

Bei weiterer Berechnung kommen diese Werthe der empirischen Formel $C_{17}H_{56}O$ sehr nahe, so dafs ich mit Berücksichtigung des dem Körper eigenen Schmelzpunktes nahe bei 80° keinen Anstand nehme, diesen als Cerylalkohol zu bezeichnen, der in geringer Quantität im brasilianischen Carnaubawachs den Melissylalkohol begleitet.

Ueber den Pyrosmalith;

von E. Ludwig.

Von den bis jetzt bekannt gewordenen drei Analysen des *Pyrosmaliths* ist nur eine vollständig, nämlich die von Lang *) 1861 ausgeführte; Hisinger **), welcher den *Pyrosmalith* zuerst analysirte, hat die Bestimmung des Wassers unterlassen und nicht festgestellt, in welcher Oxydationsstufe das Eisen in dem Minerale enthalten ist. Auch Wöhler ***) hat das Wasser nicht direct bestimmt, sondern aus der Differenz berechnet; für das Eisen ergab ihm ein qualitativer Versuch, dafs beide Oxydationsstufen desselben im *Pyrosmalith* vorkommen, eine quantitative Bestimmung derselben hat er nicht vorgenommen. Lang konnte nur eine geringe Menge von Eisenoxyd (0,79 pC.) nachweisen; er ist der Ansicht, dafs diese durch spätere Oxydation entstanden oder auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist, und dafs der unveränderte *Pyrosmalith* das Eisen nur als Oxydul resp. Chlorür enthält.

Die numerischen Resultate der drei angeführten Analysen weichen mit Ausnahme der Zahlen für die Kieselsäure so be-

*) Journal für praktische Chemie 33, 424.

**) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie I. Aufl., S. 875.

***) Diese Annalen 153, 65.

deutend von einander ab, daß jeder Analyse eine andere Formel entspricht. Die bisher gebräuchlichen Formeln des Pyrosmaliths sind auch nicht aus dem Mittel der vorhandenen Analysen hervorgegangen, sondern jede derselben entspricht einer willkürlich herausgegriffenen Analyse; so hat Haushofer *) die Analyse von Lang benutzt, Schafarik **) dagegen der Analyse von Wöhler den Vorzug gegeben, übrigens Formeln nach Lang's und Wöhler's Analysen gerechnet.

Durch diese Verhältnisse veranlaßt hegte ich seit lange den Wunsch, den Pyrosmalith neuerdings sorgfältig zu untersuchen und da Herr Director G. Tschermak vor einigen Wochen eine beträchtliche Zahl der schönsten *Pyrosmalithstufen* aus *Nordmarken* erworben hatte, von denen er mir einige zur Verfügung stellte, konnte ich mit *frischem unverwittertem* Materiale die beabsichtigte Arbeit unternehmen. Dieses Material bestand aus wohl ausgebildeten, ziemlich großen hexagonalen Säulen, die an der Oberfläche glänzend, ohne Spur von Verwitterungsproducten waren. Vom Muttergesteine abgebrochen wurden die Krystalle zertrümmert und unter Zuhülfenahme einer starken Loupe nur die ganz reinen Stücke ausgesucht.

Bei der qualitativen Analyse wurden gefunden *Kieselsäure*, *Eisenoxydul*, *Manganoxydul*, *Kalk*, *Magnesia*, *Wasser* und *Chlor*. Die Prüfung auf *Eisenoxyd* ergab bei einem mit aller Sorgfalt angestellten Versuche ein negatives Resultat; die Abwesenheit des *Eisenoxyds* geht auch aus den

*) Die Constitution der natürlichen Silicate auf Grundlage ihrer geologischen Beziehungen u. s. w. von Dr. K. Haushofer, Braunschweig 1874, S. 140.

**) Ueber die Constitution der natürlichen chlor- und fluorhaltigen Silicate von Dr. A. Schafarik, Abhandl. d. k. böhm. Gesellsch. der Wissenschaften, VI. Folge, 3, 1874.

quantitativen Bestimmungen hervor, aus den später anzuführenden Zahlen wird nämlich ersichtlich, daß die Resultate der Bestimmung des Gesamteisens von denen der Eisenoxydulbestimmung nur um Größen differiren, die innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen.

Als *specifisches Gewicht* des Pyrosmaliths wurde in zwei Versuchen, für welche 3,3361 und 3,8055 Grm. des grobkörnig zerkleinerten Minerals verwendet wurden, 3,157 und 3,149, im Mittel also 3,153 gefunden, welche Zahl mit der von Lang ermittelten (3,171) stimmt.

Die Ergebnisse meiner quantitativen Bestimmungen sind folgende :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	84,54	84,86	84,59	—	—
Eisenoxydul	27,43	26,96	26,72	27,07	27,08
Manganoxydul	—	25,40	25,81	—	—
Kalk	0,48	0,61	0,46	—	—
Magnesia	0,98	0,97	0,88	—	—
Wasser	8,33	8,48	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	—
	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Wasser	—	—	—	8,11	—
Chlor	4,77	4,76	5,47	4,92	5,07.

	Mittel
Kieselsäure	84,66
Eisenoxydul	27,05
Manganoxydul	25,60
Kalk	0,52
Magnesia	0,98
Wasser	8,81
Chlor	4,88
	<hr/> 101,95.

Davon ist abzuziehen die dem Chlor	
Äquivalente Sauerstoffmenge . .	1,10
	<hr/> 100,85.

Es stand mir von dem Materiale so viel zur Verfügung, daß die einzelnen Bestimmungen mit so großen Quantitäten ausgeführt werden konnten, wie sie bei den Silicatanalysen gebräuchlich sind.

Ueber die analytischen Methoden, welche in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kamen, sei folgendes bemerkt :

Für die Bestimmung der Kieselsäure und der Metalloxyde wurde das Mineral mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, da bei der Aufschliessung mit Salzsäure die Kieselsäure kaum rein zu erhalten ist. Nachdem der größte Theil der Kieselsäure abgeschieden war, wurde aus der sauren Auflösung nach Zusatz von Chlorammonium mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt; im Niederschlage wurde die kleine Menge der in Lösung gegangenen Kieselsäure bestimmt, Eisen und Mangan entweder mit kohlensaurem Baryt oder mit bernsteinsaurem Natron getrennt; aus dem Filtrate wurden Mangan, Kalk und Magnesia in üblicher Weise bestimmt.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Gesamtmenge des Eisens wurde nach der soeben beschriebenen Methode in den Analysen I, II, III vorgenommen, in IV und V wurde das Mineral mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre unter Einhaltung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln aufgeschlossen und in der erkalteten Flüssigkeit durch übermangansaures Kalium das Eisenoxydul titirt. Die Uebereinstimmung der nach diesen beiden Methoden gewonnenen Zahlen beweist, dafs, wie schon früher erwähnt wurde, *der Pyrosmalith das Eisen nur in der Oxydulform* enthält.

Zur Chlorbestimmung wurden drei verschiedene Wege eingeschlagen: Zweimal (VI und VII) wurde das gepulverte Mineral in einem Strome von feuchtem Wasserstoffgase ge- glüht, die entweichenden Gase und Dämpfe durch chlorfreie Natronlauge geleitet und das von derselben absorbirte Chlor gewichtsanalytisch bestimmt *). Zweimal (IX und X) wurde das Mineral mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen und

*) Der Glührückstand war in beiden Fällen fast chlorfrei, eine Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure, sowie eine nach vorausgegangener Aufschliessung mit kohlensaurem Natron-Kali bereitete salpetersaure Lösung lieferten auf Zusatz von salpetersaurem Silber nur eine leise Trübung.

in der entsprechend vorbereiteten Lösung der Schmelze das Chlor durch Titriren nach dem von Volhard *) angegebenen Verfahren bestimmt. In der Analyse VIII wurde mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silber gefällt und der Niederschlag gewogen. Das Resultat dieser Analyse weicht auffallend stark von den übrigen ab; bei der Untersuchung des gewogenen Niederschlags erwies sich derselbe kieselsäurehaltig und man wird deshalb den Zahlen für das Chlor aus den Analysen VI, VII, IX und X gröfseren Werth beizulegen haben, als der Zahl aus der Analyse VIII.

Das Wasser kann im Pyrosmalith selbstverständlich wegen des Chlorgehalts nicht aus dem Glühverluste bestimmt werden, auch durch Wägen der beim Glühen entweichenden Dämpfe ist die Wasserbestimmung nicht zulässig, weil neben den Wasserdämpfen auch Salzsäure und Chloreisen fortgehen. Wird die Wasserbestimmung durch Glühen des mit Bleioxyd gemengten Minerals und Wägen des in einem Chlorcalciumrohr angesammelten Wassers vorgenommen, so ist das Material für weitere Bestimmungen verloren, was bei seltenen Substanzen, die dem Chemiker nur in geringen Mengen zur Verfügung stehen, ein grofser Uebelstand ist. Ich habe daher für die Bestimmung des Wassers eine neue Methode in Anwendung gebracht, welche gute Resultate liefert und gestattet, die zur Wasserbestimmung verwendete Quantität des Minerals auch für die Bestimmung der Kieselsäure und der Metalloxyde zu benutzen, indem das Wesen der Methode darin besteht, dafs das Mineral mit kohlensaurem Natron-Kali in einem

*) Journal für praktische Chemie N. F. 2, 217.

ausgebauchten Platinrohre aufgeschlossen wird und gleichzeitig ein trockener Luftstrom die entweichenden Wasserdämpfe in ein gewogenes Chlorcalciumrohr führt.

Die Reaction des Wassers, welches aus dem Pyrosmalith nach dem eben beschriebenen Verfahren abgeschieden wurde, war neutral, beim Verdampfen desselben blieb kein Rückstand, es war somit rein.

Für die Analyse der chlor- und fluorhaltigen Silicate wird das Verfahren der Wasserbestimmung durch Aufschließen der Minerale mit kohlensaurem Natron-Kali im Platinrohre besonders dann von Werth sein, wenn es sich um seltene Objecte handelt, die nur in geringer Menge zur Verfügung stehen.

Werden die Resultate aller bis nun ausgeführten Analysen des Pyrosmaliths mit einander verglichen, so ergibt sich, daß nur in den Zahlen für die Kieselsäure Uebereinstimmung zu finden ist; die Bestimmungen von Eisenoxydul und Manganoxydul zeigen schon erhebliche Abweichungen, welche bei Chlor und Wasser noch viel bedeutender werden. Am besten stimmen meine Resultate und die von Lang mitgetheilten überein; die qualitativen Differenzen bezüglich des Vorhandenseins oder Fehlens der kleinen Mengen von Thonerde und Magnesia sind unwesentlich, die quantitativen Differenzen in den beiden Chlorbestimmungen sind dadurch erklärlich, daß nach verschiedenen Methoden gearbeitet wurde; die von Lang angewandte Methode kann leicht ein zu kleines Resultat geben.

Der bequemen Uebersicht wegen lasse ich eine Zusammenstellung aller besprochenen analytischen Resultate folgen; die für Eisen und Mangan in den Analysen von Hisinger und Wöhler enthaltenen Angaben habe ich auf Oxydul umgerechnet und auch die Summen von Eisenoxydul und Manganoxydul beigefügt, da nur diese vergleichbar sind :

	Hisinger	Lang	Wöhler	Ludwig
Kieselsäure	35,85	35,48	35,76	34,66
Eisenoxydul	31,93	30,72	31,81	27,05
Manganoxydul	22,97	21,01	22,43	25,60
Kalk	1,21	0,74	—	0,52
Magnesia	—	—	—	0,93
Thonerde	—	0,24	—	—
Wasser	—	7,75	—	8,31
Chlor	3,77	3,78	6,38	4,88.

Für die Berechnung der chemischen Formel habe ich die analytischen Daten von Lang und von mir verwendet; nach diesen wird die chemische Zusammensetzung des Pyrosmaliths ausgedrückt durch die empirische Formel



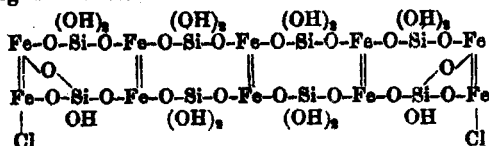
Wie weit die durch die Analysen gefundenen Zahlen mit denen aus dieser Formel berechneten übereinstimmen, zeigt folgende Zusammenstellung :

	Berechnet	Analyse von Lang	Analyse von Ludwig
Kieselsäure	34,88	35,43	34,66
Eisenoxydul	26,16	30,72	27,05
Manganoxydul	25,80	21,01	25,60
Wasser	9,16	7,75	8,31
Chlor	5,16	3,78	4,88.

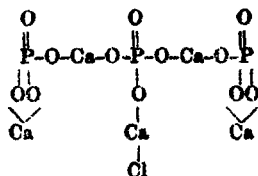
Hält man den 8 Atomen Silicium die 14 Atome Wasserstoff und die 10 Atome der zweiwerthigen Metalle gegenüber, so ergibt sich, daß die Constitution des Pyrosmaliths von 8 Moleculen *normaler Kieselsäure* abzuleiten ist. Von den 32 Wasserstoffatomen, welche diesen 8 Moleculen der vierbasischen Säure entsprechen, sind im Pyrosmalith noch 14 vorhanden, an die Stelle der übrigen 18 sind 10 Atome Eisen (resp. Mangan) in der Oxydulform getreten, welche von ihren 20 Sättigungseinheiten zwei durch Chlor sättigen, während sie 18 zur Vertretung der 18 Wasserstoffatome verwenden. Der Zusammenhang der Kieselsäuremolecule kann

durch die jetzt wohl allenthalben angenommene Verkettung der Eisenatome gedacht werden.

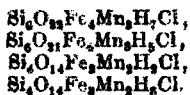
Diese Annahmen finden in der folgenden graphischen Darstellung Ausdruck :



Das Chlor erscheint hier in der Form eines Eisenoxychlorürs (-O-Fe-Cl), sie ist analog derjenigen, in welcher das Chlor im Apatit vorkommt; beim Apatit ($\text{P}_3\text{O}_{11}\text{Ca}_5\text{Cl}$) haben wir 3 Molecule der dreibasischen Phosphorsäure zu Grunde liegen, diesen stehen 5 Atome Calcium gegenüber, von deren 10 Sättigungseinheiten 9 zur Vertretung von 9 Atomen Wasserstoff in Anspruch genommen werden, die letzte wird durch 1 Atom Chlor gesättigt.



Es wurde schon erwähnt, dafs in der letzten Zeit von Haushofer und von Schafarik *) Structurformeln für den Pyrosmalith aufgestellt worden sind. Haushofer geht von der Analyse Lang's aus und kommt zu der empirischen Formel $\text{Si}_{18}\text{Fe}_{14}\text{Mn}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_{71}\text{Cl}_2$. Schafarik hat durch Rechnung aus den Analysen von Lang und Wöhler die folgenden vier empirischen Formeln abgeleitet und in Structurformeln umgesetzt :



Alle diese Formeln weichen bezüglich des relativen Verhältnisses der Elemente bedeutend von meiner Formel ab, die aus ihnen gerechneten Werthe zeigen auch in Bezug auf die Analysen, aus denen sie hervorgegangen sind, wie ich glaube, zu grofse Abweichungen.

*) A. a. O.