

wie die eigentlichen Hohlräume, und daher also wohl auch dieselbe Entstehung haben dürften, ursprünglich Lagen von Salz, die in dem Fortschritt der Veränderung durch Dolomit und Gyps ersetzt wurden.

Die Natur der an den drei neu aufgefundenen Localitäten vorkommenden Pseudomorphosen ist, wie man aus der näheren Betrachtung derselben entnimmt, nicht von jenen verschieden, welche bereits früher beschrieben worden sind. Sie beruhen augenscheinlich auf einen katogenen, in reductiver, elektropositiver Richtung eingetretenen Fortschritt: Salz krystallisirt als Würfel in thonigem Schlamm, aus einer concentrirten Salzlösung; der Absatz ist unter Druck begraben, der Schlamm wird zusammengepresst, die Räume der Würfel folgen, aber der Inhalt derselben wird in der stets wechselnden Gebirgsfeuchtigkeit hinweggeführt; weniger lösliche Materie wird abgesetzt, Gyps, Anhydrit, Cölestin, Dolomit, Quarz, Hämatit, Pyrit; der Salzgehalt verschwindet gänzlich, und wir treffen den zusammengepressten grobschiefrigen Mergel mit den theils leeren, theils von diesen letzteren Körpern erfüllten Räumen, deren Form genau die Richtung des Druckes senkrecht auf die Schieferung verräth.

Die in den östlichen Alpen von Oesterreich unter der Enns bis Tirol bisher bekannten Localitäten reihen sich von Osten gegen Westen vorgehend wie folgt: 1. Raneck am Oetscher, aufgefunden von Herrn Director Partsch, gerade nördlich etwa vier Meilen in gerader Linie entfernt von 2., Herrn v. Lidl's neuem Fundort bei Weichselboden; 3. Gössling, aufgefunden von Herrn k. k. Oberbergamts-Assessor G. Rösler, südwestlich etwa drei Meilen vom Oetscher; 4. südwestlich etwa vier Meile von Gössling, Herrn Dr. Peters neuer Fundort Weissenbach bei St. Gallen; 5. davon wieder zwei Meilen südwestlich die von Herrn Stur aufgefundene Pseudomorphose von Admont-Hall. Weiter westlich kommen dann die altbekannten Fundorte Aussee (sieben Meilen), Hallstatt (zwei Meilen), Hallein (sechs Meilen), Hall (siebzehn Meilen).

Die ganze Länge, an welcher bisher die nahe gleichen Vorkommen gefunden wurden, beträgt nahe an vierzig Meilen.

VIII.

Chemische Untersuchung des Uranpecherzes von Příbram in Böhmen.

Von Carl Ritter v. Hauer.

Mitgetheilt in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 22. December 1852.

Die Pechblende von Příbram wurde von Herrn Professor Breithaupt ihres hohen specifischen Gewichtes wegen unter dem Namen *Pittinus ponderosus*, Schweruranerz, als eine besondere Varietät des Uranpecherzes ausge-

schieden ¹⁾, doch ist ihre allfällige Verschiedenheit in chemischer Beziehung bisher nicht ausgemittelt worden.

Ich fand Veranlassung, im chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt eine Analyse derselben auszuführen, zu welchem Behufe mir aus der Sammlung daselbst mehrere Stücke überlassen wurden.

Nach Breithaupt, dem Stücke aus der Annagrube zu Příbram vorlagen, ist das Vorkommen des Mineralen *derb*, *nierenförmig*, Bruch *muschlig*, *uneben*, von Spaltbarkeit keine Spur. Die begleitenden Gangarten sind *Eisenspath*, *Braunspath*, *gemeiner Eisenkies*, *feinkörniger Bleiglanz* und *dichter Chlorit*. Er gibt das *specifische Gewicht* zu 8.026 an, während jenes des *Uranpecherzes* von *Joachimsthal* und den übrigen *Localitäten* = 6.4 — 6.6 ist. Ich habe jedoch als das *specifische Gewicht* des *Příbramer Mineralen* nur 7.746 — 7.791, im Mittel 7.7685 gefunden. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass dieses höhere *specifische Gewicht* von einem gewissermassen dichteren Zustande herrühren möchte, da die *chemische Zusammensetzung* eine geringe *Verschiedenheit* von jener des *Joachimsthaler Uranerzes* zeigte, und dass daher die *Härte* desselben auch grösser sein würde, als jene des gewöhnlichen *Uranpecherzes*, welche Ansicht neuerlichst *Hr. Dr. Kennigott* in einer *Abhandlung über das Verhältniss zwischen specifischem Gewicht, Härte und Atomgewicht isomorpher Minerale* veröffentlichte ²⁾. In der That bestätigte sich dieses auch. *Herr Dr. Kennigott* bestimmte auf mein Ersuchen die *Härte* beider *Varietäten* und fand jene des *Uranpecherzes* von *Joachimsthal* = 4.5—5.5, jene des *Příbramer* = 5.5 — 6.0. Es enthält das Mineral als eine *amorphe Substanz* viele fremde *Beimengungen*, namentlich ist dasselbe von sehr feinen weissgrauen Blättchen vielfach durchzogen, welche, *Adern bildend*, auch den kleinsten Stücken anhaften, und *mechanisch nicht vollkommen* davon getrennt werden können. *Dr. Kennigott* hält diese Blättchen, welche viel weicher sind als das eigentliche Mineral, und aus *Blei, Schwefel und Antimon* zusammengesetzt sind, für eine besondere *Mineralspecies*, welche in die Reihe des *Plagionit, Boulangerit, Jamesonit* u. s. w. gehören dürfte. Doch gelang es nicht, so viel davon abzulösen, um eine genaue *quantitative Analyse* damit vornehmen zu können. Die zur *Analyse* gewählten Stücke zeigten sich, mit Ausnahme der erwähnten Verbindung, unter der Loupe frei von fremden *Beimengungen*. Die *qualitative Analyse* gab einen *Gehalt an Uran, Blei, Eisen, Antimon, Schwefel, Kieselerde, Kalk, Magnesia, Kohlensäure* und *Wasser*. Das *Eisen* ist als *Oxydul* vorhanden, in soferne die Lösung in *Chlorwasserstoffsäure*, mit *Schwefelcyankalium* keine *Reaction* gibt, während dieselbe nach einem *Zusatze* von *Salpetersäure* allsogleich eintritt. Das Mineral ist gleich dem *Joachimsthaler* in heisser *concentrirter Chlorwasserstoffsäure* unter *Entwicklung* von *Schwefelwasserstoff* vollkommen löslich, und es scheidet sich hierbei die

¹⁾ Journal für praktische Chemie XII. Band, S. 184.

²⁾ Dr. G. A. Kennigott, Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt 3. Jahrgang, 4. Heft, Seite 104.

Kieselsäure gallertartig aus, wie diess schon von Klaproth, gelegentlich der von ihm ausgeführten Analyse des Uranpecherzes von Joachimsthal, erwähnt wurde ¹⁾. Der Gehalt derselben ist sehr veränderlich. Das gepulverte Mineral nimmt beim Glühen unter Luftzutritt eine braunrothe Farbe an und zeigt eine Gewichtszunahme von 1·27 — 1·58, im Mittel von 1·42 Procent. Es ist dann in Säuren wenig löslich, wird aber durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron auch in sehr verdünnter kalter Chlorwasserstoffsäure vollständig löslich. Bei der Trennung der einzelnen Bestandtheile wurde im Wesentlichen der Gang befolgt, welchen Rammelsberg bei Untersuchung des Uranpecherzes von Joachimsthal einschlug ²⁾. Eine hinreichende Menge des gereinigten Minerals wurde gepulvert und gemengt, um eine homogene Masse zu erzielen, und es wurden alle im Folgenden angegebenen Bestimmungen an gewogenen Partien derselben Menge ausgeführt. Ein Theil wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, von der ausgeschiedenen Kieselerde abfiltrirt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, Blei und Antimon gefällt, welche letztere durch Schwefelammonium getrennt wurden. Das Schwefelblei wurde durch rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure in schwefelsaures Bleioxyd übergeführt und als solches gewogen, das Antimon aber aus seiner Lösung in Schwefelammonium durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt, und aus seinem Gehalte an Schwefel bestimmt. Nach Vertreibung des freien Schwefelwasserstoffes wurde die Hauptlösung dann mit Salpetersäure zur Oxydirung von Uran und Eisen versetzt; Eisen und Kalk mit kohlensaurem Ammoniak, und Uranoxyd, nach Entfernung der Kohlensäure, mit Aetzammoniak gefällt. Im Filtrate hiervon befanden sich noch geringe Quantitäten von Kalk und Magnesia, welche nach den bekannten Methoden abgetrennt wurden. Wasser Schwefel und Kohlensäure bestimmte ich in besonderen Quantitäten, und zwar ersteres durch Auffangen in einem Chlorcalciumrohre; den Schwefel, indem das Mineral zu diesem Behufe in Königswasser aufgelöst wurde, als schwefelsauren Baryt; endlich die Kohlensäure in dem von Fresenius angegebenen Apparate ³⁾. Als procentische Zusammensetzung ergab sich:

	1.	2.	im Mittel.
Uranoxydoxydul	80·69	80·35	80·52
Blei	6·21	5·93	6·07
Eisenoxydul	2·89	2·83	2·86
Antimon	1·93	2·26	2·09
Schwefel	1·06	1·30	1·18
Kieselsäure	1·93	1·65	1·79
Kalkerde	3·00	2·95	2·97
Talkerde	0·57	0·71	0·64
Wasser	0·40	0·56	0·48
Kohlensäure	0·79	1·00	0·89
	99·47	99·54	99·49

¹⁾ Beiträge II, S. 197.

²⁾ Poggendorff's Annalen 59. Band, Seite 33.

³⁾ Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Fresenius 1845, S. 209.

Es ist im Vorstehenden das Uran als Oxydoxydul berechnet worden, da das Verhalten des Mineralen gegen Reagentien bezüglich des Urans vollkommen identisch mit jenem von Joachimsthal ist, welches zuerst von Klaproth untersucht wurde, der aber das Uran darin als Oxydul betrachtete ¹⁾, so wie auch Karsten ²⁾ in jenem von Johann Georgenstadt. Die neuesten Untersuchungen von Rammelsberg haben jedoch mit Gewissheit dargethan, dass die Pechblende im reinsten Zustande als Uranoxydoxydul $UrO + Ur_2 O_3$ zu betrachten sei, und er berechnet auch demgemäss die von ihm ausgeführte Analyse des Joachimsthaler Uranpecherzes ³⁾, welche des Vergleiches wegen hier angeführt werden soll.

Er fand in 100 Theilen :

Uranoxydoxydul ...	79·148
Blei.....	0·204
Wismuth	0·648 (blei- und kupferhaltig)
Eisen	3·033
Arsen	1·126
Kalkerde	2·808
Talkerde	0·437
Kieselsäure	5·301
Wasser.....	0·382
	<hr/>
	99·087

Es lag allerdings die Vermuthung nahe, das hohe spezifische Gewicht des Pfibrämer Uranerzes dadurch zu erklären, dass das Uran in selbem als Oxydul enthalten sein möchte, und die auffallend hohe Gewichtszunahme desselben beim Glühen scheint dieses zu bestätigen, wie die folgende Rechnung zeigt. Wasser und Kohlensäure werden jedenfalls durch das Glühen ausgetrieben, ebenso wird Antimon dadurch bis auf geringe Spuren verflüchtigt, während der Schwefel zum grössten Theile, wie eine Untersuchung des geglühten Erzes erwies, zurückbleibt. Bringt man die oben im Mittel angegebenen Mengen für :

Wasser.....	0·48 Procent,
Kohlensäure	0·89 „
Antimon	2·09 „
	<hr/>
Summa...	3·46 Procent

nebst der gefundenen mittleren Gewichtszunahme von 1·42 Procent in Rechnung, so beträgt die Gewichtszunahme beim Glühen respective 4·88 Procent, was sehr genau der Gewichtsmenge Sauerstoff entspricht, welche Uranoxydul und Eisenoxydul aufnehmen müssten, um in Oxyde verwandelt zu werden. Man müsste in diesem Falle annehmen, dass das Uranoxydul beim Glühen in Verbindung mit den ihm natürlich beigemengten Erden in Oxyd verwandelt werde, weil jede Oxydationsstufe des Urans für sich beim Glühen an der Luft stets Uranoxydoxydul gibt, wie Peligot nachgewiesen hat⁴⁾. Es sind nämlich die oben im Mittel

¹⁾ Beiträge II, S. 197.

²⁾ Poggendorff's Annalen, Band 26, S. 491.

³⁾ A. a. O. Band 59, S. 35.

⁴⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie 5. Auflage, II. Band, S. 588.

angegebenen 80·52 Procent Uranoxydoxydul = 77·48 Procent Uranoxydul = 82·05 Procent Uranoxyd und 2·86 Procent Eisenoxydul = 3·17 Procent Eisenoxyd. Es erfordern also: 77·48 Procent Uranoxydul 4·56 Procent, und 2·86 Procent Eisenoxydul 0·31 Procent, in Summa 4·87 Procent Sauerstoff, um in Oxyd verwandelt zu werden, was der oben berechneten Gewichtszunahme von 4·88 Procent genau entspricht.

Allcin es ist gewiss, dass unter dieser Annahme stets ein Abgang von etwas über 3 Procent in der Analyse entstehen würde. Auch basirt diese Rechnung zum Theile auf der genauen Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers, und die dafür angegebenen Zahlen sind, wie sich von selbst versteht, in einer so complicirt zusammengesetzten Verbindung nur annähernd richtig. Man müsste, um den Verlust, der durch Annahme des Urans als Oxydul entsteht, das Blei als Oxyd, Kalk und Magnesia als kohlensaure Verbindungen berechnen, was aber weit mehr Kohlensäure erfordert, als durch directe Bestimmung gefunden wurde, so dass unter der Annahme das Mineral enthalte wirklich diese Menge Kohlensäure, die nach obiger Art berechnete Gewichtszunahme von der erforderlichen Menge Sauerstoff stark differiren würde. Es ist demnach weit wahrscheinlicher, dass der Grund des hohen specifischen Gewichtes einzig und allein in einem compacteren Aggregationszustande des Pflibramer Uranpecherzes zu suchen sei, dass die Gewichtszunahme beim Glühen auf einer Verwandlung des Oxydoxyduls in Uranoxyd beruht, und dass seine chemische Zusammensetzung im reinsten Zustande jener des Uranerzes von Joachimsthal ($UrO + Ur_2O_3$) gleiche.

Die geringe Menge Schwefel endlich, welche das Mineral enthält, dürfte nur in der Anfangs erwähnten beigemengten Blei-Antimonverbindung bestehen und das überschüssige Blei ist vielleicht als Uranoxyd-Bleioxyd vorhanden, wie diess Rammelsberg im Joachimsthaler Uranpecherze, welches gar keinen Schwefel enthält, vermuthet.

IX.

Ueber ein Vorkommen von Schwefelarsen in den Braunkohlen von Fohnsdorf in Steiermark.

Von Carl Ritter v. Hauer.

Mitgetheilt in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 16. Februar 1853.

Herr Jos. Rossiwall, k. k. Schichtenmeister zu Fohnsdorf in Steiermark, übergab einige Muster der dort vorkommenden Kohlen der k. k. geologische Reichsanstalt zur technischen Untersuchung. Er machte hierbei aufmerksam, dass das sogenannte Rudolphi-Flötz daselbst, nördlich von Knittelfeld, eine ziemlich beträchtliche Menge einer gelben amorphen Substanz enthalte, welche theils in den Spalten der Kohle dünne Adern, theils für sich kleine Nester in derselben bilde. Ich habe eine Untersuchung dieser im Wesentlichen aus Schwefelarsen