

neues Vorkommen von Vanadinbleierz.

V o n

J. L. Canaval.

v. Görgey hat im v. J. in einigen Gelbbleierz-Schlichen von Bleiberg einen Gehalt an Vanadin nachgewiesen, und damit die schon früher von *Rammelsberg* ausgesprochene Vermuthung bestätigt. Da das vanadinsaure Bleioxid mit den molybdänsauren nicht isomorph ist, so lag die Hoffnung nahe, es selbstständig als Mineral mit unseren Bleierzen auffinden zu dürfen. Es gelang mir auch bei Durchmusterung der kärntnerischen Mineralien des Museums einige kleine Kristalle zu finden, deren Gestalt, Farbe und Reactionen vor dem Löthrohr auf Vanadinit wiesen. Sie waren in einer Druse eines Kalksteines eingeschlossen, der ganz dem Bleiberger Erzkalk gleicht. Die deshalb in Bleiberg selbst angestellten Nachforschungen blieben aber bisher erfolglos. Dagegen erhielt vor Kurzem *F. v. Rosthorn* aus Kappel ein neu in den nächst gelegenen Bleierzgruben aufgefundenes Mineral als Braunbleierz vom Obir eingesendet, dessen zwar sehr kleine aber ausgezeichnete Kristalle vollkommen mit den Obenbemerkten übereinstimmten.

Es ward mir möglich gemacht, einige einer genauen Prüfung zu unterziehen, deren Ergebniss ich vorläufig mittheile, bis mir eine grössere Menge dieses Minerals die Vornahme einer genaueren Analyse gestattet.

Die Kristallisation ist deutlich rhomboëdrisch beziehungsweise dirhomboëdrisch. Es erscheint daran ein sechsseitiges Prisma mit einer Pyramide, zuweilen auch mit einer zweiten parallel gestellten und gewöhnlich noch mit der horizontalen Fläche combinirt. Die Theilbarkeit ist kaum wahrnehmbar. Der unebene Bruch zeigt Fettglanz, die Kristallflächen aber lebhaften Glasglanz, und sind nur ausnahmsweise rauh. Grössere Kristalle sind meist bräunlich-gelb und durchsichtig, oder an dem oberen freien Ende klar weingelb,

im Uebrigen bräunlich-gelb durchscheinend; kleine Kristalle sind vollkommen durchsichtig und von weingelber Farbe.

Die grössten bisher aufgefundenen Kristalle sind kaum 3^{mm}. lang und 1^{mm}. dick.

Das spec. Gewicht mit einer vortrefflichen Löthrohrwage bestimmt, beträgt 6.83. Die Härte wurde etwas grösser als die des Kalkspaths gefunden. Der Strich wie das Pulver ist weiss, mit einem Stich ins Gelbliche. Die weitere Prüfung im Glaskölbchen, mit Reagentien und vor dem Löthrohr zeigte folgende Erscheinungen:

Ein Kristall im Glaskölbchen erhitzt, decrepitiert und setzt beim Glühen ein weisses Sublimat in geringer Menge ab, verliert seine Durchsichtigkeit und erscheint abgekühlt matt-gelb. Bei stärkerer Hitze kann er zur gelbweissen Masse geschmolzen werden. Entfernt man den Kristall noch vor dem Schmelzen und löst das schwache Sublimat im Kölbchen selbst mit Wasser auf, so lässt sich in der Lösung mit salpetersauren Silberoxid Chlor nachweisen, das sich übrigens auch bei Behandlung des Minerals in einer mit Kupferoxid stark gesättigten Phosphorsalzperle durch die azurblaue Färbung der äusseren Löthrohrflamme zu erkennen gibt.

Auf Kohle schmilzt das gepulverte Mineral leicht, vereinigt sich aber schwer zu einer Kugel; lässt man die Masse noch, bevor die Kohle um die Probe ins Glühen geräth, erstarren, so bietet sie dasselbe Aussehen wie beim Schmelzen im Glaskölbchen. Durch die reducirende Einwirkung der glühenden Kohle wird zuletzt das Verhalten im Oxidationsfeuer dem in der Reductionsflamme gleich. Es scheiden sich rasch kleine Kugeln von Blei in einer geschmolzenen grauen Masse aus, welche mit Phosphorsalz die ausgezeichneten Reactionen auf Vanadinsäure gibt, und die Kohle zeigt in der Nähe der Probe den charakteristischen gelben Bleibeschlag, umgeben von einem graulich weissen Anflug, der theils von Chlorblei, theils von gebildeten kohlen-sauren Bleioxid herrührt.

Das Verhalten des Minerals zu Borax, Phosphorsalz und Soda ergab sich übereinstimmend mit dem des Vanadinbleierztes aus Zimapan, wie es in Plattner's Probirkunst, II. A., angegeben ist. Es wird von beiden leicht unter geringer Gasentwicklung (wahrscheinlich von ausgeschiedenen Sauerstoff) aufgelöst. Das Boraxglas erscheint bei geringen Zusatz warm, klar und gelb, wird unter der Abkühlung farblos oder wenig grünlich; bei grösseren Zusatz warm, schön weingelb, erkaltet grünlich gelb. In der Reductionsflamme wird das eine minder durchsichtig bräunlich, beim Abkühlen dunkelgrün, das andere warm undurchsichtig allmählig braun-gelb durchscheinend, zuletzt dunkelgrün.

Das Phosphorsalzglas ist nach den verschiedenen Grad der Sättigung warm dunkelgelb bis weingelb, kalt weingelb bis schwefelgelb, und zeigt sich in der Reductionsflamme im heissen Zustande hiazinthaun, oder bräunlich, wird beim Abkühlen olivengrün, zuletzt aber schön smaragdgrün.

Mit Soda schmilzt das Mineral am Platindraht zu einer gelben Perle, die zu leichter gefärbten undurchsichtigen Masse erstarrt, und auf Kohle reducirt, Bleibeschlag bildet.

Mit 3 - 4 Theilen doppelschwefelsauren Kali im Platindraht geschmolzen geräth es in Fluss. Die Masse erscheint heiss klar und gelb, wird

beim Erstarren morgenroth, beim Erkalten aber pomeranzengelb bis wachsgelb. Löst man im Wasser auf, so scheidet sich das gebildete schwefelsaure Bleioxid als weisser Niederschlag rasch ab und die klare grünliche Flüssigkeit gibt selbst bei starker Verdünnung mit den gewöhnlichen Reagentien auf Vanadin alle charakteristischen Reactionen. Sie nimmt mit Schwefelamonium eine schön braunrothe Farbe an, die sie auf Zusatz von Salzsäure unter Abscheidung von braunen Schwefelvanadin wieder verliert, und gibt mit Ferrocyankalium einen schön smaragdgrünen etwas nachdunkelnden Niederschlag.

Uebergiesst man einen Kristall mit Salzsäure, so nimmt er oberflächlich eine braunrothe Farbe an, eben so färbt sich die ihn umgebende Flüssigkeit und unter theilweisen Chlorentwicklung gibt er beim Erwärmen eine Auflösung von anfangs gelber zuletzt aber schön grüner Farbe, die erst nach längeren Kochen oder Stehenlassen der Flüssigkeit ins Meerblaue verändert wird. War genug Salzsäure vorhanden, so bleibt das hiebei gebildete Chlorblei in Lösung. Dieselbe bräunliche Färbung der Flüssigkeit stellt sich bei Behandlung eines Kristalls mit Schwefelsäure unter schwacher Gasentwicklung und Zersetzung auch ohne Erwärmung ein.

Die Prüfung kleiner Mengen mit Kalium auf Phosphor, mit oxalsaurem Kali und Kohle auf Arsen und der Beschläge auf der Kohle mit Kobaltsolution auf Zink liess keinen dieser Stoffe nachweisen.

Nach diesem Ergebniss der Untersuchung ist das fragliche Mineral vorherrschend ein vanadinsaures Bleioxid mit Chlorblei und dürfte diese Bestandtheile in demselben oder nahezu übereinstimmenden Verhältniss enthalten wie der mexikanische Vanadinit, der nach *Berzelius* durch die Formel $Pb\ Cl\ \dot{P}b^2 + \dot{P}b^3\ \ddot{V}^2$ in *Naumann's* Mineralogie durch die Formel $3\dot{P}b^3\ \ddot{V} + Pb\ Cl$ ausgedrückt wird.

Ausser dem Vanadinit von Zimapan in Mexico kannte man bisher noch ein Vanadinbleierz von Wiklow in Irland, *Bere-sowsk* in Sibirien, *Matlok* und *Wanlockhead* in Schottland und von *Nieder-Schlettenbach* in Rheinbaiern. Davon dürften blos die ersten drei mit dem von Zimapan in der chemischen Zusammensetzung übereinstimmen. Das von *Wanlockhead* scheint nach *Berzelius* doppelt vanadinsaures Bleioxid zu sein, während das Vanadinbleierz aus Rheinbaiern nach der Analyse von *Bergemann* einfach vanadinsaures Bleioxid ist, und nach seinen mineralogischen Merkmalen sowie in seiner Zusammensetzung von allen andern der Art verschieden ist, dass es von dem genannten Chemiker als neues Mineral unter dem Namen *Dechenit* bekannt gegeben ward. Von den sonst noch bekannt gewordenen vanadinsauren Bleiverbindungen kommt der *Descloizit* den Aufgezählten am nächsten, während das von *Damour* 1837 untersuchte Vanadinbleierz von unbekanntem Fundort, das Vanadinkupfer-

Erz von Chile und der Araeoxen von Dahn in der Rheinpfalz, Bleioxid nur als vorwaltende Basis enthalten. Unter dem Namen Descloizit kennt man erst seit Kurzem ein neues Mineral aus den Bleigruben von la Plata, das *Demour* untersuchte und beschrieb und wesentlich für basisches vanadinsaures Bleioxid betrachtet ($2\text{PbO}\cdot\text{VO}_3$). Das von demselben Chemiker 1837 analysirte Mineral dagegen ist durch einen nicht geringen Zink- und Kupfergehalte ausgezeichnet, und das erwähnte Erz von *Chile*, von *Domeyko* analysirt, enthält wie seine Benennung zeigt, Kupferoxid als wesentlichen Bestandtheil. Der Araeoxen, (deutsch: „seltener Gast“) ist seit 1850 durch *Fr. v. Kobell's* Untersuchung und Beschreibung bekannt, und eine vanadinsaure Blei-Zink-Verbindung. In traubig kristallinischen Massen von rothlich mit etwas braun gemischter Farbe kömmt er auf Klüften und Spalten eines Ganges im Sandstein von *Dahn* vor.

Von den aufgezählten Vanadinbleierzen, fand sich das Sibirische auf Klüften des Granits in der Nähe goldführender Quarzgänge, das Schottische mit Zink- und Bleierzen auf Gängen in der Grauwacke, der Dechenit aber auf einen Bleiglanz führenden Gang, der im bunten Sandstein aufsetzt. Mit Ausnahme des von Wiklow, das man auf einer verlassenen Bleigrube entdeckte und dessen geognostisches Vorkommen zu wenig bekannt wurde, weisen alle Uebrigen entweder selbst einen geringen Gehalt an Arsensäure oder Phosphorsäure nach, oder sind in ihrem Vorkommen mit arsensauren oder phosphorsauren Bleioxid-Verbindungen vergesellschaftet. Man traf sie ferner an einigen Fundorten nur in traubigen kristallinischen Massen, an andern nur selten in Kristallen, mindestens nicht in solchen, dass bereits eine genaue Abmessung oder Berechnung der Grundgestalt zulässig gewesen wäre.

G. Rose betrachtet daher in seiner Beschreibung des sibirischen Vanadinites die Frage als eine schwebende, ob das vanadinsaure Bleioxid dem phosphorsauren oder arsensauren isomorph sei, worauf regelmäßige Gesellschaft mit dem Grünblei, oft in einer Art, dass über die Kristalle desselben regelmässige Ueberzüge bildet, hinzuweisen scheint.

Diese Umstände verleihen dem kärntnerischen Vanadinbleierz einige wissenschaftliche Interesse. So weit die geognostischen Verhältnisse seines Vorkommens bisher bekannt sind, findet es sich in Drusen von Kalkspath auf Bleierzgängen, die im Trias-Kalk aufsetzen: es enthält keine Phosphorsäure und Arsensäure, und so weit alle Erfahrungen über den Mineralien-Inhalt derselben

Gänge im ganzen Bleierzgebirgszug Kärntens reichen, ist bisher kein einziger Fall einer arsensauren oder phosphorsauren Verbindung bekannt geworden, wenn gleich das Auftreten der Letzteren durch den grossen Gehalt an Petrefacten in den Hangendschiefer nicht ganz unwahrscheinlich wäre. Die bisher aufgefundenen Kristalle sind bei ihrer vollkommenen Reinheit immerhin gross genug für Messungen mit dem Reflexions-Goniometer, die Mehrzahl zeigt eine sechsseitige Pyramide als Endzuspitzung des Prismas schön ausgebildet und macht daher die kristallografische Bestimmung der Grundgestaltung möglich. Damit dürfte die Frage über die Isomorphie des Vanadinites mit dem Grünbleierz ihre Beantwortung finden, und vielleicht auch ein Beitrag zur Aufklärung des von *Fritsche* bei Gelegenheit der Untersuchung des Konichalzites angeregten Zweifels über die richtigere chemische Formel der Vanadinsäure gegeben werden.

Das Vanadin, der interessantere Bestandtheil unseres Minerals, gehört bekanntlich noch immer zu den selteneren einfachen Stoffen. Seine chemische Aehnlichkeit mit dem Chrom lies *Del Rio*, der schon 1803 auf dem Weg zu seiner Entdeckung war, und in dem Bleierz von Zimapan ein neues Metall vermuthete, den kaum gemachten Fund wieder verlieren. Erst nachdem *Sefstrom* 1830 das Vanadin in den Eisenerzen von Taberg in Schweden entdeckte, und als einfachen Stoff in die Chemie aufnahm, wurde durch *Wöhler* der Irrthum über die Zusammensetzung des Bleierzes von Zimapan berichtigt und von *Berzelius* eine Analyse desselben gegeben. Letzterem verdankt die Chemie auch die erste umfassende Untersuchung über diesen Stoff und seine Verbindungen, welche allen weiteren Forschungen zur Grundlage diente.

Seit dieser Zeit wurden bis nun so viele Fälle über das Vorkommen des Vanadins bekannt, dass man es im Allgemeinen zu den sehr verbreiteten Stoffen zählen darf, ohne dies auch für die quantitativen Verhältnisse jeden besonderen Falles behaupten zu können.

Ausser den besprochenen Bleierzen, die insgesamt zu den mineralogischen Seltenheiten gehören, bildet es einen wesentlichen und bedeutenden Bestandtheil in dem Volborthit. Seit 1838 ist derselbe als neues Mineral des Ural durch *Hess* bekannt und als ein vanadinsaures Kupferoxid bestimmt. Er bildet meist kleine in Büscheln vereinigte Kristalle von olivengrüner Farbe und wird von *Haidinger* zu den Malachiten gezählt. Ueber die Fundstätten d.

selben im Ural hat *Planer* 1847 näheren Aufschluss gegeben, und sie in die Districte Jugowsky und Motowilicha versetzt.

Die Nachforschungen nach der Herkunft des Volborthits und insbesondere *Schubins* Untersuchungen haben zu der interessanten Beobachtung geführt, die ihn als einen regelmässigen Begleiter der permischen Kupfererz-Lager erscheinen lassen. Er geht selbst mit dem Kupfersandstein stellenweise in eine innige Mischung ein, setzt zum grossen Theil das gelblich grüne Pigment mancher dieser Sandsteine von Perm. zusammen und wurde daran von *Schubin* durch das Mikroskop und die Analyse nachgewiesen. Es war aber bisher nicht zu erfahren, dass man den Volborthit in solcher Menge beisammen sein ausgeschieden fand, welche die Mängel seiner mineralogischen und chemischen Untersuchung beseitigen liesse. Seitdem man von diesen Entdeckungen weiss, besonders *Schubin's* Analysen von permischen Hütten-Producten durch die Abhandlung von *J. Fritsche* kennt, gehört das Vanadin zwar nicht mehr zu den seltensten Stoffen ohne deshalb aufgehört zu haben, selten zu sein. *Schubin* fand bei der Analyse eines permischen Kupfersandsteines 0.53 p. c. VO_3 . (Vanadinsäure) in dem bei Schmelzung der Kupfererze erhaltenen Kupferroheisen 1.99 p. c. V. (Vanadin), in dem gleichzeitig gewonnenen Schwarzkupfer 1.21 p. c. V. und in zwei verschiedenen zusammengesetzten Schlaken 1.57 und 1.3 p. c. VO_3 . Trifft sich in die-

Producten der gleiche Gehalt auch nicht regelmässig, so bestätigt die Abhandlung von *Fritsche* in dem Permischen Kupfer-Roh-eisen immerhin eine viel reichere Quelle von Vanadin als bis nun bekannt war.

In Deutschland gab bisher der Haverloher-Eisenstein das gewöhnliche Material zur Bereitung von Vanadin präparaten ab, seitdem *Bolemann* 1842 in den Bohnerzen am Harz einen Gehalt von ungefähr 0.2% Vanadin aufgefunden hatte.

Die in Deutschland so vielfältig nach diesem Metall ange-stellten Forschungen haben es schon frühzeitig als einen verbreiteten Stoff erkennen, und zugleich zwei interessante Wahr-nehmungen machen lassen. Es stellte sich heraus, dass Vanadin mehreren Eisensteinen, wenn auch nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, und es ist ebenso, wie es von der permischen For-mation in Russland behauptet wurde, früher noch für die geolo-gisch gleich alte deutsche Zechstein-Formation als ein regel-mässiger Bestandtheil der Kupferschiefer nachgewiesen worden.

Belege für das Erstere geben die Auffindung eines Vanadin-

gehalten in Hochofen-Schlaken von Vordernberg durch *Schrötter*, was einen Rückschluss auf die dortigen Eisenerze zulässt; die Nachweisung von Vanadin im Eisenstein von Maxen bei Pirna, einem an Eisenoxid reichen Thonschiefer durch *Kersten*; die Analysen *J. Müller's* über die Bohnerze von Tuttlingen und Wasseralfingen, mit einem Gehalt von 0.03% V. und der Bohnerze der Carlshütte in Braunschweig mit einem Gehalt von 0.1% V. Für das Zweite sind die Untersuchungen von *Kersten* vom J. 1841 über die Kupfer-Hüttenproducte von Mannsfeld, Sangerhausen und Richelsdorf vom hohen Interesse, welche die Nachforschung um den Ursprung ihres Vanadin-Gehaltes auf den Kupferschiefer selbst als einzige Quelle geleitet haben. Dass es sich hier in derselben Form als Volborthit wie in der Permischen Formation von Russland vorfindet, ist sehr wahrscheinlich aber noch nicht entschieden. Es ist mir nicht bekannt, in wie weit die Entdeckung des Kalkvolborthits von Friedrichsrode im Thüringen, der sich in Begleitung von Psilomelan und vanadinhaltigen Mangankupfer (*Crednerit*) vorfand, von *Credner* untersucht und beschrieben wurde, mit dieser Vermuthung in Zusammenhang gebracht werden dürfte.

Sonst noch haben es *Wöhler* und auch *Kersten* 1843 in dem Uranpfecherz besonders im s. g. Gummierz von Johanngeorgenstadt nachgewiesen; *Ficinus* hat auf Vanadin in dem tropfsteinartigen Serpentin von Waldheim (Zöplitz) aufmerksam gemacht und ihm einen Antheil an der grünen Färbung mancher Serpentine zu vindiciren gesucht.

In Schweden fand *Svanberg* im Hydrophit (1838) einem Serpentin ähnlichen Mineral, das mit den Taberger Eisenerzen vorkömmt, 0.11% VO_3 und Berlin im Thulit 1850 einem Epidot ähnlichen Mineral, das bei Arendal in Magnet-Eisenstein vorkömmt 0.22% VO_3 . *Deek's* Untersuchung der Eisenfrischschlaken von Staffordshire (1848) lässt auf einen Vanadin-Gehalt in manchen Eisenerzen Englands schliessen. Auch aus Spanien wurde ein Fall des Vanadin-Vorkommens in *Breithaupt's* Konichalzit bekannt, der nach *Fritsche* ein wasserhaltiges Doppelsalz von arsensaurem Kupferoxid und phosphorsaurem Kalk ist.

Ueber den praktischen Werth des Vanadins und der daraus gewonnenen Präparate lässt sich bis jetzt noch wenig sagen. Das Material zu Versuchen war bisher zu kostspielig, nur wenig Chemikern zugänglich, zu ungenügend, um die Lücken in der Chemie dieses Stoffes auszufüllen. Dass es sich zur Darstellung schöner Farben

eignen würde, die den Chromfarben gewiss an die Seite gestellt werden können, ist vielleicht die wichtigste Erfahrung an demselben, wenn der Preis solcher Farben davon Gebrauch machen liesse. Bestätigte sich das Auftreten von Vanadin in der Permischen Formation in der Menge und Allgemeinheit, wie es behauptet wurde, oder fände sich der von *Teschemacher* 1851 auf den grossen Kupfermassen von der Cliffimine am Lake superior angetroffene Vanadinocker, oder die an Vanadin reiche braune Erde von Isle Royale in grösserer Nachhaltigkeit vor, oder würde das Vanadinbleierz in unsern Bleigruben so gemein werden, wie es das Gelbbleierz in manchen ist; dann liesse die Technik nicht lange auf sich warten, aus diesen Entdeckungen Vorthail zu ziehen.

Das das Vanadin die Qualität des Eisens verbessere, besonders seine Zähigkeit vermehre, ist eine Vermuthung, die durch das Experiment erst sichergestellt werden müsste. Sie hat für sich die Wahrnehmung, dass die Eisenerze, in denen bis jetzt ein Vanadinhalt nachgewiesen wurde, im Allgemeinen zähes Eisen liefern. Man war jedoch schon oft geneigt, die Ursache dieser oder jener Beschaffenheit des Eisens und Stahles in einer Beimengung zu suchen, vorzüglich, wenn sie in einem wenig gekannten Stoffe bestand. In einigen Fällen bestätigte sich die Annahme, in vielen aber hat die Erfahrung das Gegentheil gelehrt. Für die umgekehrte Behauptung: sehr zähes Eisen sei vanadinhältig, sprechen mindestens die Analysen sehr zäher Eisensorten im Allgemeinen nicht; es müsste nur sein, dass dem Analytiker ihr Vanadinhalt entgangen ist, weil er darnach nicht suchte, oder die befolgte Methode zur Auffindung nicht geeignet war.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahrbuch des Naturhistorischen Landesmuseums von Kärnten](#)

Jahr/Year: 1854

Band/Volume: [3](#)

Autor(en)/Author(s): Canaval Josef Leodegar

Artikel/Article: [Ueber ein neues Vorkommen von Vanadinbleierz 171-178](#)