IX. *Untersuchung einiger Mineralien; von Dr. C. Bergemann.*

I. Ueber den Dechenit (vanadinsaures Bleoxyd).

Hr. Dr. Krantz fand bei Nieder-Schlettenbach ein Mineral auf, welches in seinem Aeußeren schon sich wesentlich von allen bekannten unterscheidet. Es besitzt an einem vorliegenden ausgezeichneten Exemplare von krystallinischer Beschaffenheit, die meiste Aehnlichkeit mit dem sibirischen Rothbleierz. Bei den vorgenommenen Löthrohrversuchen gab sich die Gegenwart des Bleis auch zu erkennen, jedoch bei der späteren Untersuchung fand ich dieses mit Vanadinsäure allein verbunden. Für dieses neue Mineral erlaube ich mir den Namen Dechenit, nach dem um die Wissenschaft hochverdienten Berghauptmann von Dechen, in Vorschlag zu bringen. Ueber das Vorkommen des Erzes theilt Dr. Krantz folgende Angaben mit:

„Im Lauterthale in Rheinbaiern, 2 Stunden oberhalb der französischen Gränze (Weissenburg), bei Nieder-Schlettenbach, werden seit längerer Zeit schon Gruben betrieben, welche Lager, in hier sehr verbreitetem buntem Sandstein, von Braun- und Thoneisenstein für den Hüttenbetrieb in Schönau abbauen. In der Nähe davon und zwar auf der Höhe des etwa 500 Fufs ansteigenden rechten Ufers, entdeckte man im vorigen Jahren schmale Trümmer von Bleiglanz zu Tage ausgehend, die einen im Mittel 3 Fufs breiten Gang sparsam durchsetzten; der Gang selbst bestand zum größten Theile aus einer Breccie von Nebengestein, (buntem Sandstein), der Letten und Thon von röthlicher und weißlicher Farbe zum Bindemittel diente. Einzelne Theile des Sandsteins bekunden durch ihre specifische Schwere, dafs sie mehr oder weniger mit metallischen Theilen erfüllt sind; sie haben meist eine weisse Farbe und enthalten koh-

lensaures und phosphorsaures Blei. Auf dem Gang wurde bereits ein 3 Lachter tiefer Schacht abgeteuft und auf der halben Höhe des Thalgehanges ein gegenwärtig 30 Lachter herumgehender Stollen aufgefahen, der aber noch 250 Lachter fortgeführt werden muß, wenn er den Schacht erreichen soll. Das Erz selbst ist keineswegs in der Menge vorhanden, daß die Kosten des Abbaues herauskommen möchten, wenngleich das Gestein so mürbe ist, daß 29 von den 30 Lachter mit der Hand gelöst werden konnten und Zimmererei und Mauerei noch nirgends nöthig wurde. Das Streichen des Ganges ist Stunde 6, sein Einfallen fast seiger. Auf dem gegenüber liegenden Ufer der Höhe des Erlebacher Berges ist derselbe Gang bis zu 2 Lachter aufgeschürft worden und hier fanden sich im röthlichen Letten, welcher die Bleierde haltenden Sandsteinparthien einschloß, die schmalen Trümmer der Dechenits, welche sich zuweilen zu kleinen Drusen erweitern, die aber selten einen Durchmesser von 1 bis 2" erreichen. Das Auftreten ist aber auch hier gleich dem ihm am nächsten stehenden Vorkommnissen bei Wanlockhead, Beresowsk und Zimapan so äußerst sparsam, daß ich im Juni 1850 den Fundort nur mit sehr geringer Ausbeute verließ.

Das Mineral bildet meistentheils kleine traubenförmige Anhäufungen von krystallinischer Beschaffenheit, die zu großen und dichten Massen innig vereinigt sind, und besitzt in diesem Falle eine meist reine, dunkelrothe Farbe. Es findet sich ferner in dünnen und oft gebogenen Lagen, gleichsam Schalen, oder auch förmliche Höhlungen und den Ueberzug verwitterter Massen bildend. In diesem Falle stellen die einzelnen Lagen eine innige Vereinigung kleiner, warzenförmiger Körper dar, die den Charakter einer Umsetzung schon an sich tragen. Einzelne Körnchen in diesem Vorkommen erinnern an das Vanadinblei von Zimapan, oder an die kleinen Kügelchen, in welchen ein ähnliches Mineral zu Wanlockhead als eine Seltenheit früher gefunden wurde. Einschlüsse von Grünbleierz oder anderen Erzen habe ich an den größeren krystallinischen Stücken nirgends

bemerken können; an den dünnen Lagen dagegen und in den Höhlungen zeigen sich durch die Lupe zuweilen gelblichgrüne Punkte, welche vielleicht auf ein Zersetzungsproduct deuten dürften. Bei einem schönen größeren Exemplar von durchweg homogener Beschaffenheit waren die traubenförmigen Gestalten so länglich, fast pyramidenförmig gezogen, daß sie bei oberflächlicher Betrachtung ausgebildeten Krystallen glichen, jedoch bei genauerer Untersuchung verschwanden diese und bildeten eine Anhäufung von krystallinischen Theilen, deren Oberfläche gleichsam wie angefressen erschien. Ein bestimmter Blätterdurchgang, der einem Rhomboëder zu entsprechen scheint, ist an größeren Stücken unverkennbar, jedoch eine nähere Bestimmung wage ich nicht auszusprechen, zweifle übrigens nicht, daß durch die Bemühungen des Hrn. Dr. Krantz meßbare Krystalle werden aufgefunden werden.

Die Farbe des Minerals ist bei den krystallinischen Stücken ein dunkles Roth, an den durch warzenförmige Körperchen gebildeten Lagen und in deren Höhlungen dagegen mehr gelblich; im Strich erscheint es immer gelblich. Die Gegenwart von Eisen hat auf die rothe Farbe des Minerals keinen Einfluß, denn dieselbe zeigt sich auch vollkommen gleichförmig im frischen Bruche; auch in den Auflösungen des reinen Dechenits war kein Eisen zu entdecken. Uebrigens ist das Mineral von einem sehr eisenschüssigen, dunkelrothen Thon ganz umgeben, der sich jedoch durch Behandlung mit Wasser vollständig entfernen läßt. Bei der rothen Farbe besitzt der Dechenit Durchscheinendheit und im frischen Bruche Fettglanz; das specifische Gewicht beträgt 5,81, die Härte ist die des Grünbleierzses oder kaum = 4.

Für sich in der Pincette erhitzt, schmilzt es leicht zu einem gelblichen Glase; ebenso verhält es sich beim Erhitzen in einer Glasröhre, ohne dabei Wasser oder einen Beschlag zu erkennen zu geben.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle decrepitirt es nicht wie die bekannten Vanadinerze; es schmilzt leicht zur gelb-

lichgrünen Perle, indem sich Bleikörnchen und ein Beschlag unter den gewöhnlichen Erscheinungen absetzen. An mehreren Proben nahm ich dabei zuweilen einen nicht unbedeutenden Arsenikgeruch wahr; bei anderen dagegen fehlte er, so namentlich bei den reineren, durchscheinenderen Bruchstücken. Arsenikverbindungen sind daher wohl nicht als wesentliche Bestandtheile des Minerals zu betrachten, wenn dasselbe auch häufig von diesen begleitet wird. Phosphorsäure war weder durch das Löthrohr, noch in den Auflösungen, selbst bei Anwendung des molybdänsauren Ammoniaks, zu entdecken. Phosphorsalz und Borax zeigten bei dem Zusammenschmelzen nur die Erscheinungen, welche die Gegenwart der Vanadinsäure charakterisiren, die durch den reducirenden Theil der Flamme hervorgebrachten grünen Gläser werden durch den äußeren Theil gelb und bei der Benutzung von wenig Masse fast farblos. Soda liefert einen weißen Email, in dem sich Bleikörnchen zeigen.

In den mit Sorgfalt ausgewählten Bruchstücken sowohl der rothen, wie der gelblichrothen Modificationen des Minerals ergab die qualitative Analyse nur Bleioxyd und Vanadinsäure. Phosphorsäure fand ich durch molybdänsaures Ammoniak nur in einem kleinen Bruchstücke von gelber Farbe, worin zugleich viel Eisen- und Thonerde enthalten war; in den reineren Exemplaren war sie nicht vorhanden. Chlor zeigte sich nirgends in der geringsten Menge. Durch diese Zusammensetzung ist das Mineral ganz von der des Vanadinbleies von Zimapan, welches nach Berzelius ¹⁾ $\text{Pb} \ddot{\text{V}} \text{Pb Cl} + \text{Pb}$ darstellt, verschieden und ebenso dürften die Massen, welche Damour ²⁾ und Thomson ³⁾ untersucht haben, nur Gemenge dieser Verbindung von Chlorblei und vanadinsaurem Bleioxyd mit den anderen von

1) S. dessen Anwendung des Löthrohrs S. 225. — Hier beschreibt Berzelius das Verhalten eines vanadinsauren Bleioxyds von Metlock, über welches ich andere Mittheilungen nicht finden konnte, dessen Verhalten aber ganz von dem oben angegebenen abweicht.

2) *Ann. des Mines 3^{ème} Ser. XI.* 161.

3) *Outlines of min. I.* 574; Schweigger's Journ. LXIII. 119.

ihnen aufgefundenen Stoffen, Kupferoxyd, Zinkoxyd u. s. w. seyn. Vielleicht stimmt dasselbe aber mit dem überein, welches G. Rose ¹⁾ bei Gelegenheit der Beschreibung eines Vanadinerzes von Beresowsk erwähnt, in welchem Berzelius ein zweifach vanadinsaures Bleioxyd vermuthet. Wenn an dem sibirischen Erze Grünbleierz eine Umsetzung erlitten hat, so dürfte hier vielleicht Arsenikbleispath an der Bildung großen Antheil gehabt haben ²⁾).

Der Dechenit wird von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst; Chlorwasserstoffsäure zersetzt ihn unter Abscheidung von Chlorblei, indem die darüber stehende Flüssigkeit sich grün und bei Verdünnung mit Wasser sich bräunlich färbt. Schwefelsäure zerlegt ihn ebenfalls, indem sich schwefelsaures Bleioxyd abscheidet. Durch Kochen mit Kali wird er fast gar nicht angegriffen. Durch die quantitative Bestimmung des Bleis würde die Zusammensetzung des Minerals gegeben seyn, da es aber mein Wunsch war, in diesem neuen Erze die Menge der Säure nicht allein durch Rechnung zu finden, sondern dieselbe wirklich abzuscheiden, so versuchte ich das Blei aus der verdünnten salpetersauren Auflösung durch Schwefelammonium zu fällen und durch längeres Digeriren mit einem Ueberschuß von diesem die Vanadinsäure wieder aufzulösen. Ich fand jedoch, daß eine vollständige Trennung dadurch nicht möglich war, selbst wenn das Aussüßwasser stets mit einer größeren Menge des vollkommen gesättigten Schwefelammoniums versetzt wurde. Aus diesem Grunde zog ich es vor, aus einer salpetersauren Auflösung das Blei durch Schwefelsäure zu fällen, das Ganze längere Zeit zu digeriren, darauf Weingeist demselben beizugeben und nun zu filtriren. Das so erhaltene

1) Poggend. Ann. Bd. 29, S. 455.

2) Mit dem eischüssigen Thon, welcher das Mineral umgiebt, stellte ich ebenfalls einige Versuche an und fand darin die Hauptbestandtheile desselben gemengt mit ein wenig einer Arsenikverbindung, Bleioxyd und Vanadinsäure, offenbar Zersetzungsproducte dieses und anderer im Gange vorkommender Erze. Phosphorsäure enthielt der Thon ebenso wenig wie Chlorverbindungen.

schwefelsaure Bleioxyd war selbst nach starkem Erhitzen von blendendweißer Farbe und alle Versuche, welche mit ihm vorgenommen wurden, zeigten, daß es frei von Vanadinsäure war. Wird jedoch der Niederschlag nicht mit der, freie Schwefelsäure enthaltenden, Flüssigkeit anhaltend digerirt, so kann dadurch, wie Berzelius schon angiebt, die Vanadinsäure nicht vollständig von Blei und nicht einmal vom Baryt getrennt werden ¹⁾. Da nach der Angabe von Berzelius ²⁾ die Schwefelsäure vollständig von der Vanadinsäure durch Verflüchtigung zu trennen seyn soll, so glaubte ich durch Eindampfen sämtlicher nach der Trennung des schwefelsauren Bleioxydes erhaltenen Flüssigkeiten einen Rückstand zu bekommen, der, nach stärkerem Erhitzen, nur aus Vanadinsäure bestehen müsse, welche sich bei dem Eindampfen aus den durch die Einwirkung des Weingeistes entstandenen niederen Oxydationsstufen, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, wieder gebildet hatte. Der so erhaltene Rückstand hatte auch bei zwei Versuchen ganz das Ansehen der reinen Säure, jedoch erhielt ich bei der Berechnung der Resultate der Analyse einen Ueberschuß. Bei der näheren Untersuchung der abgeschiedenen Vanadinsäure fand sich aber, daß dieselbe noch Schwefelsäure enthielt, welche also aus der von Berzelius beschriebenen Verbindung der beiden Säuren selbst durch Glühhitze nicht vollständig zu entfernen ist. Sie mußte daher durch ein wenig salpetersauren Baryt geschieden werden. Die Gewichtsmenge der Schwefelsäure in dem schwefelsauren Baryt wurde von der zuerst erhaltenen Vanadinsäure abgezogen, wodurch also die Menge der reinen Säure gegeben war. Um den überschüssig hinzugesetzten Baryt wieder zu trennen, wurde die concentrirte Flüssigkeit mit ein wenig Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzt und die sich abscheidenden wenigen Flocken von kohlensaurem Baryt abfiltrirt. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und die nach starkem

1) S. d. Ann. Bd. 22, S. 61.

2) Ebend. S. 18.

Erhitzen hinterbleibende Vanadinsäure durch das Gewicht bestimmt, wobei sich eine Uebereinstimmung mit dem durch Berechnung erhaltenen Resultat, nach Abzug der Gewichtsmenge der Schwefelsäure, fand.

Bei einer Analyse trennte ich die zurückgehaltenen Theile von Schwefelsäure in Verbindung von Vanadinsäure und jener dadurch, dafs ich die Masse mit einigen Tropfen Ammoniak digerirte, wiederum eindampfte und stark erhitze, worauf nur Vanadinsäure hinterblieb ¹⁾

I.

Das dunkelrothe, durchscheinende und krystallinische Mineral zeigte folgende Zusammensetzung:

1.

- a. 1,005 Grm. Mineral lieferten 0,723 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,538 Grm. Bleioxyd;
b. an Vanadinsäure 0,474 Grm.

2.

- a. 1,772 Grm. Mineral lieferten 1,294 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, enthaltend 0,9518 Grm. Bleioxyd;
b. an Vanadinsäure 0,816 Grm; oder

	1.	2.
Bleioxyd	52,915 Proc.	53,717 Proc.
Vanadinsäure	47,164 -	46,101 -
	<u>100,079 Proc.</u>	<u>99,818 Proc.</u>

1) Die Bestimmung der Vanadinsäure als solche schien mir, wenn die Erhitzung derselben mit Vorsicht vorgenommen wurde, ein genügenderes Resultat zu geben, als wenn die Menge der Säure, welche so leicht zu reduciren ist, aus der des Oxydhydrates bestimmt wurde. Bei einem Versuche, beim Glühen der Säure mit ein wenig Salmiak, erhielt ich einen aus Oxyd und Suboxyd bestehenden Rückstand. Derselbe bildet sich zuweilen auch wenn Vanadinsäure durch viel Oxalsäure, Zucker u. dgl. reducirt und die Auflösung mit einem Ueberschuss von reinen oder kohlensauren Alkalien behandelt wird. Beim Sieden färbt sich die braune Flüssigkeit zuweilen plötzlich durch Bildung eines Niederschlages schwarz, welcher ebenfalls ein solches Gemenge darstellt, und, abfiltrirt, ausgesüßt und getrocknet, einen halbm metallischen Glanz zeigt.

Nach diesen Resultaten würde das Sauerstoffverhältniß in Basis und Säure fast seyn wie 1:3, und der Berechnung nach ist die Zusammensetzung des Minerals:

1 At. Bleioxyd	1394,50 =	54,67
1 - Vanadinsäure	1155,84 =	45,33
	<hr/>	2550,34 = 100,00,

wonach es also ein neutrales vanadinsaures Bleioxyd Pb V bilden würde.

II.

Die Untersuchung der in kleinen warzenförmigen, zerfressenen Körnchen vorkommenden Abänderung des Minerals von mehr ins Gelbliche gehender Farbe gab folgendes Resultat:

a. 1,104 Grm. lieferten 0,757 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,5583 Bleioxyd;

b. an Vanadinsäure 0,546 Grm. oder

Bleioxyd	50,57 Proc.
Vanadinsäure	49,27 -
	<hr/>
	99,84.

II. Gelbbleierz aus der Grube Azulaques bei la Blanca (Zacatecas).

Ueber das Vorkommen dieses Bleierztes, so wie der Bleiverbindung, welche Gegenstand der folgenden Untersuchung ist, finden sich vollständige Mittheilungen in Burkart's Reisen in Mexiko Bd. II. S. 167.

Das Material zur Analyse, welches ich der Güte des Hrn. Verfassers verdanke, bildet die dort beschriebenen, tafelförmigen, fast durchsichtigen Krystalle von lichtgelber Farbe mit so ausgezeichnetem Glanze.

Dieselben decrepitiren bei dem Erhitzen in einem Glasrohre stark, ohne zu schmelzen; vor dem Löthrohre auf der Kohle geben sie Bleikörner und Bleibeslag; beim Zusammenschmelzen derselben mit Soda wurde kein grünes Glas gebildet, sondern nur Blei metallisch abgeschieden; auch Borax und Phosphorsalz zeigten das gewöhnliche Verhalten.

Die

Die qualitative Analyse zeigte in diesem Gelbbleierz nur die Gegenwart der Molybdänsäure und des Bleioxyds.

Das fein gepulverte Mineral wurde mit Salpetersäure und Wasser behandelt, wobei unter Auflösung des Bleioxyds neue Ausscheidung der Molybdänsäure mit Salpetersäure erfolgte. Das Ganze wurde darauf mit Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschuß versetzt und längere Zeit in einer wohlverschlossenen Flasche digerirt. Das entstandene Schwefelblei wurde abfiltrirt und weiter bestimmt und das Oxyd aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechnet. Der Gehalt an Molybdänsäure wurde nicht direct ermittelt, sondern nur durch Rechnung gefunden. 2,0 Grm. Gelbbleierz gaben 1,696 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 1,247 Grm. Oxyd. Die Menge der Molybdänsäure beträgt darnach 0,753 Grm. Die Zusammensetzung ist daher:

Bleioxyd	62,35 Proc.
Molybdänsäure	37,65 -
	<hr/> 100,00.

Die Resultate dieser Analyse lieferten also eine Bestätigung für die Ansicht, daß das Gelbbleierz aus gleichen Atomen Basis und Säure besteht, indem diese Zahlen den durch Berechnung erhaltenen, bei dieser Annahme, nahe kommen.

III. Arseniksaures Blei von demselben Fundorte.

Das untersuchte molybdänsaure Bleioxyd ist gleichsam von einem Netzwerk kleiner Krystallnadeln umschlossen, die ebenfalls eine reingelbe, fast mit der des Gelbbleierzes übereinkommende Farbe besitzen; nur fehlt ihnen Durchsichtigkeit und der eigenthümliche Glanz. Durch die Lupe betrachtet geben sich diese Nadeln als eine Anhäufung kleiner Säulen mit verschiedenen Endflächen bekleidet zu erkennen, durch welche dasselbe sich als ein Grünbleierz charakterisirt.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle für sich oder mit Flußmitteln behandelt, zeigten die Krystalle die bekannten Erscheinungen derjenigen Varietäten des Grünbleierzes,

welche neben der Phosphorsäure noch Arseniksäure enthalten. Nur erschien mir der Arsenikgeruch dabei von ungewöhnlicher Stärke.

Bei einer qualitativen Analyse zeigte sich aber, daß diese Masse aufser dem Blei nur noch Arseniksäure und Chlor enthielt; sie stellte also den Arsenikbleispath im reinsten Zustande dar. Von Phosphorsäure, oft der Hauptbestandtheil des Minerals, und selbst in dem schönen Arsenikbleispath von Johann-Georgenstadt nicht fehlend, fand sich in den kleinen Krystallen der meisten Exemplare, welche ich zu prüfen Gelegenheit hatte, auch nicht eine Spur, während eine geringe Beimischung an anderen nur durch molybdänsaures Ammoniak nachzuweisen war.

Da hier eine so vollständige Vertretung der Phosphorsäure durch Arseniksäure stattfindet, so führte ich eine quantitative Analyse des Minerals mit den ausgewählten kleinen Krystallen aus. Das Mineral wurde durch verdünnte Salpetersäure gelöst und das Blei durch Schwefelsäure gefällt, mit Weingeist und Wasser ausgesüßt und als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt. Das Chlor wurde aus der Auflösung eines andern Theils des Minerals durch salpetersaures Silber als Chlorsilber gefällt.

Die Ermittlung der Arseniksäure geschah dadurch, daß anhaltend Schwefelwasserstoffgas in die vom Blei befreite Auflösung geleitet wurde. Von dem getrockneten und gewogenen Niederschlage wurde ein abgewogener Theil mit Salpetersäure digerirt, um die Menge des Schwefels in dem Niederschlage kennen zu lernen und die entstandene Schwefelsäure durch Barytsolution gefällt.

Die Menge an Arseniksäure konnte nun, nachdem der Gehalt an Schwefel im Niederschlage bekannt war, nach diesen Resultaten und nach der Gewichtsmenge des zuerst erhaltenen Niederschlags berechnet werden.

0,736 Grm. Mineral gaben an Chlorsilber 0,0181 Grm.

1,318 - - - - Bleioxyd 0,978 -

ferner Arseniksäure 0,303 -

oder

Bleioxyd	74,961	Proc.
Arseniksäure	23,065	„
Chlor	2,445	„
	<u>100,471</u>	

oder, da dieses Grünbleierz $\text{Pb} \cdot \text{Cl} + 3\text{Pb}^{\text{As}}$ bildet, so würden die vorstehenden Resultate sich in folgender Weise vertheilen:

Blei	7,140	}	9,585
Chlor	2,445		
Bleioxyd	66,948	}	90,013.
Arseniksäure	<u>23,065</u>		
	99,598.		

*X. Ueber die Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure bei quantitativen Analysen;
von Heinr. Rose.*

Nachdem Berzelius zuerst das Kieselfluorkalium dargestellt und auf seine merkwürdige Eigenschaften aufmerksam gemacht hatte ¹⁾, haben die Chemiker die schwere Auflöslichkeit dieses Salzes benutzt, um durch Kieselfluorwasserstoffsäure das Kali von manchen Säuren zu scheiden, und um diese im freien Zustand darzustellen. Man hat auf diese Weise die Chlorsäure, die Ueberchlorsäure, die Chromsäure und andere Säuren in den Auflösungen ihrer Kalisalze vom Kali getrennt. Bei quantitativen Analysen aber, um Kali vollständig abzuscheiden, hat man die Kieselfluorwasserstoffsäure noch nicht angewandt, weil das Kieselfluorkalium nur sehr schwer löslich aber nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist. Berzelius selbst meint auch, dafs es nie zur quantitativen Bestimmung des Kalis angewandt werden könne.

1) Pogg. Ann. Bd. I, S. 188.