

Ueber den

# PYROSMAILITH.

Von

**E. Ludwig.**

---

*(Aus den Mineralogischen Mittheilungen, gesammelt von G. Tschermak  
1875. Heft IV.)*



W I E N.

—  
**ALFRED HÖLDER**

K. K. UNIVERSITÄTS-BUCHHÄNDLER.

Rothenthurmstrasse 15.

# MINERALOGISCHE MITTHEILUNGEN

GESAMMELT VON

G. TSCHERMAK

DIRECTOR DES K. K. MINERALOGISCHEN HOF-MUSEUMS.

## I. Ueber den Pyrosmalith.

Von E. Ludwig.

Von den bis jetzt bekannt gewordenen drei Analysen des Pyrosmalithes ist nur eine vollständig, nämlich die von Lang<sup>1)</sup> 1861 ausgeführte; Hisinger,<sup>2)</sup> 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<sup>3)</sup> hat das Wasser nicht direct bestimmt, sondern aus der Differenz berechnet; für das Eisen ergab ihm ein qualitativer Versuch, dass beide Oxydationsstufen desselben im Pyrosmalith vorkommen, eine quantitative Bestimmung derselben hat er nicht vorgenommen. Lang konnte nur eine geringe Menge von Eisenoxyd (0.79 Proc.) nachweisen; er ist der Ansicht, dass diese durch spätere Oxydation entstanden oder auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist, und dass 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 bedeutend 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<sup>4)</sup> die Analyse von Lang benützt, Šafařík<sup>5)</sup> 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 Pyrosmalith - Stufen aus Nordmarken erworben hatte, von denen er mir einige zur Verfügung stellte, konnte

<sup>1)</sup> Journal für praktische Chemie, Bd. 83, 424.

<sup>2)</sup> Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie. I. Aufl. pag. 875.

<sup>3)</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 156, 85.

<sup>4)</sup> Die Constitution der natürlichen Silicate auf Grundlage ihrer geologischen Beziehungen etc. von Dr. K. Haushofer, Braunschweig 1874, pag. 140.

<sup>5)</sup> Ueber die Constitution der natürlichen chlor- und fluorhaltigen Silikate von Dr. A. Šafařík, Abhandl. der k. böhm. Gesellsch. der Wissenschaften. VI. Folge, 7. Bd. 1874.

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 Zuhilfenahme einer starken Loupe nur die ganz reinen Stücke aus-  
gesucht.

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 Eisenoxydes geht auch aus den quantitativen Bestimmungen hervor, aus den später anzuführenden Zahlen wird nämlich ersichtlich, dass die Resultate der Bestimmung des Gesamtzeisens von denen der Eisenoxydulbestimmung nur um Grössen differiren, die innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen.

Als spezifisches Gewicht des Pyrosmaliths wurde in zwei Versuchen, für welche 3·3361 Gramm und 3·8055 Gramm des grobkörnig zerkleinerten Mineralen 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 . . . . .	34·54	34·86	34·59	—	—	Proc.
Eisenoxydul . . . . .	27·43	26·96	26·72	27·07	27·08	„
Manganoxydul . . . . .	—	25·40	25·81	—	—	„
Kalk . . . . .	0·48	0·61	0·46	—	—	„
Magnesia . . . . .	0·93	0·97	0·88	—	—	„
Wasser . . . . .	8·33	8·48	—	—	—	„
Chlor . . . . .	—	—	—	—	—	„
	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	
Wasser . . . . .	—	—	—	8·11	—	Proc.
Chlor . . . . .	4·77	4·78	5·47	4·92	5·07	„
			Mittel			
			Kieselsäure . . . . .	34·66		Proc.
			Eisenoxydul . . . . .	27·05		„
			Manganoxydul . . . . .	25·60		„
			Kalk . . . . .	0·52		„
			Magnesia . . . . .	0·93		„
			Wasser . . . . .	8·31		„
			Chlor . . . . .	4·88		„

101·95

Davon ist abzuziehen die dem Chlor

äquivalente Sauerstoffmenge . . . . . 1·10 „

100·85

Es stand mir von dem Minerale 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 kohlen-saurem Natron-Kali 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 kohlen-säurefreiem Ammoniak gefällt; im Niederschlage wurde die kleine Menge der in Lösung gegangenen Kieselsäure bestimmt, Eisen und Mangan entweder mit kohlen-saurem 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 Vorsichtsmassregeln aufgeschlossen und in der erkalteten Flüssigkeit durch übermangansaures Kalium das Eisenoxydul titrirt. Die Uebereinstimmung der nach diesen beiden Methoden gewonnenen Zahlen beweist, dass, 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 geblüht, die entweichenden Gase und Dämpfe durch chlorfreie Natronlauge geleitet und das von derselben absorbirte Chlor gewichtsanalytisch bestimmt.<sup>1)</sup> Zweimal (IX und X) wurde das Mineral mit kohlen-saurem Natron-Kali aufgeschlossen und in der entsprechend vorbereiteten Lösung der Schmelze das Chlor durch Titriren nach dem von Volhard<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren bestimmt. In der Analyse VIII. wurde mit kohlen-saurem 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 Niederschlages erwies sich derselbe kieselsäurehaltig und man wird desshalb den Zahlen für das Chlor aus den Analysen VI., VII., IX. und X grösseren Werth beizulegen haben, als der Zahl aus der Analyse VIII.

Das Wasser kann im Pyrosmalith selbstverständlich wegen des Chlorgehaltes 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 Glüheu des mit Bleioxyd gemengten Minerals und Wägen des in einem Chlorcalciumrohre 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 grosser Uebelstand ist. Ich habe daher für die Bestimmung des Wassers

<sup>1)</sup> Der Glührückstand war in beiden Fällen fast chlorfrei, eine Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure, sowie eine nach vorausgegangener Aufschliessung mit kohlen-saurem Natron-Kali bereitete salpetersaure Lösung lieferten auf Zusatz von salpetersaurem Silber nur eine leise Trübung.

<sup>2)</sup> Journal für praktische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, 217.

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 benützen, indem das Wesen der Methode darin besteht, dass das Mineral mit kohlensaurem Natron-Kali in einem ausgebauchten Platinrohre aufgeschlossen wird und gleichzeitig ein trockener Luftstrom die entweichenden Wasserdämpfe in ein gewogenes Chlorcalciumrohr führt. Das Detail der Ausführung ist folgendes: In den bauchigen Theil *A* des in Fig. 1 im Querschnitte gezeichneten, ziemlich dick-

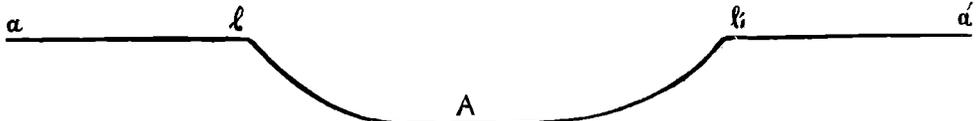


Fig. 1 (natürl. Grösse).

wandigen Platinapparates bringt man aus einer entsprechend weiten, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre die abgewogene Menge des kohlensauren Natron-Kali's, indem man die Röhre durch *a* oder *a'* soweit einführt, dass ihre Mündung bis in die Mitte von *A* reicht; bei einiger Uebung kommt nichts von dem kohlensauren Natron-Kali in die cylindrischen Theile *a b* oder *a' b'*. Bei *a* und *a'* werden etwa 10 Ctmtr. lange, dicht schliessende Glasröhren in den Platinapparat gesteckt und diese ganze Vorrichtung in passender Höhe auf zwei Gabelstative gelegt, so dass man unter *A* mit einer Bunsen'schen Gaslampe bequem operiren kann, durch einen Kautschukschlauch wird *a* mit einem Trockenapparate und einem Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Während man aus dem Gasometer einen mässigen Luftstrom durch den Apparat streichen lässt, wird *A* durch die Flamme eines in entsprechender Höhe angebrachten Bunsen'schen Brenner's während 10 bis 15 Minuten soweit erhitzt, dass das kohlensaure Alkali alles Wasser verliert, ohne dass dasselbe zu schmelzen beginnt. Nach dem Abkühlen des Apparates wird der Luftstrom etwas beschleunigt, (um das Eindringen der äusseren feuchten Luft durch *a'* bei den folgenden Operationen zu verhindern,) die in *a' b'* befindliche Glasröhre herausgezogen und bei fortdauerndem Luftstrome aus einem engen Wägeröhrchen die abgewogene Menge des gepulverten Minerals in *A* vorsichtig eingetragen. Mittelst eines spiralig gewundenen Platindrahtes wird eine innige Mischung des Minerals mit dem kohlensauren Alkali vorgenommen, hierauf in *a'* das Glasrohr wieder dicht eingefügt und in diesem durch einen Kork ein gewogenes Chlorcalciumrohr befestigt. Nachdem man den Luftstrom verlangsamt hat, wird mit einer unter *A* gestellten Gaslampe die Aufschliessung des Minerals und die Austreibung des Wassers bewerkstelligt. Ist die Operation beendet, so hat man das Chlorcalciumrohr zu wägen und aus dem Platinrohre mit heissem Wasser und Salzsäure die aufgeschlossene Masse für die weiteren Bestimmungen zu entfernen.

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 Natronkali 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	35·43	35·76	34·66	Proc.
Eisenoxydul . . .	31·93	30·72	31·81	27·05	} 52·65 "
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:



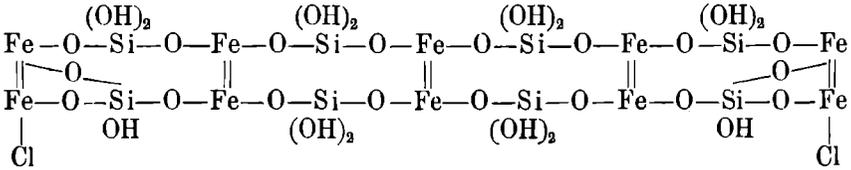
Wie weit die durch die Analysen gefundenen Zahlen mit denen aus dieser Formel berechneten übereinstimmen, zeigt folgende Zusammenstellung:

	Berechnet	Analyse von Lang	Analyse von Ludwig	
Kieselsäure . . .	34·88	35·43	34·66	Proc.
Eisenoxydul . . .	26·16	30·72	27·05	} 52·65 "
Manganoxydul . . .	25·80	21·01	25·60	
Wasser . . . . .	9·16	7·75	8·31	"
Chlor . . . . .	5·16	3·78	4·88	"

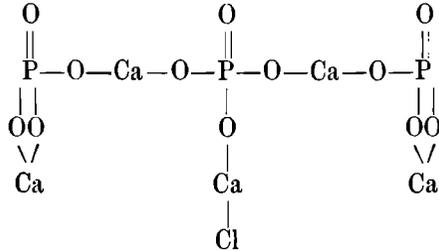
Hält man den 8 Atomen Silicium die 14 Atome Wasserstoff und die 10 Atome der zweiwerthigen Metalle gegenüber, so ergibt sich, dass die Constitution des Pyrosmaliths von 8 Molekülen normaler Kieselsäure abzuleiten ist. Von den 32 Wasserstoffatomen, welche diesen

8 Molekülen 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 Kieselsäuremoleküle kann durch die jetzt wohl allenthalben angenommene Verkettung der Eisenatome gedacht werden.

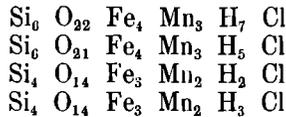
Diese Annahmen finden in der folgenden graphischen Darstellung Ausdruck:



Das Chlor erscheint hier in der Form eines Eisenoxchlorürs ( $-\text{O}-\text{Fe}-\text{Cl}$ ), sie ist analog derjenigen, in welcher das Chlor im Apatit vorkommt; beim Apatit ( $\text{P}_3 \text{O}_{12} \text{Ca}_5 \text{Cl}$ ) haben wir drei Moleküle 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, dass in der letzten Zeit von Haushofer und von Šafařík <sup>1)</sup> Strukturformeln für den Pyrosmalith aufgestellt worden sind. Haushofer geht von der Analyse Lang's aus und kommt zu der empirischen Formel  $\text{Si}_{18} \text{Fe}_{14} \text{Mn}_{10} \text{H}_{24} \text{O}_{71} \text{Cl}_2$ . Šafařík hat durch Rechnung aus den Analysen von Lang und Wöhler die folgenden vier empirischen Formeln abgeleitet und in Strukturformeln 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 grosse Abweichungen.

<sup>1)</sup> l. c.