom Mottramit unterscheidet.

Der reine Mottramit ist dicht bis sehr feinkörnig und zeigt muscheligen Bruch von schwärzlicholivgrüner Farbe; der Strich ist hellgelb, ebenso auch das feine Pulver. Die Härte ist 3. Im Glasröhrchen gibt Mottramit Wasser und schmilzt bei stärkerem Erhitzen zu einer glasigen, schwarzen Masse. Auf dem Platinblech (oder Porzellantiegeldeckel) mit $KHSO_4$ erhitzt, gibt er eine rotbraune Schmelze, die sich bei der Behandlung mit heißer, verdünnter H_2SO_4 größtenteils auflöst und in der Lösung nach Zusatz von H_2O_2 starke V-Reaktion, tief rotbraune Färbung, aufweist. In keinem Falle konnte, bei zahlreichen Prüfungen darauf, Cl oder P_2O_5 nachgewiesen werden.

Vor dem Lötrohr schmilzt Mottramit leicht, gibt starken Bleibeschlag und unter Aufschäumen bei weiterem Blasen (ohne Zusatz von Soda) ein lichtbleigraues Metallkorn, das mit der oxydierenden Flamme in wenigen Minuten zum reinen Kupferkorn verblasen werden kann.

Das feingepulverte Mineral löst sich in heißer, verdünnter HNO_3 leicht zu einer grünlichen Lösung, ebenso leicht, aber unter starker Cl -Entwicklung und dunkelgrüner Färbung in heißer, schwacher Salzsäure; bei der Abkühlung der Lösungen scheiden sich Bleinitrat bzw. Chlorid in reichlicher Menge ab. —

Vereinzelt fanden sich in reinen Mottramitstufen langgestreckte Azuritkristalle, seltener strahliger Malachit. Die nicht häufigen, traubigen und nierenförmigen Mottramitgebilde kommen auch mit einer, mehrere Millimeter starken Überlagerung von Malachit vor; Vanadinit wurde nicht im Mottramit angetroffen, wohl aber, ganz vereinzelt, im Cuprodescloizit.

Analytisches. Man löst etwa 3 g der feingeriebenen Substanz in der Porzellanschale in heißer, verdünnter HNO_3 , versetzt die Lösung mit 10 ccm H_2SO_4 , dampft ab, erhitzt bis zum beginnenden Fortrauchen von H_2SO_4 , läßt abkühlen, nimmt mit 150 ccm Wasser auf und filtriert tags darauf von dem rein weißen und ganz vanadinfreien $PbSO_4$ ab, das

sich auch ohne Zusatz von Alkohol quantitativ abgeschieden hat. Das mit schwefelsaurem Wasser (1:50) ausgewaschene Bleisulfat hinterläßt bei der Behandlung mit heißer Ammoniumacetatlösung die Gangkieselsäure, von der abfiltriert wird, während man aus der Lösung das Blei mittels H_2SO_4 im Überschuß als reines Sulfat fällt und schließlich als solches wägt, oder in einem Teil der Lösung nach der Molybdatmethode von ALEXANDER titriert. Im ersten Filtrat vom $PbSO_4$ wird durch mehrere Zusätze von wäßriger SO_2 und Kochen (im Stehkolben) die Arsensäure reduziert, und darauf Cu und As durch längeres Einleiten von H_2S , Erhitzen und erneutes Einleiten quantitativ gefällt. Man trennt die Sulfide mittels Na_2S -Lösung, behandelt das CuS mit HNO_3 , und fällt das Cu elektrolytisch. Das Filtrat vom Gemisch der Sulfide wird auf etwa 300 ccm eingeeengt, nach der Abkühlung mit Ammoniak fast neutralisiert, und das Zink mittels H_2S (nach der Methode SCHNEIDER-FINKENER) quantitativ als ZnS gefällt. Man wägt es schließlich als solches, oder führt es durch Rösten in hoher Temperatur (nach SCHNEIDER) in reines ZnO über. Das Vanadin (als V_2O_5) bestimmt man im Filtrat vom ZnS -Niederschlag durch Titration. Das ganze Filtrat wird in einem 2—3 l fassenden Stehkolben, der mit einem vor der Lampe geblasenen Trichter bedeckt ist, zum Austreiben des H_2S 20 Minuten flott gekocht und kurz darauf mittels auf Eisen gestellter Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung titriert, wobei das V_2O_4 (im Vanadylsulfat) zu V_2O_5 oxydiert wird. Da H_2S schwer vollständig ausgekocht wird, und daher das Resultat gewöhnlich etwas zu hoch ausfällt, empfiehlt es sich, die eben titrierte Lösung mit 30—40 ccm frisch bereiteter, wäßriger SO_2 zu versetzen, den Überschuß an SO_2 durch 20 Minuten fortgesetztes Kochen auszutreiben und wieder zu titrieren, was zur Kontrolle wiederholt wird. Der Eisentiter der Permanganatlösung $\times 1,632$ gibt den V_2O_5 -Titer.

Enthält das Mineral (als Verunreinigung) Eisen, so wird die alles V als V_2O_5 enthaltende Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale gebracht, auf 2—300 ccm eingeeengt, und das V in der abgekühlten Lösung mittels einer frisch bereiteten, auf Permanganat gestellten Ferrosulfatlösung nach dem Verfahren von LINDEMANN titriert. Man berechnet die der hierbei verbrauchten Menge von $FeSO_4$ -Lösung entsprechende Anzahl Kubikzentimeter von Permanganatlösung; die Differenz gegenüber dem Permanganatverbrauch bei der heißen Titration (von V_2O_4 und FeO) ergibt aus dem Eisentiter den Eisengehalt der Substanz.

Zur Arsen (As_2O_3)-Bestimmung werden 1—2 g Substanz im etwa 300 ccm fassenden Stehkolben in 30—40 ccm gewöhnlicher, reiner Salzsäure heiß gelöst, 50 g Eisenchlorür und 75—100 ccm reine, rauchende Salzsäure zugesetzt, das Arsen als $AsCl_3$ überdestilliert (Entenschnabelaufsatz, anschließend eine 100 ccm-Pipette, deren Spitze während der Destillation eben in das vorgelegte Wasser eintaucht) und im Destillat entweder durch H_2S als reines As_2S_3 gefällt, (das man auf gewogenem, getrocknetem Filter sammelt und nach dem Trocknen als solches wägt) oder im neutralisierten Destillat mittels gestellter Jodlösung titriert.

Den Gesamtwassergehalt bestimmt man durch starkes Erhitzen (bis zur beginnenden Rotglut!) der Substanz im Strome trockener Luft, und Auffangen des Wasserdampfes im gewogenen CaCl_2 -Rohr; aus dem Gewichtsverluste beim Glühen oder Schmelzen des Mottramits (auch Descloizit und anderer Vanadate) wird er zu hoch gefunden, wohl wegen Sauerstoffabgabe von As_2O_5 und V_2O_5 .

Cuprodescloizit von Tsumeb.

In Gesellschaft des einige Kilometer westlich von Tsumeb, wohl aus geringer Tenfe gewonnenen Mottramit findet sich Descloizit, stets in den charakteristischen Pyramidenspitzen (bis 3 mm groß), doch von dunkelolivgrüner bis schwärzlicher Färbung und vereinzelt auch mit dem metallisch-glänzenden, gelblichen Schein, der an den Stufen von der Prov. Córdoba, Argentinien, so häufig vorkommt. Die Gangart ist auch hier (wie beim Mottramit) verkieselter, häufig eischüssiger Dolomit; der rotbraune, tonige Überzug haftet z. T. sehr fest, findet sich auch in kleinen Hohlräumen und macht sich manchmal erst beim Auflösen anscheinend ganz reiner Partikel bemerkbar.

Vorversuche ergaben, daß es sich um stark kupferhaltigen und zinkarmen Descloizit, also Cuprodescloizit handelt, während normaler Descloizit nicht angetroffen wurde. Bei den ersten Vollanalysen (von durch Ton verunreinigter Substanz) konnte der in der reinen Mineralsubstanz befindliche Wassergehalt nicht festgestellt werden. Schließlich fand sich eine ganz reine Kristallstufe vor, deren Analyse hier mitgeteilt wird:

	1.	2.	3.
PbO	54.90	54.89	55.40
CuO	16.27	16.27	19.76
ZnO	3.51	3.51	
Fe^2O^3 u. MnO .	Spuren	—	—
V_2O_5	21.69	21.68	22.60
As_2O_5	1.36	1.36	
H_2O	2.29	2.29	2.24
H_2O (hygrosk.) .	0.04	—	—
SiO_2	0.07	—	—
	100.13	100.00	100.00

1. Innig verwachsene, kleine Kristalle, dunkelolivgrün mit bräunlichem Schein.
2. Auf 100 berechnet, unter Abzug von SiO_2 und hygroskop. Wasser.
3. Entsprechend der Formel $4(\text{Cu, Pb})\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, unter Annahme äquivalenter Mengen Cu und Pb.

Die Molekularzahlen für PbO und $(\text{CuO} + \text{ZnO})$ stehen im Verhältnis 1 : 1. — Cl und P_2O_5 wurden in keiner der zahlreichen,

darauf untersuchten Stufen nachgewiesen. Das spezifische Gewicht wurde zu 6,19 ermittelt, die Härte ist 3.

Gegen Säuren, schmelzendes KHSO_4 und vor dem Lötrohr verhält sich Cuprodescloizit genau wie Mottramit.

An einigen Stufen angetroffene, hellgelbgrüne und kristallinische Krusten besitzen vermutlich einen höheren Zn- und niederen Cu-Gehalt; zur Analyse ausreichendes Material hiervon konnte bisher nicht erhalten werden.

Ein neues Blei-Kupfer-Arsenat von Tsumeb.

Unter den Stufen, welche der Bergingenieur ZELENY¹ dem Verfasser 1911 von seiner Reise durch die Kolonie mitbrachte, befanden sich einige mit sehr gut ausgebildeten, z. T. auch zertrümmert gewesenen, großen Azuritkristallen, begleitet von einem hellolivgrünen (graugrünlichen) Mineral, das größtenteils von einer gelblichen Schicht einer dem Bauxit ähnlichen Masse bedeckt war und zunächst nicht weiter beachtet wurde. Bei neuerer Beschäftigung mit diesen Stufen stellte sich heraus, daß die Überkleidung abgewaschen werden konnte. Das freigelegte Mineral besteht aus Kristallaggregaten und aufgewachsenen Kristallen von 1—2 mm Größe, die durchweg gekrümmt sind, rauhe Flächen besitzen und den des Olivenit sehr ähnliche Formen zeigen. Meßbare Kristalle wurden bisher nicht aufgefunden, doch hofft Verfasser solche in den von Tsumeb erwarteten Stufen anzutreffen.

Das Material für die Analyse konnte von den eingewachsenen Azuritnadeln durch Auslesen vollkommen befreit werden.

	1.	2.	3.
PbO	50,10	50,46	50,37
CuO	19,32	19,46	} 20,92
ZnO	0,46	0,46	
CaO	0,75	0,75	
As ₂ O ₅	26,01	26,20	26,00
H ₂ O	2,65	2,67	2,71
H ₂ O (hygrosk.) .	0,08	—	—
SiO ₂	0,44	—	—
	99,81	100,00	100,00

1. Analyse des reinsten Materials, aus Kristallaggregaten bestehend.
2. Resultate von 1, ohne Berücksichtigung von hygroskopischem Wasser und SiO_2 auf 100 umgerechnet.
3. Theoretische Zusammensetzung nach der Formel $2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2$, die sich zwanglos aus der Berechnung der Molekularzahlen ergibt.

¹ Leider schon ein Jahr darauf auf der Wolframerz-Grube „Los Condores“, Estación Concarán in Argentinien jung verstorben.

Das neue Mineral besitzt das spez. Gew. 6,19, die Härte 3. Strich und Farbe des Pulvers sind blaßapfelgrün oder grünlich-weiß. Auf dem Bruch, vereinzelt auch auf Kristallen zeigt es Glasglanz, während die Kristallflächen überwiegend matt und rauh, geriefelt und von etwas dunklerer Färbung sind.

Cl und P_2O_5 sind nicht nachzuweisen, Verfasser ist daher der Meinung, daß das Mineral nicht als Umwandlungsprodukt von Mimetesit anzusehen ist, zumal an keiner Stufe Reste davon zu erkennen waren. Heiße, schwache Salpetersäure und Salzsäure lösen das feine Pulver leicht auf; aus der grünlichen Lösung scheiden sich bei der Abkühlung die entsprechenden Bleisalze ab.

Vor dem Lötrohr auf der Kohle dekrepitiert das Mineral heftig bei schnellem Erhitzen, wird schwarz, gibt starken Arsengeruch, schmilzt unter Aufschäumen und scheidet ein graues Metallkorn ab, das sich leicht zu einem Kupferkorn verblasen läßt, während auf der Kohle ein starker, weißer Beschlag von Bleiarsenat entsteht. —

Verfasser bringt den Namen „Duftit“ für das neue Mineral in Vorschlag, und zwar zu Ehren des langjährigen Vorstehers der deutschen Bergbehörde in Südwestafrika, jetzigen Direktors der Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft, des Bergrats G. DUFT, der von Anbeginn seiner Tätigkeit bis in die neueste Zeit die wissenschaftliche Durchforschung des Grubenbesitzes seiner Gesellschaft ermöglicht und gefördert hat.

(Wird fortgesetzt.)

Berlin, den 27. Mai 1920.

Techn. Hochschule Berlin, Probierlaboratorium der Abteilung für Bergbau.

Über die systematische Stellung von *Dentellocaracolus* Oppenh. und die tiergeographischen Beziehungen der landbewohnenden Schnecken im europäischen Tertiär.

Von Paul Oppenheim.

In Band I der „Senckenbergiana“ brachte Herr W. WENZ, bekannt durch zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der rezenten und fossilen Land- und Süßwassermollusken, vor kurzem eine Mitteilung, die sich mit der systematischen Stellung der von mir 1890 für die *Helix damnata* Broxg. und ihre Verwandten aus dem Vicentiner Tertiär aufgestellten Untergattung *Dentellocaracolus* beschäftigt¹. WENZ gelangte hier zu dem Schlusse, daß das Subgenus

¹ Über die systematische Stellung von *Dentellocaracolus* und *Prothelidomus*. Senckenbergiana. 1. No. 1. Frankfurt a. M. 15. April 1919. p. 17—21.