XI. Ueber den Ardennit und über eine Methode zur Scheidung der Vanadinsäure von Thonerde und Eisenoxyd; von Anton Bettendorff.

In diesen Annalen Bd. CXLIX veröffentlichte ich gemeinsam mit Hrn. Prof. Dr. von Lasaulx einige Analysen des Ardennits, eines Minerals, das durch seinen Isomorphismus mit dem Ilvait und einen hohen Vanadinsäuregehalt von Interesse ist. Wir haben damals die Schwierigkeit der Trennung von Vanadinsäure und Thonerde hervorgehoben, da die beiden Substanzen ein ähnliches Verhalten zu einander zeigen, wie die Phosphorsäure zur Thonerde.

Seit jener Zeit habe ich eine leicht auszuführende und scharfe Trennungsmethode für beide Substanzen aufgefunden und ist das ein Grund gewesen zur Ausführung neuer Analysen des Ardennits. Eine weitere Veranlassung dazu gab die Analyse des Hrn. Pisani¹⁾, die einen Arsensäuregehalt von 6,35 Proc. in dem Minerale nachweist.

Mit Material zur Untersuchung war ich durch die Güte des Hrn. von Lasaulx reichlich versehen. Es fiel bei demselben zunächst die Verschiedenheit der Färbung auf. Während zu den früheren Untersuchungen nur dunkelbraune Stücke gedient hatten, gebot ich jetzt über solche vom undurchsichtigen hellen Schwefelgelb bis zum dunklen durchsichtigen Kolophoniumbraun.

Durch Auswahl der hellsten und dunkelsten Stücke bildete ich zwei Proben, die zu den folgenden Analysen gedient haben. No. I war hell schwefelgelb und undurchsichtig in dünnen Splintern, No. 2 war kolophoniumbraun und durchsichtig.

Bei den Bestimmungen des spec. Gewichtes dieser Proben wurden folgende Werthe gefunden.

1) *Compt. rend. T. 75, p. 1542 und T. 77, p. 329.*

	No. I.	No. II.
Pycnometer leer	5,3674 Grm.	5,3668
Pycnometer + Mineral	10,0168 „	9,8844
Pycnometer + Mineral + Wasser	11,8055 „	11,7046 T. = 17°,0 C.
Pycnometer + Wasser	8,4275 „	8,4275

Aus diesen Zahlen berechnet sich das spec. Gewicht für No. I zu 3,656, für No. II zu 3,643.

Die Zerlegung des Ardennits wurde wie bei den früheren Analysen mit Soda bewirkt, der Gang der Analyse war folgender.

Nach Abscheidung der Kieselsäure wurde durch Schwefelwasserstoff das Arsen gefällt, in arsensaure Ammon-Magnesia übergeführt und als solche gewogen. Das arsenfreie Filtrat wurde mit Ammon und Schwefelammon versetzt und dadurch die Schwefelverbindungen des Eisens, Vanadins, Mangans und die Thonerde entfernt. Das Filtrat enthielt kein Sulfosalz des Vanadins, der darin befindliche Kalk und die Magnesia wurden in üblicher Weise ermittelt. Der Schwefelammoniumniederschlag wurde in wenig Chlorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft, dann zur vollständigen Ueberführung des Vanadins in Vanadinsäure mit Salpetersäure befeuchtet und abermals trocken gedampft. Mit wenigen Tropfen Salpetersäure angesäuertes Wasser löst den durch Vanadsäure braun gefärbten Abdampfungs-Rückstand zu einer klaren, mehr oder minder gelbgefärbten, Flüssigkeit auf. Aus derselben wurde mit kohlen saurem Baryt, Thonerde, Eisenoxyd und Vanadsäure abgeschieden¹⁾, Manganoxydul blieb in Lösung und wurde in üblicher Weise als Manganoxyd-Oxydul bestimmt.

Die Trennung der Vanadsäure von der Thonerde beruht nun auf folgender Thatsache.

1) In der ersten Abhandlung über den Ardennit habe ich angegeben, daß auch das Tetroxyd des Vanadins durch kohlen sauren Baryt gefällt werde. Es ist das nicht der Fall, wie mir neue Versuche gezeigt haben.

Wird eine Lösung der beiden Stoffe mit Ammon versetzt, so fällt gelbe vanadsaure Thonerde, ein Ueberschuß von Ammon entzieht ihr die Vanadsäure nicht. Fügt man zu der gelben Fällung phosphorsaures Ammon, so wird nach Erwärmung auf dem Wasserbade der gelbe Niederschlag rein weiß und die Flüssigkeit enthält vanadsaures Ammon. Die vanadsaure Thonerde hat sich mit dem phosphorsauren Ammon vollständig zu phosphorsaurer Thonerde und löslichem vanadsauren Ammon umgesetzt. Auch bei Gegenwart von Eisenoxyd findet diese Umsetzung statt. Die phosphorsaure Thonerde bildet einen schleimigen Niederschlag, der sich rasch absetzt aber nicht auf dem Filtrum auswaschen läßt. Man muß ihn durch Decantiren reinigen und das Absetzen durch jeweiligen Absatz einiger Tropfen Chlorammonlösung befördern.

Der Fortgang der Analyse war nun folgender:

Der Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd und vanadsaurem Baryt wird in wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure entfernt und dann einige Tropfen Phosphorsäure ¹⁾ zugefügt. Man erhitzt auf dem Wasserbade und fällt phosphorsaure Thonerde und phosphorsaures Eisenoxyd mit Ammon. Alle Vanadsäure bleibt als Ammon in Lösung. Ist der Niederschlag noch gelb gefärbt, so war zu wenig Phosphorsäure vorhanden, man löst daher abermals und verfährt nach Zusatz von Phosphorsäure wie vorhin. Durch Absetzenlassen und Abgießen durch ein Filtrum wird das vanadsaure Ammon von dem Niederschlag getrennt und der letztere durch Decantiren ausgewaschen. Das gesammelte Waschwasser wird eingedampft, wobei meist noch eine sehr kleine Menge phosphorsaure Thonerde sich abscheidet, die sorgfältig entfernt und der obigen Fällung beigelegt wird. Die auf ein kleines Volumen eingedampfte Flüssigkeit ist hellgelb gefärbt, wie eine schwache Lösung von chromsaurem Kali.

1) Durch Eindampfen von wasserfreier Phosphorsäure mit Salpetersäure, und nachheriges Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zur Entfernung der Arsensäure, erhalten.

Sie enthält das vanadsaure Ammon in der gelben Modification, welches sich bei genügender Concentration als hellgelbes Krystallpulver absetzt. Man fällt nun die Vanadsäure nach Angabe von Berzelius durch Sättigen der gelben Flüssigkeit mit Chlorammon, wodurch nach einigen Tagen der größte Theil als vanadsaures Ammon abgeschieden wird. Es ist aber nach meinen Erfahrungen nicht möglich alle Vanadsäure auf diese Weise zu fällen. Ein Theil bleibt selbst bei Gegenwart von Alkohol, den von Hauer empfohlen hat, in Lösung. Eine vollständigere Abscheidung erfolgt, wenn zu der phosphorsäurehaltigen Lösung der Vanadsäure Schwefelammon gefügt und dann mit Essigsäure schwach eingesäuert wird. Anfangs entsteht keine Fällung, bei schwachem Erwärmen und Stehenlassen erfolgt in einigen Stunden Abscheidung von braunem Schwefelvanadin. Die Flüssigkeit enthält die Phosphorsäure und nur Spuren von Vanadsäure. Durch Glühen wird das Schwefelvanadin in Vanadsäure übergeführt. Sie war bei den Analysen beider Ardennit-Proben ohne jeden Rückstand in Ammon löslich.

Der Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde und Eisenoxyd wurde in Salpetersäure gelöst, mit molybdänsaurem Ammon die Phosphorsäure entfernt und dann mit Ammon, Thonerde und Eisenoxyd gefällt. Um dieselben gänzlich frei von Molybdänsäure zu erhalten, wurde die Fällung nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Ammon und Schwefelammon Thonerde und Eisenoxyd abgeschieden, die nun in der gewöhnlichen Weise getrennt und bestimmt wurden.

Es ergaben sich auf diese Weise für die Bestandtheile der beiden Mineralproben folgende Werthe.

Probe No. I. Angewandte Menge 1,0142 Grm. bei 105° C. getrocknet. Gefunden: Kieselsäure 0,2790. Arsensaure Ammon-Magnesia bei 100° C. getrocknet 0,1566. Kupferoxyd 0,0018. Kalk 0,0186. Phosphorsaure Ammon-Magnesia 0,0361. Manganoxyd-Oxydul 0,3339. Vanadin-

säure 0,0054. Thonerde 0,2299. Eisenoxyd 0,0117. Glühverlust durch Erhitzen auf der Gebläselampe: 0,9099 Grm. Ardennit gaben 0,0467 Verlust.

Probe No. II. Angewandte Menge 1,0302 Grm. bei 105° C. getrocknet. Gefunden: Kieselsäure 0,2869. Arsensaure Ammon-Magnesia bei 100° C. getrocknet 0,0470. Kalk 0,0224. Phosphorsaure Ammon-Magnesia 0,0862. Manganoxyd-Oxydul 0,2958. Vanadinsäure 0,0948. Thonerde und Eisenoxyd 0,2495. Glühverlust durch Erhitzen auf der Gebläselampe: 0,6480 Grm. Ardennit gaben 0,0331 Verlust.

Aus den vorstehenden Angaben berechnen sich folgende procentische Werthe:

	Probe No. I.	Probe No. II.
Kieselsäure . .	27,50	27,84
Thonerde . .	22,76	} 24,22
Eisenoxyd . .	1,15	
Manganoxydul .	30,61	26,70
Kalk	1,83	2,17
Magnesia . . .	1,38	3,01
Kupfer	0,17	0,00
Vanadinsäure .	0,53	9,20
Arsensäure . .	9,33	2,76
Wasser	5,13	5,01
	100,39	100,91.

Der Kieselsäuregehalt der beiden Analysen weicht erheblich von dem früher gefundenen, 29,60, 29,89 ab. Es ist das nicht auffallend, da der Ardennit meist von feinen Quarzgängen durchzogen ist. Bei der reichen Menge an Material, welches mir zu Gebote stand, war es möglich diesen Quarz besser zu entfernen als bei den ersten Analysen, wo nur über eine geringe Menge verfügt wurde.

Es zeigt sich nun, daß in der That der Ardennit Arsensäure enthält und zwar in wechselnder Menge, daß

wie es scheint Vanadinsäure und Arsensäure sich im Ardennit gegenseitig vertreten, wodurch die Verschiedenheit der Färbung bedingt wird. Es hat mich dieses veranlaßt, noch einige Arsenbestimmungen auszuführen und habe ich je nach der Farbe auch wechselnden Gehalt an Arsensäure gefunden und zwar einen um so geringeren, je dunkler das Mineral von Farbe war. Es wurden folgende procentische Mengen erhalten: 1,83, 2,31; 2,53, 2,98, 6,64. Die ersten von mir und Hrn. Prof. Lasaulx ausgeführten Analysen waren mit einem sehr dunklen Material vorgenommen worden, wie es für diese Analysen nicht mehr vorlag, ich halte deshalb an der Meinung fest, daß dieses Material frei von Arsensäure war. Es steht dem kein Grund entgegen, da sich Vanadin- und Arsensäure gegenseitig vertreten und wir, wie Analyse I zeigt, sogar einen Ardennit haben, der Vanadinsäure in sehr untergeordneter Menge enthält. Man könnte deshalb einen Vanad- und einen Arsen-Ardennit unterscheiden.

**XII. Ueber die Zusammensetzung des Speiskobalts und verwandter Mineralien;
von C. Rammelsberg.**

Vor einiger Zeit hat Groth ¹⁾ mitgetheilt, daß an den Krystallen von *Speiskobalt* Flächen vorkommen, welche die pyritoëdrische Hemiedrie des Minerals außer Zweifel setzen. Denn er beobachtete das Pentagondodekaëder $a : 3a : \infty a$ und ein gebrochenes Pentagondodekaëder, vielleicht $a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{3}a$, neben anderen nicht genau bestimm-
baren Pentagondodekaëdern. Außerdem fand er, daß die Krystalle des Speiskobalts sich gegen Kupfer thermo-elek-

1) Pogg. Ann. Bd. 152, S. 249.