MCl , M_2Cl_3 , MCl_2 in eine vereinigt [MCl , $\overset{v}{M}Cl$, $\bar{M}Cl$, worin $v = \frac{2}{3}$; $- = \frac{1}{2}$], deren Repräsentant HCl ist, so lässt sich die Einwirkung der Chlormetalle auf Jodblei im Allgemeinen durch folgende Gleichung ausdrücken:

worin $N = M$ oder $\overset{v}{M}$, oder $\bar{M}$; und $x + x' = 1$; $y + y' = 1$.

LXIX.

Ueber die Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch und des Eisenlasurs.

Von

Heinrich Struve.

(*Bullet. de l'Acad. de St. Pétersbourg. t. XIV, No. 11.*)

Im Jahre 1840 führte der Doctor Segeth*) die Analyse des Vivianits von Kertsch aus, und berichtete über seine Resultate der hiesigen Akademie der Wissenschaften. Aus seinen Untersuchungen leitete er folgende Formel für den Vivianit ab:

In 100 Theilen verlangt diese:

	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxydul	50,18	48,79
Phosphorsäure	24,74	24,95
Wasser	25,08	26,26
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Eine Wiederholung dieser Analyse machte sich wünschenswerth, zumal nachdem im Jahre 1845 Rammelsberg**) dargelegt hatte, dass im Vivianit neben Eisenoxydul immer auch Eisenoxyd vorkommt. Er belegte diese

*) Dies. Journ. 1840, Bd. XX, p. 256.

**) Poggend. Ann. 1845, Bd. XLVI, p. 410.

Beobachtung durch neue Untersuchungen des Vivianits von *Bodenmais* und von *New-Yersey*, und entwickelte aus seinen Resultaten folgende Formel:

und die procentische Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxyd	12,24	11,91
Eisenoxydul	33,06	34,51
Phosphorsäure	28,99	28,60
Wasser	25,71	27,49
	<hr/> 100,00	<hr/> 102,51

Doch nicht allein die blosse Revision der Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch veranlasste mich, diese Analyse vorzunehmen, sondern vielmehr noch folgende Betrachtung.

Aus krystallographischen Messungen folgt, dass der Vivianit isomorph mit der Kobaltblüthe sein soll, die nach Kersten's Analyse durch folgende Formel dargestellt wird:

Der Vivianit sollte somit im reinsten ursprünglichen Zustande durch die Formel

bezeichnet werden können. Allein während seiner Bildung hat sich schon ein Theil des Eisenoxyduls höher oxydirt, was sich durch die Färbung der Krystalle zu erkennen giebt. Es entsteht hierdurch die Frage, ob diese Oxydation nur bis zu einem bestimmten Punkte fortschreiten konnte, so dass die Zusammensetzung aller Vivianite durch dieselbe Formel, die Rammelsberg aufgestellt hat, veranschaulicht werden kann? Oder ob je nach den Bedingungen, unter welchen der Vivianit sich gebildet hat, das relative Verhältniss des Eisenoxyduls zum Eisenoxyd ein verschiedenes sein kann, während die Quantität der Phosphorsäure immer dieselbe bleibt? Ist die Formel des reinsten Vivianits $= \dot{\text{Fe}}_3\ddot{\text{P}} + 8\dot{\text{H}}$, so werden, je nachdem die Oxydation des Eisenoxyduls mehr oder weniger fortgeschritten ist, andere Formeln die Zusammensetzung der verschiedenen Vivianite versinnlichen und als das letzte

Glied dieser Reihe von Formeln wäre die anzusehen, wo die ganze Quantität des Eisenoxyduls in Oxyd übergegangen ist, d. h. wo $2 \text{ Aeq. } \ddot{\text{Fe}}_3\ddot{\text{P}} + 8\ddot{\text{H}}$ verwandelt sind in $\ddot{\text{Fe}}_3\ddot{\text{P}}_2 + \ddot{\text{H}}$.

Durch meine weiter unten folgende Analyse werde ich zeigen, dass die Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch wirklich von der des Vivianits von Bodenmais und New-Jersey verschieden ist, indem die Oxydation des Eisenoxyduls weiter fortgeschritten ist. Mit einer Zunahme des Eisenoxyds im Vivianit scheint auch das spec. Gewicht des Vivianits sich zu vergrössern; Rammelsberg fand nämlich das spec. Gewicht des Vivianits von New-Jersey zu 2,58, während das des Vivianits von Kertsch = 2,72 von mir gefunden worden ist.

So wie man aber sowohl durch genaue Analysen als auch durch Bestimmungen des specifischen Gewichts des Vivianits verschiedene Formeln desselben nachweisen kann, so müssen eben so durch genau krystallographische Messungen constante Unterschiede in den Winkeln dieser verschiedenen Vivianite dargelegt werden können.

Ich verdanke der Güte Seiner Excellenz des Herrn Dr. v. Rauch das zu diesen Analysen nöthige Material, das er mir aus seiner reichhaltigen Mineraliensammlung ganz zu Gebote stellte.

Der Vivianit, den ich zu meinen Untersuchungen verwenden konnte, bildete die theilweise Ausfüllungsmasse einer Versteinerung, einer grossen Cardiumart. Sie stellte eine dunkelbraune krystallinische Masse mit starkem Glanze und deutlichen Spaltungsflächen dar. Die dünnen einzelnen Blättchen waren bei durchfallendem Lichte vollkommen undurchsichtig. Das Pulver hatte eine dunkelbraungrüne Farbe. Das spec. Gew. = 2,72.

A n a l y s e n.

I. 1,042 Grm. Mineral gaben nach dem Trocknen bei 100°	0,900	oder 86,37 p.C. Rückstand		
„ 140 — 150°	0,874	„ 83,88	„	„
„ 240°	0,858	„ 82,34	„	„
nach dem Glühen	0,7907	„ 75,88	„	„

In diesem Rückstande waren 0,5021 oder 48,19 p. C. Eisenoxyd und 0,2995 oder 28,73 p. C. Phosphorsäure enthalten.

II. 1,9215 Grm. Vivianit gaben nach dem Glühen in einem Glasrohre in einem Strome von trockenem Wasserstoffgase 1,365 oder 71,038 p. C. phosphorsaures Eisenoxydul.

III. Zur Bestimmung des Eisenoxyduls im Vivianit benutzte ich die von Margueritte angegebene Methode mit einer titrirten Lösung von mangansauerm Kali. Diese Lösung war so, dass 56,1 C. C. verbraucht wurden, um 0,6428 Th. Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. Mit diesem Ausgangspunkte zur Berechnung fand ich, dass:

a) 1,3685 Grm. Vivianit nach der Auflösung in Salzsäure bis zur eintretenden Färbung 11,55 C. C. der Chämäleonlösung verlangten, und dass:

b) 1,8275 Grm. Vivianit, eben so behandelt, 15,77 C. C. der übermangansauen Kalilösung erforderten.

Aus diesen Versuchen folgt, dass im Vivianit von Kertsch enthalten sind:

	nach a.	nach b.	Mittel.
Eisenoxydul	9,63	9,87	9,75

IV. Die im Vivianit enthaltene Quantität von Eisenoxyd bestimmte ich nach der von Fuchs angegebenen Methode mittelst Kochen mit metallischem Kupfer. Hierbei ergab sich, dass 0,349 Grm., die nach der Auflösung in Salzsäure, während zwei Stunden ohne Unterbrechung mit metallischem Kupfer gekocht wurden, 0,1058 Kupfer gelöst hatten. Demnach sind in 100 Th. Vivianit 38,20 p. C. Eisenoxyd enthalten.

Aus diesen Analysen ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch:

Eisenoxyd	38,20
Eisenoxydul	9,75
Phosphorsäure	28,73
Wasser	24,12
	<hr/> 100,80

und somit folgende Formel:

und die berechnete Zusammensetzung:

6 $\ddot{\text{Fe}}$	6000,0	38,43
3 $\ddot{\text{Fe}}$	1350,0	8,64
5 $\ddot{\text{P}}$	4439,5	28,43
34 H	3825,0	24,50
	<hr/> 15614,5	<hr/> 100,00

Bei Zugrundelegung dieser Formel und unter Berücksichtigung der ersten Analyse ergibt sich, dass der Vivianit beim Trocknen

bei 100°	19 Aeq. oder	13,66 p. C. Wasser verliert.
„ 140—150°	22 „ „	15,85 „ „ „
„ 200°	24 „ „	17,29 „ „ „

Eben so sieht man aus dieser Formel, dass der Vivianit, wenn er in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt wird, einen Verlust von 28,34 p. C. erleiden muss, während ich, wie die zweite Analyse darlegt, einen Gewichtsverlust von 28,96 p. C. fand.

Analyse eines Eisenlasurs von Kertsch.

Dieser Eisenlasur bildete auch die Ausfüllungsmasse einer Versteinerung, einer Cardiumart. Die Farbe desselben ist eine hellblaue.

A n a l y s e n.

I. 0,444 Grm. Eisenlasur gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,402 oder 90,542 p. C. Rückstand, wobei die Farbe in eine grüne übergeht. Nach dem Glühen unter freiem Zutritt der Luft blieben 0,3225 oder 74,89 p. C. zurück. In diesem Rückstande wurde nach der gewöhnlichen Methode durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron das Eisenoxyd von der Phosphorsäure getrennt und so 0,201 oder 45,27 Eisenoxyd gefunden. Aus der Auflösung wurde die Phosphorsäure durch eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak gefällt und so 0,2025 phosphorsaure Magnesia erhalten, die 29,17 p. C. Phosphorsäure entsprechen.

II. Zur Bestimmung des Eisenoxyduls wurden 0,1980 Grm. Eisenlasur nach der Methode von Margueritte behandelt und sie erforderten 3,8 C. C. Chamäleonlösung.

Diese entsprechen einen Gehalt von 21,54 p. C. Eisenoxydul. Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Eisenoxyd	21,34
Eisenoxydul	21,54
Phosphorsäure	29,17
Wasser	27,50
	<hr/> 99,55

Analyse eines Eisenlasurs von Bargusin am Baikalsee.

Dieser Eisenlasur bildet, wie der von Kertsch, eine erdige Masse von schmutzig-blauer Farbe.

A n a l y s e n.

I. 0,773 Grm. Eisenlasur gaben nach dem Glühen unter Zutritt der Luft 0,580 oder 75,43 p. C. Rückstand. Die geglühte Masse wurde in Salpetersäure aufgelöst, das phosphorsaure Eisenoxyd aus der Lösung durch Ammoniak gefällt und im Niederschlage nach der gewöhnlichen Methode das Eisenoxyd von der Phosphorsäure getrennt. Im Niederschlage waren 0,374 Grm. Eisenoxyd und 0,153 Grm. Phosphorsäure enthalten. Im Filtrat vom phosphorsauren Eisenoxyd konnte keine Spur von Kalk nachgewiesen werden, dagegen aber 0,057 Grm. Magnesia.

II. Die Quantität des Eisenoxyduls wurde wie in den früheren Analysen bestimmt. 0,6085 Grm. verlangten 12,0 C. C. Manganlösung und diese entsprechen einem Gehalt von 13,75 p. C. Eisenoxydul.

Hiernach ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Eisenoxyd	33,11
Eisenoxydul	13,75
Manganoxyd	Spuren
Phosphorsäure	19,79
Magnesia	7,37
Wasser	26,10
	<hr/> 100,12

Analyse eines Brauneisensteins von Kertsch.

Als Anhang zu diesen Analysen theile ich hier noch die einer Probe eines Eisenerzes von Kertsch mit. Es bildete eine feste Brauneisensteinmasse, die oben mit einer

dünnen Schicht krystallinischen Vivianits überkleidet war. Die zur Analyse verwendete Quantität Mineral war sorgfältig vom Vivianit getrennt worden und dann nach der gewöhnlichen Methode die ganze Untersuchung ausgeführt, so dass ich hier nur die Resultate angebe.

A n a l y s e.

I. In 0,506 Grm. Brauneisenstein waren enthalten:

Eisenoxyd	0,2893
Magnesia	0,0085
Kalk	0,0261
Kieselerde	0,0353
Phosphorsäure	0,0096
Wasser	0,1292
	<u>0,4982</u>

II. 1,8455 gaben nach Auflösung in Königswasser und nach der Fällung durch Chlorbaryumlösung 0,507 Grm. schwefelsauren Baryt, der 0,0195 Grm. Schwefelsäure entspricht.

100 Theile des Brauneisensteins enthalten somit:

Eisenoxyd	57,17
Magnesia	1,68
Kalk	5,16
Kieselerde	6,62
Phosphorsäure	1,90
Schwefelsäure	1,06
Wasser	25,53
	<u>99,12</u>

LXX.

Ueber den Schaumkalk als Pseudomorphose von Aragonit.

Von

G. Rose.

(Aus d. Bericht d. Berl. Akad. d. Wissensch.)

Zu Wiederstädt im Mansfeldschen kommt in derbem feinkörnigen Gyps eingewachsen grossblättriger Gyps vor