

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN

IN

BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

7
SIEBENTER BAND.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG
VERLAG VON JOH. AMBROSIVS BARTH

1826

II

Ueber den Pyrochlor, eine neue Mineralspecies;

VON

P. WÖHLER.

Das Mineral, dessen Beschreibung und Analyse ich hier mittheilen will, ist zuerst von Hrn. Tank in der Gegend von Fredriksvärn in Norwegen im Zirconsyenit gefunden worden, und diesem, schon um die Auffindung des Polymignits und der phosphorsauren Yttererde so verdienten Mineralogen verdanke ich auch hauptsächlich die zu dieser Untersuchung angewandten Fragmente dieses seltenen Minerals. Auf einer Reise, die ich mit den Hrn. Berzelius und Alex. Brongniart in Norwegen machte, fanden wir dieses Mineral ebenfalls nahe bei der kleinen Seestadt *Laurvig*, in einer gangartigen Formation im Zirconsyenit, die außerdem durch die darin vorkommenden grossen Zircone, den grünen Elaeolith, grosse schwarze Hornblende-Kryrstalle und grünen Apatit ausgezeichnet ist. — Hr. Berzelius hat für dieses Mineral den Namen *Pyrochlor* vorgeschlagen, um damit sein, am meisten in die Augen fallendes, chemisches Unterscheidungszeichen vom Polymignit, mit dem es bei Fredriksvärn vorkommt, anzudeuten, indem nämlich der Polymignit, für sich vor dem Löthrohr geglüht, seine schwarze Farbe nicht verändert, der Pyrochlor aber gelb wird.

Die Farbe des Pyrochlores ist röthlich braun, wie

brauner Titanit, und frische, glänzende Bruchflächen sehen fast schwarz aus. An dünnen Kanten oder in dünnen Splintern ist er ungefähr mit derselben Farbe, wie der braune Titanit, durchscheinend. In größeren Stücken ist er ganz undurchsichtig.

Er scheint fast immer krySTALLförmig zu seyn, wenn auch häufig die KrySTALLE so innig mit der Bergart verwachsen sind, daß sich keine einzige Fläche ablösen läßt. Sehr oft aber springen die KrySTALLE beim Zerschlagen vollkommen mit glatten Flächen heraus. Seine KrySTALLform ist, nach der Messung vom Prof. Gustav Rose, ein reguläres Octaëder. Der größte KrySTALL, welchen ich davon zu sehen Gelegenheit hatte, hat ungefähr die Größe einer großen Erbse. Sie sind eingewachsen, meistens in Feldspath, nicht selten aber auch in Elaeolith, und erscheinen meistens auf den ersten Blick als unregelmäßige Punkte, von der Größe eines Stecknadelknopfs bis zu der einer Erbse, und darüber.

Sein specifisches Gewicht ist, nach zwei Wägungen vom Prof. Gust. Rose, bei $+ 10^{\circ}$ R. = 4,206 — 4,216.

Er ritzt Flußspath und läßt sich von Feldspath ritzen. Er hat einen hellbraunen Strich und giebt ein hellbraunes Pulver.

Der Bruch ist muschlig, ohne Zeichen von Durchgängen. Die Oberfläche der KrySTALLE hat mittelmäßigen Glanz und ist glatt, auf dem Bruche aber ist er starkglänzend, zwischen Fett- und Glas-Glanz.

Für sich vor dem Löthrohr erhitzt, wird der Pyreochlor hell braun gelb, bleibt dabei glänzend, und

Schmilzt sehr schwer zu einer schwarzbraunen, schlackigen Masse.

In *Borax* löst er sich vollkommen zu einem, im Oxydationsfeuer rothgelben, durchsichtigen Glase auf, das sich leicht undurchsichtig gelb flattern läßt. Hat man viel von der Probe genommen, so wird die Perle beim Erkalten von selbst zum weissen Email. Im Reduktionsfeuer erhält man eine dunkelrothe Perle, wie von eisenhaltiger Titanäure, die sich zu einem hellgraulich-blauen Email, oft mit Streifen von reinem Blau, flattern läßt.

In *Phosphorsalz* löst er sich, anfangs mit etwas Aufbrausen, vollkommen auf. Im Oxydationsfeuer färbt die Perle, so lange sie heiss ist, gelb, wird aber beim Erkalten gewöhnlich schön grasgrün. Im Reduktionsfeuer wird diese grüne Farbe allmählig durch das Auftreten einer andern schmutziger, und nach kurzem Reduciren erhält man leicht eine dunkelrothe, ins Violette ziehende Perle, wie von, etwas Eisen haltender, Titanäure. Im Oxydationsfeuer läßt sich diese Farbe wieder wegblasen und dann wird die Perle, wenn man nicht zu lange geblasen hat, sehr schön grasgrün, wie von Uran.

Mit *Soda* auf Platinblech giebt er grüne Mangan-Reaction *).

*) Mit dem Pyrochlor kommt noch ein, den äussern Verhältnissen nach, ganz gleiches, und von ihm nicht zu unterscheidendes Mineral vor, das vielleicht nur auf dieselbe Weise eine Abänderung von demselben ist, wie es verschiedene Yttritoxide giebt. Es scheint ebenfalls krystallin zu seyn, und unterscheidet sich vom Pyrochlor in seinem Verhalten vor dem Luthrohr bestimmt dadurch, daß es fast nur, und zwar sehr stark,

Durch eine vorläufige Untersuchung hatte ich mich überzeugt, daß die Zusammensetzung dieses Minerals der des Polymignits sehr ähnlich sey, daß es nämlich, wie dieser, aus einer Verbindung von mehreren titanlauren Salzen bestehe. Der Gang der Analyse ist daher auch im Ganzen derselbe, welchen Berzelius bei der Analyse des Polymignits befolgt hat.

1,0 Gramme kleine, ausgesuchte Stücke wurden in einer zur Retorte geblasenen Glasröhre abgewogen und über der Argand'schen Spirituslampe geglüht. Kurz vor anfangendem Glühen zeigten einige Stückchen ein eben so lebhaftes Verglimmungs-Phänomen, wie der Gadolinit, ohne daß nachher ihr Ansehen von dem der andern verschieden wurde. Es destillirte Wasser ab, welches etwas sauer reagirte und beim Verdampfen einen ziemlich starken, feuerbeständigen Fleck hinterließ. Die Stückchen waren dabei gelbbraun geworden, Mehrere Stellen der kleinen Retorte waren inwendig ganz matt, wie angegriffen, geworden. Als kein Wasser mehr erschien und dieses völlig aus dem kleinen Apparate ausgetrieben war, wurde er gewogen. Das Mineral wog nun 0,658 Grm., hatte also 4,2 Procent an Gewicht verloren.

a. 1,294 Grm. fein geriebenes, getrocknetes Pulver von ausgesuchten, ungeglühten Stückchen wurde längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, und das verdampfende Wasser mehrere Male wieder

die Uran-Reaction giebt. Ich habe es nicht analysirt, weil ich keine hinreichende Menge davon besaß, hoffe aber, daß ich nichts davon in die analysirten Fragmente von Pyrochlor eingemengt bekommen habe.

erletzt, bis daß endlich Alles zerletzt erschien und sich eine homogene, weiße, breierige Masse gebildet hatte. Es entwickelten sich dabei fortwährend sauer riechende Dämpfe, wodurch die, den Platintiegel bedeckende, Glasplatte ganz matt geätzt wurde, und eine auf die mit Wachs überzogene Glasplatte gemachte Zeichnung sehr deutlich geätzt erschien. Es ist also in diesem Fossile eine nicht unbedeutende Menge Flußsäure enthalten. Zuletzt wurde die überschüssige Schwefelsäure fast völlig abgeraucht, und die rückständige weiße, schwach ins Blaulichgrüne ziehende Masse mit sehr viel Wasser vermischt und damit gekocht. Hiermit wurde bezweckt, sowohl die Titansäure, welche sich möglicherweise aufgelöst haben konnte, auszufällen ^{*)}, als auch den gebildeten Gyps aufzulösen. Die Flüssigkeit wurde hierauf von dem weissen, schweren Niederschlage abfiltrirt, und dieser ausgewaschen.

§. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kausischem Ammoniak vermischt, wodurch ein schwach bräunlichgelber Niederschlag entstand, der schnell abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Er wurde dabei braun. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Die niedergefallene abfiltrirte und getrocknete oxalaura Kalkerde wurde geglüht, dann mit etwas kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder erhitzt. Sie gab 0,295 kohlensaure Kalkerde = 0,1663 reine Kalk-

*) Nach Berzelius wird die Titansäure aus ihrer Auflösung in Schwefelsäure, wenn sie sehr verdünnt ist, durch Kochen vollständig ausgefällt.

erde. Sie löste sich vollkommen in verdünnter Salzsäure auf und die Auflösung gab mit Ammoniak keinen Niederschlag.

c. Die Flüssigkeit, woraus die oxalsaure Kalkerde niedergeschlagen war, wurde abgedampft und die Salzmasse zur Verjagung der Ammoniaksalze gegläht. Es blieben 0,075 Grm. einer graulichen Substanz zurück, die sich fast vollständig in Wasser auflöste. Mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron gab sie Spuren von Talkerde zu erkennen; sie bestand aber hauptsächlich aus schwefelsaurem Manganoxydul und entspricht also 0,0357 Grm. Manganoxydul.

d. Die in a. bei der Zersetzung des Fossils unauflöslich gebliebene Substanz, die sich schon in der vorläufig angestellten Untersuchung als Titanäure charakterisirt hatte, wurde noch feucht mit Hydrothion-Ammonium übergossen und damit einen Tag lang stehen gelassen. Sie wurde dadurch sogleich lauchgrün, wiewohl nur in einem solchen Grade, daß die Menge des, diese Farbe verursachenden, Eisens nur höchst gering seyn konnte. Die hierauf davon abfiltrirte hepatische Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand an der Luft gegläht. Es blieben 0,008 Grm. eines schmutzig gelblichen Pulvers zurück, woraus sich vor dem Löthrohr mit Soda leicht kleine Kugeln von Zinn reduciren ließen.

Die so behandelte Titanäure, getrocknet und gegläht, wog 0,812 Grm. Es war in der That reine Titanäure, höchstens durch eine Spur von Eisen verunreinigt. So lange sie heiß war, erschien sie schön citrongelb, und zwar vollkommen so gelb, wie eine daneben gelegte Probe aus Rutil bereiteter, ganz reiner

itanfäure. Beim Erkalten wurde sie wieder weiß, it einem sehr unbedeutenden Stich ins Bräunliche. 1 Phosphorsalz löste sie sich in Menge zu einer klarn Perle auf, die im Reductionsfeuer die bekannte itanfarbe gab, und mit Soda schmolz sie zu einer lben, undurchsichtigen Kugel, die vor dem Erstar n noch einmal aufglühte. — Indessen konnte diese itanfäure noch Tantal säure und Zirconerde enthal 1. Ich schmolz daher eine Portion davon mit saum schwefelsauren Kali, und darin löste sie sich so llkommen auf, daß man in der glühend fließenden, aren Masse nichts Fremdes schwimmen sah, zum weise, daß die Titanfäure keine Kieselsäure ent elt. Die Masse blieb, wie ich diese sonst noch nicht i ähnlicher Behandlung der Titanfäure bemerkt ha , beim Erkalten vollkommen klar und durchsichtig, e Glas. In Wasser gebracht, wurden die Stücke gleich milchweiß, und in dem Masse, als sich das lz auflöste, schied sich ein weißes Pulver ab, das sgewaschen und abfiltrirt wurde. Aus der abfiltrir 1 Flüssigkeit fiel Ammoniak wenige weiße Flocken, e, gesammelt, sich völlig wie Titanfäure verhielten. is weiße Pulver wurde mit concentrirter Salzsäure ergossen und damit gelinde digerirt. Es löste sich rin vollkommen auf, zumal als noch etwas Wasser gesetzt wurde. Hieraus geht hervor, daß die Ti säure nicht mit Tantal säure vermischt war, denn se ist in Salzsäure unauflöslich.

Diese salzsaure Auflösung gab mit Galläpfeltink einen voluminösen orangerothern, gerade wie frisch älter Sulphur auratum aussehenden, Niederschlag, durchaus nicht von dem zu unterscheiden war,

welchen eine Titan-Auflösung gab, die mit ganz reiner, aus Rutil dargestellter Titansäure bereitet war — Mit Cyaneisenkalium gab jene Auflösung einen starken, flockigen, wie Eisenoxydhydrat aussehenden Niederschlag.*).

Für sich gekocht, trübte sich diese salzsaure Auflösung stark. Der abfiltrirte Niederschlag verhielt sich vollkommen wie Titansäure**). Die davon abgelauene und durch Kochen sich nicht mehr trübende Flüssigkeit wurde kochendheiß mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali versetzt, wodurch sogleich ein starker, flockiger Niederschlag entstand, den ich für Zirkonerde hielt. Er wurde abfiltrirt, ausgewaschen und noch mals mit kausischer Kalilauge digerirt. Er veränderte dadurch sogleich sein Ansehen und löste sich bald vollkommen im Kali auf. Die Auflösung mit Salzsäure vermischt, ließ sogleich wieder Alles fallen und der Niederschlag löste sich in der überschüssig zugesetzten Salzsäure nicht wieder auf. Er wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, und gegläht. So lang er heiß war, erschien er lebhaft citrongelb und verhielt sich auch sonst wie die reinste Titansäure. — Ferner ließ ich obige salzsaure Titan-Auflösung tropfenweise in kausisches Kali-fallen. Der anfangs entstehende Niederschlag löste sich jedesmal beim Umschüt-

*) Nach Berzelius wird aus der vermischten Auflösung von Zirkonerde und Titansäure durch Cyaneisenkalium Nichts gefällt.

**) Nach Berzelius trübt sich die vermischte Auflösung von Zirkonerde und Titansäure durch Kochen wenig oder gar nicht.

teln wieder vollkommen auf, so daß eine, an Titan-
säure ziemlich reiche, alkalische Auflösung erhalten
wurde, aus der verdünnte Schwefelsäure wieder alle
Titanäure niederschlug.

Aus diesen verschiedenen Versuchen, obgleich sie
die Abwesenheit der Zirconerde nicht entscheidend
beweisen (denn wie Berzelius gezeigt hat, kennt
man noch keine Methode zur quantitativen Trennung
beider Substanzen), scheint doch mit ziemlicher Ge-
wifsheit hervorzugehen, daß die untersuchte Titan-
säure keine Zirconerde enthält. Besonders scheint
dies die Auflöslichkeit dieser Titanäure in kaus-
tischem Kali zu bekräftigen, denn, so viel mir bekannt
ist, löst sich Zirconerde darin nicht auf, und es ist
nicht wahrscheinlich, daß sich titanäure Zirconerde
darin unzerlegt auflösen werde.

e. Der in b. durch Ammoniak bewirkte Nieder-
schlag wurde mit kausischem Kali übergossen und di-
gerirt. Die filtrirte Flüssigkeit gab, mit Salzsäure
übersättigt und mit Ammoniak vermischt, keinen Nie-
derschlag. In dem Mineral ist also keine Thonerde
enthalten.

Der ausgewaschene Niederschlag wurde hierauf
mit einer concentrirten Auflösung von kohlen-
saurem Ammoniak macerirt. Er wurde dadurch noch dunk-
ler braun und es entstand eine schön gelbe Auflösung,
die vom Unaufgelösten abfiltrirt wurde. Schon als sie
durch das Waschwasser verdünnt wurde, fing sie an
sich zu trüben, und als sie zur Verjagung des kohlen-
sauren Ammoniaks erwärmt wurde, setzte sie gelb-
lich weisse Flocken ab. Sie wurden abfiltrirt, gewa-

schien und getrocknet (wobei dieser Niederschlag immer dunkler wurde) und geglüht. Er wog 0,04 Grm. und hatte eine graubraune Farbe. Vor dem Löthrohr konnte ich damit nur die Reaction von Cerium und von Zinn deutlich hervorbringen.

Die davon abfiltrirte gelbe, ammoniakalische Flüssigkeit wurde nun bis zur Trockne abgedampft, worauf schön gelbes Uranoxyd zurückblieb. Geglüht gab es 0,067 dunkelgrünes Oxydul. Dasselbe löste sich leicht mit gelber Farbe in Salpetersäure auf. Durch Ammoniak wurde diese Auflösung schön gelb und durch Cyaneisenkalium rein blutroth gefällt.

f. Der übrige, braun gefärbte, Niederschlag von *b.*, welcher sich nicht im kohlenfauren Ammoniak auflöste, wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen. Er löste sich darin auf, bis auf 0,001 Grm. einer dunkelbraunen Substanz, die sich wie reines Manganoxyd verhielt. Die salzsaure Auflösung wurde mit Ammoniak neutralisirt und hierauf eine KrySTALLKruste von reinem schwefelfauren Kali hineingestellt. Schon nach einer Stunde bildete sich ein weißer, pulveriger Niederschlag. Nach 24 Stunden wurde er abfiltrirt und mit einer gesättigten Auflösung von schwefelfaurem Kali ausgewaschen. Hierauf wurde er mit etwas Kalilauge digerirt. Es schied sich ein schmutzig weißer Niederschlag aus, der auf dem Filter immer dunkler wurde. Nach dem Trocknen und Glühen gab er 0,048 zimmtbraunes Ceroyd. Es löste sich in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen mit Entwicklung von Chlor auf, hinterließ aber dabei etwas einer weißen Substanz, die Zirconerde zu seyn schien.

g. Die vom Cerium - Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak vermischt, wodurch 0,028 Grm. Eisenoxyd erhalten wurden, das noch auf Mangan reagirte. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit war noch eine Spur von Mangan enthalten.

Nach dieser Analyse ergibt sich nun folgende Zusammenfetzung für den Pyrochlor:

	In Procent.	
Titanfäure .	0,812	62,75
Kalkerde .	0,166	12,85
Uranoxydul .	0,067	5,18
Ceroxyd (unrein)	0,088	6,80
Manganoxydul	0,036	2,75
Eisenoxyd .	0,028	2,16
Zinnoxyd .	0,008	0,61
Wasser .	0,054	4,20
Fluvsfäure		
Talkerde, Spur		
	1,259	97,30

Ich wage es nicht, aus diesem Resultate eine Formel für die Zusammenfetzung des Pyrochlors abzuleiten. Die Quantität der Fluvsfäure, die nicht bestimmt wurde, ist ohne Zweifel so groß, daß der eigentliche Verlust wohl schwerlich mehr als 1 Procent betragen kann, und da die Sättigungscapacität dieser Säure so groß ist, so können 2 Procent derselben, die z. B. ungefähr 7 Procent Kalkerde aufnehmen würden, allerdings in Betracht kommen. Ferner ist es sehr möglich, daß, obgleich die abgefchiedene Ti-

tanfsäure keine Zirconerde zu enthalten schien, doch die aus dem kohlenfauren Ammoniak in e. niedergefallene Substanz, außer Ceroxyd und Zinnoxyd, noch Zirconerde enthalten habe. Ich hatte die kleine Quantität des Niederschlags verbraucht, als ich kaum die beiden ersteren darin aufgefunden hatte und die letztere erst darin, aber aus guten Gründen, zu vermuthen anfang; — aber immer wird diese Analyse hinreichen, um die Eigenthümlichkeit dieses Minerals zu beweisen.
