

## Mineralogisches;

von

August Frenzel.

2. Lithiophorit.<sup>1)</sup>

Es wurde in diesem Journal [2] 2, 205 erwähnt, dass Dr. Cl. Winkler zwei Analysen vom Lithiophorit ausgeführt habe; die Resultate derselben sind folgende:

	a.	b.
Kali	0,73	1,50
Lithion	1,23	1,42
Baryt	2,78	1,26
Kalkerde	Spur	Spur
Kobaltoxydul		0,64
Nickeloxydul	2,42	0,30
Kupferoxyd	1,74	0,96
Wismuthoxyd	Spur	—
Manganoxydul	55,12	49,87
Sauerstoff	10,28	7,77
Eisenoxyd	1,48	2,43
Thonerde	10,54	15,53
Wasser	12,64	15,42
Rückstand (Sand)	—	3,08
	98,96	100,18.

Zur Analyse a wurden Bruchstückchen einer schönen Platte (der Freiburger Sammlung) verwendet, spec. Gewicht: 3,36; Fundort: Schneeberger Revier, nähere Angabe fehlt. Zur Analyse b diente ein Vorkommen von der Grube „Gott segne beständig“ an der Spitzleite bei Schneeberg.

Die Analysen ergeben eine ähnliche, aber nicht gleiche Zusammensetzung, man kommt jedoch bei der Berechnung beider — nimmt man das Mangan als Oxyd an, wie es auch v. Kobell gethan — auf einfache Verhältnisse.

v. Kobell gab eine approximative Analyse des Lithiophorit von Saalfeld an<sup>2)</sup>, ohne Bestimmung der Alkalien und alkalischen Erden, die übrigen gefundenen Gehalte

<sup>1)</sup> s. S. 227 ff.

<sup>2)</sup> Dieses Journal [2] 1, 427.

zeigen aber genügende Uebereinstimmung mit den Winkler'schen Analysen; v. Kobell fand:

Kobaltoxydul	4,0
Kupferoxyd	0,6
Manganoxyd	54,0
Thonerde	23,0
Wasser	13,4
	<hr/>
	95,0.

Später<sup>1)</sup> wurden von demselben verschiedene Manganerze auf Lithion untersucht, wobei sich jedoch hauptsächlich negative Resultate ergaben; ausser den erzgebirgischen und saalfelder Vorkommnissen stellte sich nur noch ein plattenförmig vorkommendes Erz von Sayn und ein dergleichen von der Eisenzeche bei Siegen als lithionhaltig heraus. Zufällig ist ein Manganerz von Siegen schon früher analysirt und ebenfalls ein hoher Thonerdegehalt gefunden worden, nach Berthier<sup>2)</sup> nämlich enthält diese Varietät:

Manganoxydul	54,4
Sauerstoff	11,2
Thonerde	17,0
Eisenoxyd	5,0
Wasser	11,2
Quarz	1,2
	<hr/>
	100,0.

Die Lithiophorite von verschiedenen Fundorten zeigen also in ihrer Zusammensetzung nur solche Differenzen, wie sie auch bei anderen ähnlichen poradischen Gebilden vorkommen. Dass dieselben Gemenge sind, unterliegt wohl keinem Zweifel und man kann auch auf chemischem Wege, durch successive Anwendung von Lösungsmitteln einzelne Bestandtheile ausziehen. Trotz alledem können doch solche dem Auge homogen erscheinende und sonst als Mineralien sich kennzeichnende Gebilde nicht ignoriert werden. Nur von einer Formel-Aufstellung muss hier abgesehen werden, wieweil Berechnungen einfache Verhältnisse ergeben.

<sup>1)</sup> Dieses Journal, [2] 3, 176.

<sup>2)</sup> Rammelsberg, Mineralchemie, 183.

Die Thonerde, ein für das Mineral charakteristischer Bestandtheil, lässt sich durch Kalilauge z. Th. ausziehen; Essigsäure zieht Eisenoxyd, Thonerde, Kobalt- und Nickeloxydul, Baryt und Alkalien, sowie Manganoxydul aus; der Rest dürfte vielleicht ein Mangansuperoxydhydrat sein. Der Lithiongehalt, wenngleich gering und keine besondere Rolle in der Zusammensetzung spielend, ist doch sehr bezeichnend und charakterisirt das Mineral ebensogut, als andre Mineralien, wie Rubellit und Lithionit, durch ebenso niedrigen Lithiongehalt charakterisirt sind.

Die Kenntniss der Fundorte hat sich erweitert. Der Lithiophorit tritt namentlich in dem Schneeberger Revier auf, besonders schön bei den Gruben Daniel, Gesellschafter Zug, als Bindemittel einer Gangbreccie bei Osterlamm Fundgrube zu Niederschlema; ferner auf Vereinigt Geschick bei Geyer; die grössten Exemplare der Freiburger Sammlung sind (nach den von Freiesleben geschriebenen Etiquetten) von der auflässigen Grube Michaelis am Ortbach bei Breitenbrunn. Ueberall ist Quarz Begleiter; der Lithiophorit von der Grube Gabe Gottes am Mühlberg bei Schneeberg zeigt Eindrücke von Quarzkrystallen und die im Contact gewesenen Stellen sind besonders lebhaft glänzend.

### 3. Hypochlorit.

Bei der Untersuchung verschiedener Grüneisenerden erkannte Dr. Schülèr die Schneeberger als besondere Species und benannte sie nach der gelblich-grünen Farbe „Hypochlorit“. Schüler analysirte das Mineral und gab im Journal der Chemie und Physik 66, 41 folgende Charakteristik:

„Krystallinisch blättriges Gefüge, meist derb, angeflogen, erdig, zuweilen kleine Gangtrümmer bildend. Farbe zeisiggrün oder gelbgrün, Härte 6, spec. Gewicht 2,93—3,0. Bruch eben bis flachmuschlig. Chemische Zusammensetzung:

Kieselsäure	50,34
Thonerde	14,65
Wismuthoxyd	13,08
Eisenoxydul	10,54
Phosphorsäure	9,62
	<hr/> 98,13.

Das Mineral findet sich, jedoch nur selten, mit Quarz, Hornstein, Wismuth, Speiskobalt und Arsenkies auf Gängen im Thonschiefer zu Schneeberg, hauptsächlich auf den Gruben Jung Kalbe, Frisch Glück, Wolfgang Mossen, Gesellschafter Zug und Adam Heber; in früherer Zeit ist es mit Quarz, Wismuth, Bleiglanz und Silbererzen im Glimmerschiefer auf dem Eleonore Stollen zu Johannegeorgenstadt und mit Quarz und Eisenkies, gleichfalls im Glimmerschiefer, auf Siegfried Fundgrube, zum Felde der Grube Neue Hoffnung Gottes gehörig, zu Bräunsdorf bei Freiberg vorgekommen.“

Das Resultat der Analyse, welche übrigens schon in einer Anmerkung der Redaction Schweigger-Seidel Tadel erfuhr, war ein so sonderbares, dass man den Hypochlorit für ein Gemenge ansah, so Breithaupt<sup>1)</sup> und Dana<sup>2)</sup>. H. Fischer<sup>3)</sup> erkannte auch, an Dünnschliffen unter dem Mikroskop, in der grünlichen opaken Substanz, welche die Hauptmasse bildet, lebhaft polarisirende Stellen (Quarz), sowie braune kuglich gehäufte Nadeln, welche letztere mit ihren Spitzen nicht in einem Niveau liegen, sondern ringsum frei hervorstehen, wie die Borsten eines gekugelten Igels.

Vom Bräunsdorfer Hypochlorit wusste man, dass er statt des Wismuthoxydes Antimonoxyd enthält, denn Breithaupt<sup>4)</sup> erwähnt folgendes Zusammenvorkommen: „1. Quarz, 2. ein zeisiggrünes Hornstein ähnliches Mineral, dem Hypochlorit der Kobalt-Nickelformation täuschend ähnlich, enthält neben Kieselsäure als Hauptbestandtheil

<sup>1)</sup> Nach mündlicher Mittheilung.

<sup>2)</sup> System of Mineralogie, 392.

<sup>3)</sup> Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien, 28.

<sup>4)</sup> Paragenesis der Mineralien, 153.

nur sehr wenig phosphorsaures Eisenoxyd und Antimonoxyd. Sind diese Verbindungen vielleicht nur mit Quarz innig gemengt?“

Um letztere Frage zu entscheiden und das Mineral überhaupt näher kennen zu lernen, wurden die nachstehenden Untersuchungen vorgenommen.

Das Mineral (von Bräunsdorf) ist kryptokrystallinisch und tritt in derben Massen, von ebenem bis flachmuschligem Bruche auf. Die zeisiggrüne Farbe geht durch Anlaufen in eine schmutzig grüne über. Die Härte ist 6, das spec. Gewicht wurde bei zwei Wägungen mit verschiedenen Mengen übereinstimmend zu 2,81 gefunden. Merkwürdig ist, dass auch der Bräunsdorfer Hypochlorit gleich dem Schneeberger in einen erdigen Zustand übergeht, welche Umwandlung zuweilen an einem Stücke beobachtet werden kann. Zwei Analysen, nach verschiedenen Methoden ausgeführt, ergaben folgende Resultate:

	a.	b.
Kieselsäure	86,0	86,40
Eisenoxyd	7,8	8,04
Antimonoxyd	5,0	5,56
Phosphorsäure	Spur	Spur
	98,8	100,00.

Diese Zusammensetzung lässt noch weit mehr auf ein Gemenge schliessen. Es wurden nun Dünnschliffe angefertigt und an diesen zweifellos ein Gemenge erkannt. In einer grünlichen Grundmasse liegen zahlreiche Nadelchen in verschiedener Gruppierung, stellenweise an das Gestrickte erinnernd, stellenweise in der schon von Fischer beschriebenen Lage; namentlich sind an den Rändern und inmitten dünner Stellen des Präparates die Nadelchen gut erkennbar, die Ränder erscheinen geradezu wie gefranst. Diese Nadelchen sind bei 150facher Vergrößerung deutlich sichtbar, doch ist durchfallendes Sonnenlicht dazu erforderlich.<sup>1)</sup>

Die Gleichheit mit der Fischer'schen Angabe frappirte und es blieb bei dieser Gleichheit unter dem Mikroskop

<sup>1)</sup> Genau dieselbe Erscheinung liess sich bei der mikroskopischen Untersuchung des Bismutit, Brthpt. wahrnehmen.

die verschiedene chemische Zusammensetzung unerklärlich; zudem hat auch der Schneeberger Hypochlorit ein Hornstein ähnliches Ansehen und man musste deshalb der Vermuthung Raum geben, dass derselbe eine dem Bräunsdörper analoge Zusammensetzung habe; die deshalb angestellte Analyse bestätigte dieses vollkommen, denn es wurde gefunden:

	c.
Kieselsäure	88,45
Eisenoxyd	6,00
Wismuthoxyd	4,76
	<hr/> 99,21.

Auf die Breithaupt'sche Frage kann nun — wie das bereits Fischer gethan — mit Ja geantwortet werden und man könnte auf den Gedanken kommen, es sei im Bräunsdörper Hypochlorit Berthierit oder Antimonglanz und im Schneeberger Wismuthglanz eingemengt gewesen, die Schwefelverbindungen aber seien in die betreffenden Oxyde umgewandelt worden. Es bleibt jedoch die analoge Zusammensetzung beider Hypochlorite immerhin merkwürdig, sie sind isomorph, wenn man sich so ausdrücken darf; in allen äusseren Kennzeichen findet auch wirklich vollständige Uebereinstimmung statt und die Gemenge sind krystallinisch.

Die Umwandlung des hornsteinartigen Hypochlorit in einen erdigen gab noch Veranlassung zur Untersuchung des letzteren, hierbei ergab sich jedoch eine bedeutende Verschiedenheit. Ein Stück Antimon-Hypochlorit war rings von einer weichen, erdigen Kruste umgeben, die abgeschabt und, da sie ganz frei von fremden Beimengungen war, analysirt wurde; es ergab sich eine Zusammensetzung von:

	d.
Kieselsäure	78,0
Eisenoxyd	11,4
Antimonoxyd	7,3
Wasser	1,0
	<hr/> 97,7.

Die Hypochloriterde und der Hornstein-Hypochlorit zeigen also keine wesentliche Verschiedenheit. Hingegen

ist dies bei dem Wismuth-Hypochlorit der Fall. An reinen Stückchen eines solchen, von der Härte 1—2, wurde zunächst das spec. Gewicht bestimmt und dasselbe zu 4,47 gefunden. Wenn nun dieses für den Augenblick als ganz unrichtig angenommen und der Fehler dem Umstande zugeschrieben wurde, dass eine zu geringe Quantität (0,4082 Grm.) angewendet war, so wurde durch die Analyse doch bald dessen Richtigkeit nachgewiesen. Es wurde nämlich gefunden:

	e.
Kieselsäure	23,08
Eisenoxyd	33,33
Wismuthoxyd	43,26
	<u>99,67.</u>

Für diese Mischung lässt sich eine Formel berechnen, man bekommt bei Anwendung der Reciprokenmethode

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	43,26	.	0,0021552	—	0,093
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	33,33	.	0,0062500	—	0,208
$\text{Si O}_2$	23,08	.	0,0166667	—	0,384

nahezu ein Atomverhältniss 1:2:4, mithin ein  $\frac{1}{3}$  Silicat:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4  $\text{Si O}_2$ . Vielleicht  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si O}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Si O}_2$ , welche Formel verlangt:

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	45,31
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	31,25
$\text{Si O}_2$	23,44.

Zufällig war diese Sättigungsstufe des Vierdrittel-Silicat bis jetzt noch nicht nachgewiesen.

Beim Zerschlagen des analysirten Stückes fiel schon die ausgesprochene krystallinische Struktur auf und es fanden sich in Hohlräumen auch wirklich Kryställchen, die freilich wegen ihrer Kleinheit und Undeutlichkeit eine nähere Bestimmung nicht zulassen; die Formen scheinen dem monoklinischen System anzugehören und erinnern an Orthoklas. Wenngleich auch Dana<sup>1)</sup> das Vorkommen kleiner Hypochloritkrystalle schon erwähnt, so war doch diese Auffindung wieder von besonderem Interesse; es sei noch erwähnt, dass die Kryställchen eine etwas höhere

<sup>1)</sup> a. a. O.

Härte als die umgebenden derben Partien besitzen. Uebrigens unterscheidet sich diese Verbindung so ganz von Schüler's Hypochlorit, dass dafür ein besonderer Name wohl gerechtfertigt erscheint und schlage ich dafür den Namen „Bismutoferrit“ vor. Die hornsteinartigen Gemenge können immerhin Hypochlorit und zur besseren Unterscheidung Wismuth- und Antimonhypochlorit genannt werden, die Existenz des eigentlichen Hypochlorit darf bezweifelt werden.

Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt: a. c. d. und e. Aufschliessung durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron und Bestimmung der Kieselsäure auf gewöhnliche Weise. Aus dem Filtrat der Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff Schwefelantimon gefällt, letzteres mit rauchender Salpetersäure oxydirt, sodann abgedampft und geglüht — oder Schwefelwismuth, dieses in Salpetersäure gelöst, kohlen-saures Ammoniak zugefügt und das kohlen-saure Wismuthoxyd geglüht. Das Eisenoxyd aus dem oxydirten Filtrat mit Ammoniak gefällt und ausgewogen, bei a jedoch wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und aufs Neue durch Ammoniak entstehen lassen, worauf es, nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit, durch Salpetersäure in Lösung gebracht wurde. Molybdänlösung bewirkte einen sehr geringen gelben Niederschlag, die Phosphorsäure ist jedoch in so unbedeutender Menge vorhanden, dass die beabsichtigte Fällung derselben als phosphorsaure Magnesia — nach Aufnahme der gelben Verbindung in Ammoniak, Abstumpfen mit Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia — erfolglos blieb. b. Aufschliessung durch wässrige Fluorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure zugefügt und abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entwichen. Bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erfolgte eine klare Lösung, aus welcher zunächst das Antimon entfernt und wie vorhin bestimmt wurde. Den aus dem oxydirten Filtrat durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit der 10fachen Menge kohlen-sauren Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt, das Eisenoxyd



ausgewogen; aus dem Filtrate konnte nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Ammoniak keine Thonerde und bei weiterem Zusatz von Magnesia-Solution keine phosphorsaure Magnesia abgeschieden werden. Spuren von Phosphorsäure lassen sich in allen diesen Verbindungen mittelst Molybdänsäure nachweisen. Das Eisen wurde bei einem besonderen Versuch als Oxyd und ebenso das Antimon als Antimonoxyd gefunden.

Bezüglich der Paragenesis ist noch zu bemerken, dass zwischen Quarz und Wismuthhypochlorit (Schneeberg) Pyrit und zwischen Quarz und Antimonhypochlorit (Bräunsdorf) Markasit (Strahlkies) lagert.

Zu Bräunsdorf sind wismuthhaltige Mineralien nicht vorgekommen und die fast in allen Lehrbüchern der Mineralogie sich findende, Bräunsdorf betreffende Fundangabe von Eulytin ist eine fälschliche, letzteren hat man nur von Schneeberg, mit den Hypochloriten von beiden Orten mag dieser Irrthum sich eingeschlichen haben.

#### Nachtrag zu Pucherit.<sup>1)</sup>

Wenn der Formel des Pucherits noch das alte Atomgewicht der Vanadinsäure zu Grunde gelegt wurde, so soll hier nachträglich das neue, von Roscoe gefundene, geltend gemacht werden. Hiernach ist nun die Zusammensetzung des Pucherits folgende:

		Berechnet				Gefunden	
alte Formel		neue Formel				a.	b.
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	464	71,49	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	464,0	71,76	73,39	72,93
V O <sub>3</sub>	185	28,51	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	182,6	28,24	27,31	27,07
<hr/>		<hr/>	<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>
649		100,00	646,6		100,00	100,70	100,00.

Die Analysen erlangen somit noch eine bessere Uebereinstimmung mit der Berechnung. Eine Prüfung auf Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung liess die Anwesenheit dieser Säure erkennen, doch konnte bei einer eingewogenen Menge Mineral von 0,2 Grm. eine wägbare Menge phosphorsaurer Magnesia nicht erlangt werden.

<sup>1)</sup> s. S. 227.

Die Trennung des Wismuthoxydes von der Vanadinsäure könnte noch in der Weise erfolgen, dass das Mineral mit Cyankalium geschmolzen, das erhaltene Wismuthkorn ausgewogen und in der alkalischen Lösung die Vanadinsäure bestimmt würde, allein auch diese Methode giebt ungenaue Resultate; man bekommt immer zu wenig Wismuth, der Verlust beträgt bis 2 p.C.

Der Pucherit, ein Neuproduct, ist aus der Zersetzung eines Wismuthminerals hervorgegangen und hat die Vanadinsäure vielleicht aus Uranpecherz entnommen, wenigstens wurde dasselbe und das Gummierz von Kersten als vanadinsäurehaltig erkannt und sonst war bis jetzt noch kein Vanadinat im Erzgebirge gefunden worden.

Freiberg, den 4. November 1871.

---

## Ueber die Darstellung eines Kohlenoxycyanids;

von

Prof. Dr. Wilhelm Friedrich Gintl.

Im Anschlusse an eine in diesem Journale [2] 4, 49 enthaltene vorläufige Mittheilung der Herren Carstanjen und Schertel, halte ich es für erwähnenswerth, dass ich im Gefolge einer ähnlichen von mir in Form einer Preisfrage im Vorlesungsprogramme für 1870/71 des deutschen Polytechnikums ausgesprochenen Idee, betreffend die Untersuchung des Verhaltens von Chlorkohlenoxyd sowohl, wie auch von Kohlenoxysulfid gegen die Cyanide des Silbers, Bleis, Quecksilbers, in gleicher Richtung wie sie die Herren Carstanjen und Schertel jetzt verfolgen, Versuche angestellt habe. Ich bin in der Lage diesbezüglich schon jetzt mittheilen zu können, dass die von mir zum Zwecke der Darstellung von Kohlenoxycyanid angestellten Ver-