ben, auch wenn sie zu den schwächsten gehören, scheinen nie als Base aufzutreten. Zu diesen gehört namentlich die große Reihe von organischen Säuren, und auch die Oxyde der nicht metallischen Elemente, das des Wasserstoffs, das Wasser, ausgenommen. Aber obgleich die drei Säuren, die Kohlensäure, die Borsäure und die Kieselsäure zu den schwächsten Säuren gehören, wenn sie auf nassem Wege wirken, und wie ich durch zahlreiche Beispiele erörtert habe, durch Wasser aus ihren Verbindungen ausgetrieben werden können, so ist mir kein Beispiel bekannt, daß sie als Basen gegen starke Säuren auftreten. In mehreren Verbindungen der Borsäure mit Weinsteinsäure und mit weinsteinsäuren Salzen wird zwar erstere von sehr vielen Chemikern als Base betrachtet; aber viele Versuche, in dieser Hinsicht unternommen, haben mich zu der Ansicht gebracht, daß diese Annahme eine irrthümliche sey, was ich ausführlicher zu erörtern mir vorbehalte.

VI. *Ueber die Krystallform und die Zusammensetzung des Vanadinbleierzses;
von C. Rammelsberg.*

Noch immer ist das Vorkommen des Vanadins ein sehr seltenes, und von der Krystallform einer Vanadinverbindung war bis jetzt nichts zuverlässiges bekannt.

Neuerlich beschrieb Canaval¹⁾ *Vanadinbleierz*, welches auf Kalkstein bei Windischkappel am Berge Obir in den sogenannten Karawanken oder jenem Gebirgszuge vorkommt, welcher Kärnthen von Krain scheidet. Schon vor 15 Jahren fand ich bei einer Besteigung des genannten 6750 Fuß hohen Berges in beträchtlicher Höhe einen Berg-

1) Jahrbuch des naturhistor. Landesmuseums von Kärnthen. 1854. S. 171.

bau auf Bleiglanz im Gange, welcher nesterweise in dem oft dolomitischen Kalke vorkommt.

Canaval beschreibt das Vanadinbleierz als kleine Krystalle, ähnlich denen von Bleiberg; es sind nach ihm sechsseitige Prismen mit der Endfläche, die Kanten durch ein Dihexaëder abgestumpft, seltener durch Hinzutreten eines zweiten gleicher Ordnung ungleich zugeschärft. Größere Krystalle sind meist bräunlich, kleinere hellgelb, immer lebhaft glasglänzend, aber die größten sind kaum 3^{mm} lang und 1^{mm} dick; ihr Pulver ist schwach gelblich weiß. Deutliche Spaltbarkeit zeigen sie nicht.

Durch Prüfung vor dem Löthrohr und auf nassem Wege fanden sich Blei, Vanadinsäure und etwas Chlor.

Hr. Canaval hatte die Güte, mir ein Exemplar dieses Erzes zukommen zu lassen. Die Krystalle eigneten sich zu genauen Messungen, welche ihre Isomorphie mit dem phosphorsauren und arseniksauren Bleioxyd-Chlorblei (Pyromorphit, Mimetesit) und dem phosphorsauren Kalk-Fluor-(Chlor)-calcium (Apatit) nachwiesen. Es war nun auszumitteln, ob das Mineral nur Vanadinsäure und nicht auch Phosphor- oder Arseniksäure enthielte, wie denn überhaupt eine Analyse sehr wünschenswerth erschien. Hr. Canaval hat mir auf meinen Wunsch so viel von dem seltenen Mineral geschickt, als er dazu erlangen konnte, und es ist mir auf diese Art gelungen, von einer größeren Masse Kalk so viel der kleinen leicht zerbrechlichen Krystalle abzulösen, als zur Analyse erforderlich war. Diese Quantität betrug freilich kaum 2 Grm. Hierbei fand ich in dem Kalk außerdem ein wenig Bleiglanz, so wie Gelbbleierz in kleinen Krystallen und derben Massen ¹⁾).

Die Krystalle des Vanadinbleierz, welche ich untersuchen konnte, sind regelmäßige sechsseitige Prismen *p* mit einer sechsflächigen auf die Prismenflächen aufgesetzten Zu-

1) Daß in dem Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnthen geringe Mengen Vanadinsäure enthalten sind, habe ich schon vor längerer Zeit angedeutet. Erstes Suppl. zu meinem Handwörterbuch des chem. Theils der Mineralogie S. 59.

spitzung durch ein Dihexaëder d . Untergeordnet tritt dazu ein schärferes Dihexaëder gleicher Ordnung d^2 als Abstumpfung der Kanten pd , so wie ein Dihexaëder anderer Ordnung d'_2 , welches die Endkanten von d^2 abstumpft, und in die Zone zweier abwechselnder Endkanten von d fällt.

Es ist wohl am zweckmäßigsten, das herrschende Dihexaëder d zur Grundform zu wählen; d^2 ist das zweifach schärfere, und d'_2 das erste stumpfere von diesem.

$$d = a : a : \infty a : c \quad d'_2 = a : \frac{1}{2}a : a : c$$

$$d^2 = a : a : \infty a : 2c \quad p = a : a : \infty a : \infty c.$$

Bezeichnet an einem Dihexaëder

$2A$ den Endkantenwinkel

$2C$ den Seitenkantenwinkel

α die Neigung der Endkante zur Hauptaxe, so ist:

	Berechnet.	Beobachtet.	
d	$\left\{ \begin{array}{l} 2A = 142^\circ 30' \\ 2C = 80 \quad 0 \\ \alpha = 53 \quad 59 \end{array} \right.$	$142^\circ 30'$	
d^2	$\left\{ \begin{array}{l} 2A = 129 \quad 8 \\ 2C = 118 \quad 24 \\ \alpha = 34 \quad 31 \end{array} \right.$	129	ungefähr
d'_2	$\left\{ \begin{array}{l} 2A = 131 \quad 20 \\ 2C = 110 \quad 58 \\ \alpha = 38 \quad 26 \end{array} \right.$		
$d : d \text{ üb. } c$	$= 100 \quad 0$	100	7
$d : p$	$=$	* 130	0
$d : p^{(1)}$	$= 108 \quad 45$	108	50
$d^2 : p$	$= 149 \quad 12$	148	45
$d : d^2$	$= 160 \quad 48$	160	40
$d^2 : d'_2$	$= 154 \quad 34$	154	50
$d'_2 : d$	$= 175 \quad 25$		
$d'_2 : p$	$= 114 \quad 20$		

Hieraus folgt das Axenverhältniss

$$a : c = 1 : 0,72699 = 1,3755 : 1.$$

1) p^i = der rechts oder links liegenden Flächen in der Endkantenzone von d .

Die Isomorphie des Vanadinbleierzses mit den schon angeführten Mineralien zeigt sich, wenn man den Endkantenwinkel der bei ihnen vorkommenden Dihexaëder vergleicht:

Vanadinbleierz.

142° 30' R.

Pyromorphit.

Von Mies = 141° 3' G. Rose

Von Bleistadt = 142 15 "

= 142 12 Miller.

Mimetesit.

Von Johann-Georgenstadt = 142° 7' G. Rose.

= 141 48 Miller.

Apatit.

Von Ehrenfriedersdorf = 142° 16' G. Rose.

Vom Gotthardt = 142 19 "

Von Cabo de Gata = 142 20 "

Vom Laacher See = 142 25 "

Man kann also im Durchschnitt annehmen:

Mimetesit = 142° 7'

Pyromorphit = 142 15

Apatit = 142 20

Vanadinbleierz = 142 30.

Das specifische Gewicht des kärnthnerischen Vanadinbleierzses ist

nach Canaval = 6,83

nach meinen Wägungen = 6,886.

Die Analyse wurde in folgender Weise gemacht:

1,694 Grm. des gepulverten Minerals wurden mit Salpetersäure gelinde erwärmt, wobei sie sich leicht auflösten, während eine röthliche Abscheidung von Vanadinsäure erfolgte, die jedoch zuletzt in der Säure wieder verschwand. Die klare gelbe Flüssigkeit gab nach dem Verdünnen auf Zusatz von Silberauflösung einen Niederschlag von Chlorsilber, welcher scharf getrocknet = 0,153 war, entsprechend 0,0378277 Chlor. Nach Abscheidung des Silberüberschusses durch Chlorwasserstoffsäure wurde die Flüssigkeit eingedampft, wobei sie unter Absatz von Chlorblei eine grün-

lich-blaue Farbe annahm. Durch wiederholtes Abdampfen suchte man alle Salpetersäure zu entfernen, fügte Alkohol hinzu, und schied dadurch 1,619 Chlorblei = 1,299215 Bleioxyd ab. Das Filtrat wurde mit Zusatz von Salpetersäure abgeraucht; es blieb ein wie Eisenoxyd aussehender Rückstand, welcher mit reinem Salpeter geschmolzen wurde. Die gelbliche Masse löste sich in Wasser farblos auf; man sättigte die Auflösung mit Salmiak, und liefs sie drei Tage lang mit festen Salmiakstücken in Berührung. Dadurch hatte sich ein weifser Niederschlag von vanadinsaurem Ammoniak gebildet, welcher abfiltrirt und mit Salmiakauflösung gewaschen wurde. Durch Glühen bei Luftzutritt gab er 0,295 dunkelrothe geschmolzene Vanadinsäure.

Aus dem Filtrat vom vanadinsauren Ammoniak schlug eine Talkerdelösung etwas phosphorsaure Ammoniak-Talkerde nieder, die beim Glühen 0,025 pyrophosphorsaure Talkerde = 0,016025 Phosphorsäure gab.

Von der Reinheit der Vanadinsäure suchte ich mich durch ihre Reduction in Wasserstoffgas zu überzeugen. 0,277 hinterliefsen dabei 0,225 schwarzes Vanadinsuboxyd, d. h. 81,23 Proc. desselben, während Berzelius im Mittel 82,71 Proc. erhielt.

Aus dem Vanadinbleierz wurden mithin erhalten:

Chlor	2,23
Bleioxyd	76,70
Vanadinsäure	17,41
Phosphorsäure	0,95.

2,23 Chlor verbinden sich mit 6,52 Blei zu Chlorblei; 6,52 Blei sind aber = 7,02 Bleioxyd, so dafs das Mineral enthalten mufs:

Chlor	2,23
Blei	6,52
Bleioxyd	69,68
Vanadinsäure	17,41
Phosphorsäure	0,95
	<hr/> 96,79.

Der in 3,2 Proc. bestehende Verlust ist als Vanadinsäure in Rechnung zu bringen, da ihre directe Bestimmung

nicht genau ausfallen konnte ¹⁾. Dadurch wird ihre Menge = 20,62 Proc. Nun ist

		Sauerstoff.
Blei	6,52	0,50
Bleioxyd	69,68	4,99
Vanadinsäure	20,62	5,34
Phosphorsäure	0,95	0,53.

Zieht man für das phosphorsaure Bleioxyd $\text{Pb}^3 \ddot{\text{P}}^3 \cdot 0,53 = 0,32$ Sauerstoff von den 4,99 ab, so bleiben 4,67, welche sich zu den 5,34 der Säure = 1 : 1,14 verhalten. Ich glaube, man darf dafür 1 : 1 setzen.

Ferner verhalten sich die Sauerstoffmengen für das Blei und das Oxyd nahe = 1 : 9, wie in den isomorphen Verbindungen, und dies (oder 1 : 10) ist auch das Verhältniß des Sauerstoffes in beiden Säuren.

Das Vanadinbleierz von Windisch-Kappel ist folglich

Berechnet.

$5\frac{1}{3}$ At. Chlor	=	2364,3	—	2,50
$5\frac{1}{3}$ „ Blei	=	6904,5	—	7,31
48 „ Bleioxyd	=	66940,8	—	70,87
15 „ Vanadinsäure	=	17353,5	—	18,37
1 „ Phosphorsäure	=	892,0	—	0,95
		<u>94455,1</u>		<u>100.</u>

Oder:

Chlor	2,50
Bleioxyd	78,74
Vanadinsäure	18,37
Phosphorsäure	0,95
	<u>100,56.</u>

1) Ich hatte zuerst versucht, den Rückstand von Vanadinoxyd durch Schmelzen mit salpetersaurem Ammoniak sofort in vanadinsaures Ammoniak zu verwandeln, wobei aber in Folge der heftigen Gasentwicklung ein Theil der Substanz mechanisch fortgerissen wurde, und so einen Verlust erzeugte. Es mußte Salpeter hinzugesetzt und das Erhitzen möglichst gelinde fortgesetzt werden.

Das Mineral enthält weder Arseniksäure noch Zink oder Kupfer, höchstens eine Spur Kalkerde, die aber wohl nur von mechanisch anhängenden Gesteinstheilchen herrührt.

Ganz dieselbe Verbindung ist das Vanadinbleierz von *Zimapan* in Mexiko, in welchem bekanntlich Del Rio schon vor 55 Jahren 80,7 Bleioxyd und 14,8 von der Säure eines neuen Metalls fand, das er *Erythronium* nannte, später aber auf Veranlassung von Collet Descotils für Chrom erklärte. Wöhler hat das Verdienst, dieses Mineral als eine Vanadinverbindung erkannt, Berzelius aber, es analysirt zu haben.

Letzterer erhielt

Chlor 2,56

Bleioxyd 76,54,

fast ganz dieselben Zahlen, die ich für das kärnthnerische Mineral gefunden habe. Die Vanadinsäure bestimmte er nicht direct; Phosphorsäure fand er nicht, wobei jedoch zu bemerken ist, daß man damals nicht so empfindliche Reagentien für diese Säure benutzen konnte, wie jetzt, wogegen vor dem Löthrohr etwas Arsenik sich ergeben soll. Berzelius's Analyse berechnet sich zu:

		Sauerstoff.
Chlor	2,56	
Blei	7,48	0,58
Bleioxyd	68,48	4,91
Vanadinsäure	21,48	5,57
	100.	

Die Verbindung $\text{PbCl} + 3\text{Pb}^3\text{V}$ erfordert:

			Oder:
1 At. Chlor	=	443,3 — 2,44	2,44
1 „ Blei	=	1294,6 — 7,29	} Pb 78,52
9 „ Bleioxyd	=	12551,4 — 70,67	
3 „ Vanadinsäure	=	3470,7 — 19,60	19,60
		17760,0 100	100,66.

Berzelius hatte geglaubt, ein basisches Chlorblei darin annehmen zu müssen, und demzufolge die Formel

construirt, welche jedoch nicht 1 sondern 3 At. des Vanadats enthalten müßte, und auch in Betreff der Sättigungsstufe nicht zutrifft, da die Analyse den Sauerstoff von Basis und Säure nicht $= 1:1\frac{1}{2}$ sondern $= 1:1\frac{1}{3} = 3:4$ giebt. Nachdem nun aber die Krystallform bestimmt ist, darf man wohl diese Formel nicht ferner annehmen.

Auch das Vanadinbleierz von Wanlockhead und das angeblich irländische, von Johnston und Thomson untersucht, dürften dieselbe Verbindung seyn, sie sind jedoch sämmtlich nicht deutlich krystallisirt.

Nach dem Angeführten sind also die Salze der Vanadinsäure isomorph mit denen der Phosphorsäure und Arseniksäure, obgleich die Zusammensetzung der Säuren selbst keine analoge ist. Entweder liegt hier wieder ein Fall von Isomorphie bei Körpern vor, welche ungleiche Constitution haben, oder die Vanadinsäure enthält ebenfalls 5 At. Sauerstoff, eine Annahme, zu der man indeß nach dem, was Berzelius für die Sauerstoffmultipeln der Oxyde des Vanadins gefunden hat, durchaus nicht berechtigt ist.

Die Atomvolumen der isomorphen Glieder der ganzen Gruppe ergeben sich folgendermaßen:

	Atomgew.	Spec. Gew.	Atomvol.
Vanadinbleierz	17760,0	6,886	2579
Mimetesit	18609,3	7,208 ¹⁾	2582
Pyromorphit	16965,0	7,054 ²⁾	2405
Apatit A. Chlor-A.	6535,3	3,195 ³⁾	2045
B. Fluor-A.	6327,3		1980.

Diese Atomvolumen verhalten sich $= 100:100:93:79:77$, sie stimmen also bei den Bleiverbindungen ziemlich überein.

1) M. von Johann-Georgenstadt. G. Rose.

2) P. von Zschopau. G. Rose.

3) Mittel aus sechs Beobachtungen G. Rose's.