download www.biologiezentrum.at

waren die Kohle und die einzelnen Schichten derselben in ihrem Zusammenhange gelockert. Die Trennungsflächen zwischen den einzelnen Schichten waren nun mit einem grauweissen Siderite ausgefüllt, so dass äusserst dünne Sideritblättchen auf eine kurze Strecke weit in das Kohlenflötz hinein mit den schwachen Kohlenlagen wechsellagerten. Dabei waren senkrecht auf die Kohlenlagen entstandene Klüftchen ebenfalls vom Siderite erfüllt, so dass das ganze Gestein in der Nähe der Verwerfungsspalte einem zarten aus Siderit bestehenden Netzwerke ähnlich sah, bei dem die übrig gebliebenen Zwischenräume mit Kohle ausgefüllt waren. —

Ueber den Horizont, den das Kohlenflötz bei Lahna-Ploskow im Vergleiche mit den anderorts abgelagerten Kohlenflötzen einnimmt, ist augenblicklich eine endgiltige Entscheidung schwer zu treffen. Die das Kohlenflötz anderorts in constante Bänke trennenden Zwischenmittel fallen hier nicht mehr in das Kohlenflötz selbst, so dass dasselbe nur dem Bruchtheile der einen oder der anderen Bank von den an anderen Localitäten abgelagerten Kohlenflötzen entsprechen dürfte.

Nicht unmöglich ist es aber, dass das Kohlenflötz bei Lahna-Ploskow zu dem bei Rappitz streckenweise unter dem Hauptflötze liegenden zweiten, sogenannten Grundflötze, das seiner geringen Qualität wegen fast gar nicht in Abbau genommen wird, in einer Beziehung steht, so dass hier das eigentliche, bei den anderen Bergbauen so wichtige Oberflötz fehlen, und nur das zweite Flötz oder ein Aequivalent desselben zur Ablagerung gelangt sein würde.

Ueber den Pyrosmalith.

Von E. Ludwig.

(Im Auszuge aus den „Mineralogischen Mittheilungen“ vom Verfasser mitgetheilt.)

Von den bis jetzt bekannt gewordenen drei Analysen des Pyrosmalithes ist nur eine vollständig, nämlich die von Lang[1]) ausgeführte. Hisinger[2]), 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[3])

[1]) Journal für praktische Chemie. Bd. 83, 424.

[2]) Rammelsberg Handbuch der Mineralchemie. 1. Auflage. 875.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 156. 85.

download www.biologiezentrum.at

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 Pct.) 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 nicht aus dem Mittel der vorhandenen Analysen hervorgegangen, sondern jede derselben entspricht einer willkürlich herausgegriffenen Analyse, so hat Haushofer[1]) die Analyse von Lang benützt, Šafařík[2]) 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 einiger Zeit eine beträchtliche Zahl der schönsten Pyrosmalith-Stufen aus Nordmarken erworben hatte, von denen er mir bereitwillig einige überliess, konnte ich mit frischem unverwittertem Materiale die längst 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 ausgesucht.

Bei der qualitativen Untersuchung 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

---

[1]) Die Constitution der natürlichen Silicate auf Grundlage ihrer geologischen Beziehungen etc. von Dr. K. Haushofer. Braunschweig 1874. pag. 140.

[2]) Ueber die Constitution der natürl. chlor- und fluorhaltigen Silicate von Dr. A. Šafařík, Abhandl. d. kön. böhm. Gesellsch. d. Wissenschaft. VI. Folge. 7. Bd.

download www.biologiezentrum.at

aus den quantitativen Bestimmungen hervor, aus den später anzuführenden Zahlen wird nämlich ersichtlich, dass die Resultate der Bestimmung des Gesammteisens 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 Grm. und 3·8055 Grm. des grobkörnig zerkleinerten Minerales 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	34·68	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 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:

download www.biologiezentrum.at

Für die Bestimmung der Kieselsäure und der Metalloxyde wurde das Mineral mit kohlensaurem 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 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 wurde Mangan, Kalk und Magnesia in üblicher Weise bestimmt.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Gesammtmenge 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 geglüht, die entweichenden Gase und Dämpfe durch chlorfreie Natronlauge geleitet und das von derselben absorbirte Chlor gewichtsanalytisch bestimmt [1]). Zweimal (IX und X) wurde das Mineral mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen und in der entsprechend vorbereiteten Lösung der Schmelze das Chlor durch Titriren nach dem von Volhard [2]) angegebenen Verfahren bestimmt. In der Analyse VIII wurde mit kohlensaurem Natronkali 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 deshalb

---

[1]) Der Glührückstand war in den beiden Fällen fast chlorfrei; eine Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure, sowie eine nach vorausgegangener Aufschliessung mit kohlensaurem Natronkali bereitete salpetersaure Lösung, lieferte auf Zusatz von Silbernitrat nur eine leise Trübung.

[2]) Journal für praktische Chemie, N. F. 9. Bd., 217.

download www.biologiezentrum.at

den Zahlen für das Chlor aus den Analysen VI, VII, IX und X grösseren Werth beizulegen haben, als der Zahl der Analyse VIII.

Das Wasser kann im Pyrosmalith wegen des Chlorgehaltes selbstverständlich 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 Chlorcalciumrohre gesammelten Wassers vorgenommen, so ist das Material für weitere Bestimmungen verloren, was bei seltenen Substanzen ein grosser 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 benützen, indem das Wesen der Methode darin besteht, dass das Mineral mit kohlensaurem Natronkali in einem ausgebauchten Platinrohre aufgeschlossen wird und gleichzeitig ein trockener Luftstrom die entweichenden Wasserdämpfe in ein gewogenes Chlorcalciumrohr führt.

Werden die Resultate aller bis nun ausgeführten Analysen des Pyrosmaliths mit einander verglichen, so ergibt sich, dass nur in den Zahlen für 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 angewendete Methode kann leicht ein zu kleines Resultat liefern. 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.

download www.biologiezentrum.at

	Hisinger	Lang	Wöhler	Ludwig
Kieselsäure	35·85	35·43	35·76	34·66
Eisenoxydul	31·93 } 54·9	30·72 } 51·73	31·81 } 54·24	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: $Si_8\ Fe_5\ Mn_5\ H_{14}\ O_{32}\ Cl_2$.

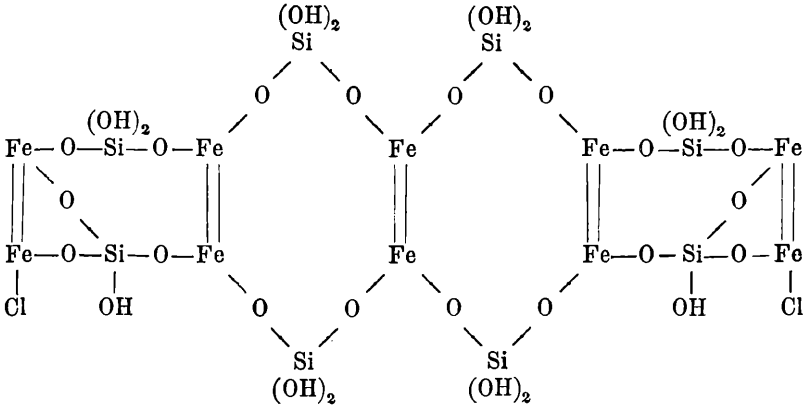
Wie weit die durch die Analysen gefundenen Zahlen mit den aus dieser Formel berechneten übereinstimmen, zeigt folgende Zusammenstellung:

	Berechnet	Analyse von Lang	Analyse von Ludwig
Kieselsäure	34·88	35·43	34·66
Eisenoxydul .	26·16 } 51·96	30·72 } 51·73	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

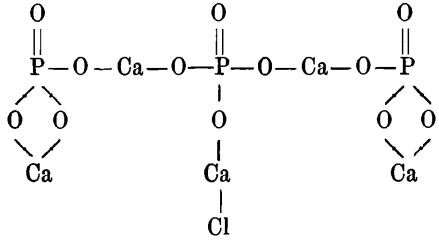
Hält man den acht Atomen Silicium die 14 Atome Wasserstoff und die zehn Atome der zweiwerthigen Metalle gegenüber, so ergibt sich, dass die Constitution des Pyrosmaliths von acht Molekülen normaler Kieselsäure abzuleiten ist. Von den 32 Wasserstoffatomen, welche diesen acht Molekülen der vierbasischen Säure entsprechen, sind im Pyrosmalith noch vierzehn vorhanden, an die Stelle der übrigen achtzehn sind zehn Atome Eisen (resp. Mangan) in der Oxydulform getreten, welche von ihren zwanzig Sättigungseinheiten zwei durch Chlor sättigen, während sie achtzehn zur Vertretung der achtzehn Wasserstoffatome verwenden. Der Zusammenhang der Kieselsäuremoleküle kann durch die jetzt wohl allenthalben angenommene Verkettung der Eisenatome gedacht werden.

Diese Annahmen finden iu der folgenden graphischen Darstellung Ausdruck:

download www.biologiezentrum.at



Das Eisen erscheint hier in der Form eines Eisenoxychlorürs (—O—Fe—Cl), sie ist analog derjenigen, in welcher das Chlor im Apatit vorkommt; beim Apatit ($P_3 O_{12} Ca_5 Cl$) haben wir drei Moleküle der dreibasischen Phosphorsäure zu Grunde liegen, diesen stehen fünf Atome Calcium gegenüber, von deren, zehn Sättigungseinheiten, neun zur Vertretung von neun Atomen Wasserstoff durch die Phosphorsäure in Anspruch genommen werden, die letzte wird durch ein Atom Chlor gesättigt.



Es wurde schon erwähnt, dass in der letzten Zeit von Haushofer [1]) und von Šafařik [1]) Structurformeln für den Pyrosmalith aufgestellt worden sind. Haushofer geht von der Analyse Lang's aus und kommt zu der empirischen Formel $Si_{18} Fe_{14} Mn_{10} H_{24} O_{71} Cl_2$. Šafařik hat durch Rechnung aus den Analysen von Lang und Wöhler die folgenden vier empirischen Formeln abgeleitet und in Structurformeln umgesetzt:

$Si_6 \; O_{22} \; Fe_4 \; Mn_3 \; H_7 \; Cl$
$Si_6 \; O_{21} \; Fe_4 \; Mn_3 \; H_5 \; Cl$
$Si_4 \; O_{14} \; Fe_3 \; Mn_2 \; H_2 \; Cl$
$Si_4 \; O_{14} \; Fe_3 \; Mn_2 \; H_3 \; Cl$

download www.biologiezentrum.at

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.

Literatur-Berichte.

Meteorologie. * Die kürzlich bei Muschi in Kaiserslautern erschienene Schrift von Dr. J. van Bebber „Regentafeln für Deutschland" gibt in einer Zusammenstellung der Niederschlags-Beobachtungen von über 200 über alle Gebiete Deutschlands vertheilten Stationen in detaillirter und doch übersichtlicher Weise Aufschluss über eines der wichtigsten Elemente der Meteorologie im nördlichen und mittleren Europa. Nebst der auf Zehntel eines Millimeters genauen Angabe der Monat-, Jahreszeiten- und Jahresmittel des Niederschlages gibt das Werkchen die geographische Position und Seehöhe jeder einzelnen Station, sowie die Anzahl der Jahre, durch welche an derselben beobachtet wurde. Die letzteren zeigen allerdings, dass die angeführten Mittel noch nicht als Normalmittel gelten können, immerhin aber muss zugegeben werden, dass die vorliegenden ombrometrischen Beobachtungen, wenn auch erst in den letzten Decennien angeregt und systemmässig ausgeführt, schon heute ein genügend reichhaltiges Material liefern, um über die Regenverhältnisse Deutschlands ein klares Licht zu verbreiten. Der Verfasser hat zum Zwecke seiner Untersuchung das ganze Deutschland in drei grosse Gebiete getheilt, und zwar: in das norddeutsche Tiefland, in die mitteldeutschen Mittel-Gebirgs-Landschaften und die süddeutschen Mittel-Gebirgs-Landschaften, und führt am Schlusse seiner Schrift die Resultate für jedes in diesen enthaltene kleinere Gebiet an, so dass der im Uebersehen von Zahlen Geübte leicht eine Anschauung vom jährlichen Gange des behandelten Elementes für ganz Deutschland gewinnt. Da, wie bekannt, die ombrometrischen Beobachtungen in Deutschland in einheitlicher Weise ausgeführt werden, muss man zugeben, dass die Schrift recht gut als Substrat zu einer grösseren Untersuchung dienen kann und der Verfasser durch Sammlung und Reduction des Beobachtungs-Materials sich einer höchst verdienstvollen Arbeit unterzogen hat. Uebrigens ist nach des Verfassers Angabe das Ganze nur ein Auszug aus seinem grösseren „Die Regenverhältnisse Deutschlands" behandelnden Werke. (W.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: 25

Autor(en)/Author(s): Ludwig E.

Artikel/Article: Ueber den Pyrosmalith. 173-180