in der Natur besonders an noch brennenden Steinkohlenflötzen, kommt er in sehr deutlichen regulären Octaedern oder vielmehr in Combinationen des Octaëders mit dem Leucitoëder vor. — Hieraus ergibt sich unzweideutig, daß Phosphorwasserstoff und Ammoniak in ihren Verbindungen nicht isomorph seyn können.

XII. Ueber die rothen Abänderungen des Gelbbleierz; von Gustav Rose.

Das Gelbbleierz von Retzbanya im Bannat zeichnet sich bekanntlich von den übrigen Abänderungen des Gelbbleierz, wie z. B. von denen von Bleiberg in Kärnten, durch seine Farbe aus, die, während sie bei diesen gelblichgrau, wachsgelb bis höchstens honiggelb, bei jenen morgenroth, fast vollkommen wie die Farbe des Rothbleierz oder des chromsauren Bleioxydes ist. Dennoch stimmen aber die Krystalle von Retzbanya in der Form mit denen von Bleiberg völlig überein; sie bilden zwar nur kleine, überaus dünne Tafeln, haben aber dabei sehr glänzende und glatte Flächen, so daß sich ihre Winkel, ungeachtet ihrer großen Dünne, mit Genauigkeit bestimmen lassen.

Diese Krystalle sind neuerdings der Gegenstand einiger chemischen Versuche von Johnston geworden, der sie in der Mineraliensammlung von Brooke in London sah, und wegen ihrer Farbe vermuthete, daß sie nicht sowohl molybdänsaures, sondern chromsaures Bleioxyd seyn möchten. Die Versuche, welche nur mit einer äußerst geringen Menge, noch nicht $\frac{1}{3}$ Gran, angestellt sind, beschreibt er ¹⁾ auf folgende Weise:

»Mit Borax geschmolzen (vor dem Löthrohr), gab

1) *London and Edinburgh philosophical magazine and Journal of science*, Vol. XII p. 387.

das Mineral in beiden Flammen eine schöne grüne Kugel, und mit Phosphorsalz eine Kugel, die in einer höheren Temperatur fast farblos war, bei der Abkühlung röthlichbraun wurde, und nachdem sie fest war, eine schöne grüne Farbe zeigte; ein größerer Zusatz machte das Glas trübe, schwärzte es aber nicht. Es löste sich ohne Rückstand in Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure auf, gab mit der letzteren eine grünliche Auflösung, und nach der Abdampfung ein Gemenge von Chlorblei mit einer grünen Substanz (Chromchlorid?).« — Nach diesen Charakteren, meint Johnston, könne kein Zweifel darüber obwalten, daß die Krystalle von Retzbauya chromsaures Bleioxyd seyen, und er schließt nun aus ihrer, von der Form des Rothbleierztes verschiedenen, aber mit der des Gelbbleierztes übereinstimmenden Krystallform, daß das chromsaure Bleioxyd dimorph sey, und daß die beiden andern mit dem Gelbbleierze isomorphen Substanzen, das Scheelbleierz oder das wolframsaure Bleioxyd und der Tungstein oder die wolframsaure Kalkerde auch in der Form des Rothbleierztes oder des 2- und 1-gliedrigen chromsauren Bleioxyds erscheinen könnten.

Ich habe auf meiner Reise in Sibirien dergleichen rothe Krystalle von Gelbbleierz noch von einem andern Fundort beobachtet, der 5 Werste südlich von den Quellen der Nura in dem Lande der mittleren Kirgisenhorde liegt. Der Kaufmann Popoff in Semipalatinsk hatte hier auf Erze geschürft, die bei der kleinen Probe als sehr silberhaltig befunden waren, und auf welche er nun einen regelmäßigen Bau anzulegen beabsichtigte. Die Erze aus diesem Schurfe, die ich bei Hrn. Popoff sah und von ihm erhielt, bestehen in einem porösen Gemenge von Quarz und Weißbleierz, das größtentheils eine schwarze Färbung und Fettglanz hat; Bleiglanz kommt nur hier und da eingesprengt vor, an den Stellen aber, wo der Quarz feinporig ist und eine grünliche Farbe hat, finden sich die Poren mit diesen rothen Krystallen besetzt,

setzt, die, obgleich sie mikroskopisch klein sind, wegen der Glätte und des starken Glanzes ihrer Flächen sich mit dem Reflexionsgoniometer messen ließen. Ihre Form ist das Hauptoctaëder des Gelbbleierzses, das zuweilen nur schwach an den Endecken abgestumpft ist. Ich fand bei der Messung die Neigung der Flächen in den Endkanten $99^{\circ} 38'$, und in den Seitenkanten $131^{\circ} 55'$. Diese Winkel stimmen nicht genau unter einander und mit den Winkeln von $89^{\circ} 40'$ und $131^{\circ} 35'$, welche Mohs angiebt, überein, doch rühren diese Abweichungen offenbar nur von Fehlern in der Messung her, die bei so kleinen Krystallen schwer gänzlich zu vermeiden sind.

Aufmerksam gemacht durch die eben erwähnten Versuche von Johnston, stellte ich auch mit diesen kleinen Krystallen einige Löthrohrversuche an, erhielt aber hier andere Resultate als Johnston, was mich veranlaßte meine Versuche auch auf die Krystalle aus dem Bannat auszudehnen. Hr. Dr. Tamnau, welcher selbst in Retzbanya an dem Fundorte des rothen Gelbbleierzses gewesen war, und mehrere Stufen mit solchen Krystallen von dort mitgebracht hatte, war so gefällig mir mehrere kleine Bruchstücke, die beim Zerschlagen größerer Stücke gefallen waren, zu geben, aus denen ich so viel kleine Krystalle heraussuchen konnte, als mehr als hinreichend war, um die nöthigen Vergleichen und Versuche mit dem Löthrohr und auf nassem Wege anzustellen. Aus diesen ergiebt sich Folgendes:

Der Unterschied in der Farbe zwischen den Krystallen von Retzbanya und von Bleiberg läßt sich auch in ihrem Pulver erkennen. In einem Mörser zerrieben, geben die crsteren ein bräunlichgelbes Pulver, das etwas dunkler als das blasgelbe Pulver der Krystalle von Bleiberg, aber durchaus nicht so schön oraniengelb als das Pulver des Rothbleierzses von Beresowsk ist.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Krystalle von Retzbanya fast vollständig wie das Gelbbleierz von Blei-

berg, und wie es Berzelius in seinem Werke über das Löthrohr (3te Auflage, S. 252) beschrieben hat, mit dem einzigen Unterschiede, daß, wenn man das Mineral in einem solchen Ueberschuß mit Borax auf dem Platindraht und in der äußeren Flamme zusammenschmilzt, daß das Glas beim Erkalten undurchsichtig wird, dieses eine schwach grünlichweiße Farbe annimmt, während das von den Bleiberger-Krystallen erhaltene Glas eine reine weiße Farbe bekommt.

In einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol werden die Krystalle von Retzbanya sehr leicht zersetzt, und bilden, unter Ausscheidung von krystallinischem Chlorblei, nun eine sehr lichte grünliche Flüssigkeit. Wenn man die erstere filtrirt und in einem Porcellanschälchen abdunstet, so erhält man eine blaue Masse (blaues Molybdänoxyd), die, verglichen mit dem blauen Molybdänoxyd, welches man auf ähnliche Weise aus dem Gelbbleierz von Bleiberg erhält, einen kleinen Stich in's Grüne hat. Vor dem Löthrohr konnte ich indessen keinen Unterschied mit dem aus dem Gelbbleierz von Bleiberg erhaltenen Molybdänoxyd beobachten; es verhielt sich genau wie dieses und wie es Berzelius in seinem Werke (S. 85) angegeben hat.

Die rothen Abänderungen des Gelbbleierzes aus der Kirgisensteppe verhalten sich wenigstens vor dem Löthrohr wie das Gelbbleierz von Retzbanya. Versuche auf nassem Wege habe ich damit nicht angestellt.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich aber, daß die rothen Abänderungen des Gelbbleierzes allerdings wohl etwas Chromsäure enthalten mögen, wie aus dem Verhalten vor dem Löthrohr bei der Schmelzung mit Borax in der äußeren Flamme wahrscheinlich wird, und daß in sofern die Schlüsse von Johnston noch ihre völlige Richtigkeit behalten, daß sie aber keinesweges reines chromsaures Bleioxyd sind, sondern im Gegentheil offenbar größtentheils aus molybdänsaurem Bleioxyde bestehen.

Die Gegenwart der Chromsäure in dem molybdänsauren Bleioxyde läßt sich erklären, da die Molybdänsäure mit der Chromsäure eine analoge Zusammensetzung hat. Das Chrom findet sich aber auch zuweilen in einem anderen Bleisalze, wo sonst kein Bestandtheil vorkommt, den man als isomorph mit einer der Oxydationsstufen betrachten kann. Diefes ist bei dem Grünbleierz von Beresowsk der Fall; ich habe dasselbe in meiner Reise nach dem Ural ¹⁾ beschrieben, und erlaube mir daraus die bezügliche Stelle hier folgen zu lassen.

»Das Grünbleierz findet sich zu Beresowsk meistens krystallisirt in regulären sechsseitigen Prismen, die nur mit der geraden Endfläche begränzt sind; Flächen von Hexagondodecaëdern habe ich wenigstens nie beobachtet. Die Krystalle sind gewöhnlich nur klein, zuweilen fast haarförmig, erreichen aber doch zuweilen eine Dicke von $1\frac{1}{2}$ Linien; sie sind selten bauchig, gewöhnlich geradflächig, besonders die kleineren. Die haarförmigen Krystalle sind zuweilen excentrisch zusammengruppirt und auf kleinen derben Massen aufgewachsen, die einen ebenen feinsplittrigen Bruch haben.

Es ist gelblichgrün, selten grünlichgelb, an den Kanten durchscheinend und von Fettglanz.

Die grünen Abänderungen schmelzen vor dem Löthrohr ohne Geruch und krystallisiren beim Erkalten, enthalten also nur Phosphorsäure und keine Arseniksäure. Die selten vorkommenden grünlichgelben Abänderungen schmelzen und krystallisiren beim Erkalten ebenfalls; erhitzt man sie aber in der inneren Flamme, so reducirt sich ein kleiner Theil des Bleioxyds unter Arsenikgeruch; sie enthalten also neben der Phosphorsäure noch etwas Arseniksäure.

Beide Abänderungen enthalten außerdem noch einen im Grünbleierze sonst ganz ungewöhnlichen Bestandtheil, nämlich *Chrom*, der sich sowohl bei ihrem Ver-

1) Seite 207.

halten vor dem Löthrohr, als mit Chlorwasserstoffsäure deutlich zu erkennen giebt. Vor dem Löthrohr nämlich mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen, bilden sie in der äusseren Flamme ein smaragdgrünes Glas, das nur in der inneren Flamme beim Erkalten bräunlich und undurchsichtig wird; und gepulvert und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, lösen sie sich mit Leichtigkeit unter einiger Chlorentwicklung und unter Ausscheidung von krystallinischem Chlorblei zu einer grünen Flüssigkeit auf, die noch dunkler wird, wenn man sie mit Alkohol versetzt und kocht, und die von dem Chlorblei abfiltrirt, mit Ammoniak einen licht graulich grünen Niederschlag wie Chromoxyd giebt, der auch, vor dem Löthrohr untersucht, sich wie Chromoxyd verhält.

Das Chrom ist hiernach in dem Grünbleierz von Beresowsk sowohl als Chrmsäure wie auch als Chromoxyd enthalten; aber es ist schwer zu sagen, welche Rolle dabei sowohl die eine als die andere Oxydationsstufe spiele, da weder die eine noch die andere mit den übrigen im Grünbleierz vorkommenden Oxyden eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen hat, und daher als isomorpher Bestandtheil keines derselben ersetzen kann. Der Chromgehalt scheint nicht in allen Krystallen gleich zu seyn, da immer die kleineren die Reactionen vollkommener geben als die gröfseren; es ist daher möglich, dafs das Chrom dem Beresowskischen Grünbleierz nur beigemengt ist, wiewohl es in diesem Falle auffallend scheint, dafs es sich in den Krystallen von allen Stufen, die ich darauf untersucht habe, findet. «