

# Ueber die Zusammensetzung der Tantalsäure

von

Professor Dr. A. Kenngott.

Die Entdeckung des Tapiolit durch A. E. Nordenskiöld (Poggend. Annal. CXXII, 606) veranlasst mich, meine Ansicht über die Zusammensetzung der Tantalsäure auszusprechen, in Betreff deren ich schon früher die Analysen des Tantalit berechnet hatte und zu der Ansicht gelangt war, dass die Tantalsäure nach der Formel  $\ddot{\text{T}}\text{a}$  zusammengesetzt sei. Andere Arbeiten hinderten mich, die Berechnungen weiter auszudehnen, doch halte ich jetzt es für zweckmässig, diese Ansicht auszusprechen. Der Tapiolit krystallisirt nämlich quadratisch, isomorph mit Rutil, indem die Grundgestalt  $P$  den Endkantenwinkel =  $123^{\circ} 1'$  und den Seitenkantenwinkel =  $84^{\circ} 52'$  hat und da die Zusammensetzung desselben nach Arppe's und Nordenskiöld's Analyse wesentlich dieselbe ist, wie die des Tantalit, H. Rose (Poggend. Ann. XCIX., 65) sich aber dafür ausgesprochen hatte, die Zusammensetzung durch die Formel  $\text{F}\ddot{\text{T}}\text{a}^2$  auszudrücken, unter der Voraussetzung, dass diejenigen Vorkommnisse, welche dieser als der ursprünglichen angenommenen Zusammensetzung nicht entsprechen, mehr oder weniger zersetzt wären, wogegen sich Nordenskiöld wegen der nahen Uebereinstimmung der Analysen mit Entschiedenheit aussprach, sich dagegen für die Formel

$\text{Fe}^2 \text{Tä}^5$  erklärte, so fand er keine Uebereinstimmung in Betreff der Zusammensetzung des Tapiolit und des Isomorphismus mit Rutil. Ich war bei meinen Betrachtungen von der Ansicht ausgegangen, dass wenn eine Substanz, wie die Titansäure  $\text{Ti O}_2$  verschieden krystallisirt, wie sie sich als Brookit, Anatas und Rutil zeigt, der Grund darin liegen möge, dass die Zusammensetzung nicht durch dieselbe Formel auszudrücken sei, sondern dass bei gleichen procentischen Mengen von Titan und Sauerstoff in den genannten Mineralen das Krystallmolekül bei verschiedener Krystallisation verschieden in der Zahl der Atome sei. Bei der Titansäure  $\text{Ti O}_2$  kommen auf ein Atom Titan 2 Atome Sauerstoff, doch könne man im Krystallmolekül auch 2 Atome Titan und 4 Atome Sauerstoff oder 3 Atome Titan und 6 Atome Sauerstoff annehmen. Hiernach würde z. B. bei der Annahme von 2 Atomen Titan und 4 Atomen Sauerstoff  $\left. \begin{matrix} \text{Ti} \\ \text{Ti} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$  die Isomorphie des Anatas mit Scheelit  $\text{Ca W}$ , Wulfenit  $\text{Pb Mo}$  und Stolzit  $\text{Pb W}$  ihre Erklärung finden, indem diese Species in den Krystallmolekülen  $\left. \begin{matrix} \text{Ca} \\ \text{W} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ ,  $\left. \begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Mo} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$  und  $\left. \begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{W} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$  dem Anatas entsprechen, wenn das Krystallmolekül desselben durch  $\left. \begin{matrix} \text{Ti} \\ \text{Ti} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$  ausgedrückt wird. Wenn man nun für Rutil das Krystallmolekül aus 3 Atomen Titan und 6 Atomen Sauerstoff bestehend annimmt  $\left. \begin{matrix} \text{Ti} \\ \text{Ti} \\ \text{Ti} \end{matrix} \right\} \text{O}_6$  und die Tantalensäure  $\text{Tä}$  schreibt, so stimmt damit die Zusammensetzung des Tapiolit  $\text{Fe Tã}$  und der Isomor-

phismus, indem das Krystallmolekül dieselben Verhältnisse zwischen den Atomen der Metalle und des

Sauerstoffs ergibt, 3 auf 6, sein Krystallmolekül  $\left. \begin{array}{l} \text{Ta} \\ \text{Ta} \\ \text{Fe} \end{array} \right\} \text{O}_6$

dem des Rutil entspricht. Hierdurch ist auch die Anwesenheit der isomorphen Zinnsäure kein Hinderniss, welche hier in geringer Menge, bei den Tantaliten gleichfalls, so wie auch Zirkonsäure vorkommt.

Aus den Untersuchungen von H. Rose über die Tantalsäure hat sich nicht ergeben, wie sie formulirt werden müsse, mit Sicherheit aber, dass die Tantalsäure genannte Verbindung 81,14 Procente Metall und 18,86 Sauerstoff enthält. Wenn man nun annimmt, dass die

Tantalsäure nach der Formel  $\overset{\text{Ta}}{\text{Ta}}$  zusammengesetzt ist, dann würde das Aequivalent des Tantal = 86 sein, genauer = 86,05. Bei der Zahl 86 würde die Tantalsäure 81,13 Proc. Metall und 18,87 Sauerstoff enthalten, das Aequivalent der Tantalsäure 212,0 sein.

Ist unter dieser Annahme der Isomorphismus des Tapiolit mit Rutil erklärlich, so zeigt die weiter folgende Berechnung der Tantalitanalysen, dass der Tantalit auch der Formel  $\overset{\text{Ta}}{\text{Fe Ta}}$  entspricht, nur würde, wenn überhaupt der Dimorphismus durch eine verschiedene Zahl der Atome in den Krystallmolekülen hervorgeht, das Krystallmolekül des Tantalit und des Tapiolit verschieden zu formuliren sein, z. B. mit 6 Atomen Metall und 12 Atomen Sauerstoff, welchem Verhältniss dann immer noch die nebenbei anwesende Zinn- und Zirkonsäure entspricht.

Bei der Berechnung der Analysen kommt es dann wesentlich darauf an, dass sich auf 3 Atome Metall

6 Atome Sauerstoff ergeben, selbst wenn unter Umständen das Verhältniss von Fe und Ta nicht immer 1 : 2 wäre, weil ja auch im ganzen Krystall einzelne Krystallmoleküle vorkommend gedacht werden können, welche noch mehr Eisen das Tantal ersetzend, enthalten könnten oder umgekehrt, doch stimmen im Allgemeinen die Analysen mit dem allgemeinen Verhältnisse 1 Fe auf 2 Ta.

Nach den Analysen enthält der Tapiolit 1. und 2. nach Arppe, 3. nach Nordenskiöld.

1.	2.	3.	
83,66	82,71	83,06	Tantalsäure
15,54	15,99	15,78	Eisenoxydul
0,80	0,83	1,07	Zinnsäure (mit Spuren von W)
<u>100,00</u>	<u>99,53</u>	<u>99,91</u>	

Die Berechnung giebt

	3,95	3,90	3,92 Ta
	4,32	4,44	4,38 Fe
oder	7,20	7,80	7,84 Ta
	<u>4,32</u>	<u>4,44</u>	<u>4,38 Fe</u>
	12,22	12,24	12,22 R
und	19,75	19,50	19,60 O
	<u>4,32</u>	<u>4,44</u>	<u>4,38</u>
	24,07	23,94	23,98 O

und für 3 Aequiv. Metall

5,91	5,87	5,88 Aequiv. O
------	------	----------------

wofür man ohne Bedenken 3R und 6O schreiben kann.

Was den Tantalit betrifft, so ergeben die Analysen, welche C. Rammelsberg in seinem Handbuche der Mineralchemie S. 390 und 391 zusammengestellt hat, auch dieses Verhältniss zwischen R und O für Tantal- säure, Eisen- und Manganoxydul, wie die beifolgende Berechnung zeigt:

Tantalit v. Chanteloube bei Limoges in Frankreich.

1) Nach Damour.

82,98	Tantalsäure	3,91	Ta	7,82	Ta	19,55	O	
14,62	Eisenoxydul	4,06	Fe	4,06	Fe	4,06		
	Spur Manganoxydul							R O
1,21	Zinnsäure							3 : 5,96
0,42	Kieselsäure							
<u>99,23</u>				<u>11,88</u>	R	<u>23,61</u>	O	

2) Nach Jenzsch.

83,55	Tantalsäure	3,94	Ta	7,88	Ta	19,70	O	
14,48	Eisenoxydul	4,02	Fe	4,02	Fe	4,02		
	Spur Manganoxydul							R O
1,02	Zinnsäure							3 : 5,97
1,54	Zirkonsäure							
<u>100,59</u>				<u>11,90</u>	R	<u>23,72</u>	O	

3) Nach Jenzsch.

78,98	Tantalsäure	3,73	Ta	7,46	Ta	18,65	O	
13,62	Eisenoxydul	3,78	Fe	3,78	Fe	3,78		
	Spur Manganoxydul							R O
2,36	Zinnsäure							3 : 6,02
5,72	Zirkonsäure							
<u>100,68</u>				<u>11,20</u>	R	<u>22,43</u>	O	

4) Nach Chandler.

79,89	Tantalsäure	3,77	Ta	7,54	Ta	18,05	O	
14,14	Eisenoxydul	3,93	Fe	3,93	Fe	3,93		
1,82	Manganoxydul	0,51	Mn	0,51	Mn	0,51		R O
1,51	Zinnsäure							3 : 5,81
1,32	Zirkonsäure							
<u>98,67</u>				<u>11,98</u>	R	<u>23,29</u>	O	

Tantalit v. Torroby, Kirchsp. Tammela in Finnland.

5) Nach N. Nordenskiöld.

83,49	Tantalsäure	3,94	Ta	7,88	Ta	19,70	O	
13,75	Eisenoxydul	3,82	Fe	3,82	Fe	3,82		R O
1,12	Manganoxydul	0,31	Mn	0,31	Mn	0,31		3 : 5,95
	Spur Zinnsäure							
<u>98,36</u>				<u>12,01</u>	R	<u>23,83</u>	O	

6) Nach Jacobson.

84,15	Tantalsäure	3,97 Ta	7,94 Ta	19,85 O	
14,68	Eisenoxydul	4,08 Fe	4,08 Fe	4,08	
0,90	Manganoxydul	0,25 Mn	0,25 Mn	0,25	R O
0,32	Zinnsäure				3 : 5,91
0,07	Kalkerde				
1,81	unreines Cu				
<u>101,93</u>			<u>12,27 R</u>	<u>24,18 O</u>	

7) Nach Brooks.

84,70	Tantalsäure	4,00 Ta	8,00 Ta	20,00 O	
14,29	Eisenoxydul	3,97 Fe	3,97 Fe	3,97	
1,78	Manganoxydul	0,50 Mn	0,50 Mn	0,50	R O
0,50	Zinnsäure				3 : 5,89
0,01	Kupferoxyd				
<u>101,81</u>			<u>12,47 R</u>	<u>24,47 O</u>	

8) Nach Weber.

83,90	Tantalsäure	3,96 Ta	7,92 Ta	19,80 O	
13,81	Eisenoxydul	3,84 Fe	3,84 Fe	3,84	
0,74	Manganoxydul	0,21 Mn	0,21 Mn	0,21	R O
0,66	Zinnsäure				3 : 5,98
0,11	Kupferoxyd				
<u>99,22</u>			<u>11,97 R</u>	<u>23,85 O</u>	

Tantalit von Skogböle, Kirchspiel Kimito in Finnland.

9) Nach Klaproth.

88	Tantalsäure	4,17 Ta	8,34 Ta	20,85 O	
10	Eisenoxydul	2,78 Fe	2,78 Fe	2,78	R O
2	Manganoxydul	0,56 Mn	0,56 Mn	0,56	3 : 6,21
<u>100</u>			<u>11,68 R</u>	<u>24,19 O</u>	

10) Nach Berzelius.

83,2	Tantalsäure	3,92 Ta	7,84 Ta	19,60 O	
7,2	Eisenoxydul	2,00 Fe	2,00 Fe	2,00	R O
7,4	Manganoxydul	2,08 Mn	2,08 Mn	2,08	3 : 5,96
0,6	Zinnsäure				
<u>98,4</u>			<u>11,92 R</u>	<u>23,68 O</u>	

38 Kenngott, über die Zusammensetzung der Tantalsäure.

11) Nach Berzelius.

85,85	Tantalsäure	4,05 $\ddot{\text{F}}\text{a}$	8,10 Ta	20,25 O	
12,94	Eisenoxydul	3,59 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	3,59 Fe	3,59	
1,60	Manganoxydul	0,45 Mn	0,45 Mn	0,45	R O
0,80	Zinnsäure				3 : 6,00
0,56	Kalkerde				
0,72	Kieselsäure				
<u>102,47</u>			<u>12,14 R</u>	<u>24,29 O</u>	

12) Nach A. Nordenskiöld.

84,44	Tantalsäure	3,98 $\ddot{\text{F}}\text{a}$	7,96 Ta	19,90 O	
13,41	Eisenoxydul	3,72 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	3,72 Fe	3,72	
0,96	Manganoxydul	0,27 Mn	0,27 Mn	0,27	
1,26	Zinnsäure				R O
0,15	Kalkerde				3 : 6,00
0,14	Kupferoxyd				
<u>100,36</u>			<u>11,95 R</u>	<u>23,89 O</u>	

13) Nach Wornum.

77,83	Tantalsäure	3,67 $\ddot{\text{F}}\text{a}$	7,34 Ta	18,35 O	
8,47	Eisenoxydul	2,35 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	2,35 Fe	2,35	
4,88	Manganoxydul	1,37 Mn	1,37 Mn	1,37	
6,81	Zinnsäure				R O
0,50	Kalkerde				3 : 5,99
0,24	Kupferoxyd				
<u>98,73</u>			<u>11,06 R</u>	<u>22,07 O</u>	

14) Nach Weber.

75,71	Tantalsäure	3,57 $\ddot{\text{F}}\text{a}$	7,14 Ta	17,85 O	
9,80	Eisenoxydul	2,72 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	2,72 Fe	2,72	R O
4,32	Manganoxydul	1,22 Mn	1,22 Mn	1,22	3 : 5,90
9,67	Zinnsäure				
<u>99,50</u>			<u>11,08 R</u>	<u>21,79 O</u>	

15) Nach Weber.

76,81	Tantalsäure	3,62 $\ddot{\text{F}}\text{a}$	7,24 Ta	18,10 O	
9,49	Eisenoxydul	2,63 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	2,63 Fe	2,63	
4,27	Manganoxydul	1,20 Mn	1,20 Mn	1,20	
9,14	Zinnsäure				R O
0,41	Kalkerde				3 : 5,94
0,07	Kupferoxyd				
<u>100,19</u>			<u>11,07 R</u>	<u>21,93 O</u>	

Tantalit von Björtboda in Finnland.

16) Nach A. Nordenskiöld.

83,79	Tantalsäure	3,95 $\ddot{\text{T}}\text{a}$	7,90 Ta	19,75 O	
13,42	Eisenoxydul	3,73 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	3,73 Fe	3,73	R O
1,63	Manganoxydul	0,46 $\text{Mn}$	0,46 Mn	0,46	3 : 5,94
1,78	Zinnsäure				
<u>100,62</u>			<u>12,09 R</u>	<u>23,94 O</u>	

Tantalit von Fahlun in Schweden (von Broddbo).

17) Nach Berzelius.

68,22	Tantalsäure	3,22 $\ddot{\text{T}}\text{a}$	6,44 Ta	16,10 O	
9,58	Eisenoxyd	2,39 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	2,39 Fe	2,39	
7,15	Manganoxyd	1,81 $\text{Mn}$	1,81 Mn	1,81	
8,26	Zinnsäure				R O
6,19	Wolframsäure	0,53 $\ddot{\text{W}}$			3 : 5,72
1,19	Kalkerde	0,43 $\text{Ca}$			3 : 5,75
<u>100,59</u>			<u>10,64 R</u>	<u>20,30 O</u>	
			10,54	20,20	

18) Nach Berzelius.

66,34	Tantalsäure	3,13 $\ddot{\text{T}}\text{a}$	6,26 Ta	15,65 O	
11,07	Eisenoxyd	2,77 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	2,77 Fe	2,77	
6,60	Manganoxyd	1,77 $\text{Mn}$	1,77 Mn	1,77	
8,40	Zinnsäure				R O
6,12	Wolframsäure	0,53 $\ddot{\text{W}}$			3 : 5,61
1,50	Kalkerde	0,54 $\text{Ca}$			
<u>100,03</u>			<u>10,80 R</u>	<u>20,19 O</u>	

Tantalit von Fahlun in Schweden (von Finbo).

19) Nach Berzelius.

66,99	Tantalsäure	3,16 $\ddot{\text{T}}\text{a}$	6,32 Ta	15,80 O	
7,67	Eisenoxyd	1,92 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	1,92 Fe	1,92	
7,98	Manganoxyd	2,02 $\text{Mn}$	2,02 Mn	2,02	
16,75	Zinnsäure				R O
2,40	Kalkerde	0,86 $\text{Ca}$			3 : 5,77
<u>101,79</u>			<u>10,26 R</u>	<u>19,74 O</u>	

## Tantalit von Skogböle.

20) Nach Hermann.

84,09	Tantalsäure	3,97	Ta	7,94	Ta	19,85	O		
10,08	Eisenoxyd	}	3,44	Fe	3,44	Fe	3,44		
3,33	Eisenoxydul								
1,32	Manganoxydul	0,37	Mn	0,37	Mn	0,37		R	O
0,70	Zinnsäure							3	: 6,04
99,70				11,75	R	23,66	O		

Nach dem Verhältniss R : O geordnet ergeben auf 3 R

6,21	6,04	6,02	6,00	6,00	5,99	5,98	5,97	5,96	5,96
9.	20.	3.	11.	12.	13.	8.	2.	1.	10.
5,95	5,94	5,94	5,91	5,90	5,89	5,81	5,77	5,72	5,61
5.	15.	16.	6.	14.	7.	4.	19.	17.	18.

Von diesen ist die Analyse No. 9 von Klaproth als sehr unsicher auszulassen, bei No. 20 ist zu bemerken, dass Hermann nicht Tantalsäure allein gefunden haben wollte, sondern dass die 84,09 Procent bildende Säure aus 73,07 Tantalsäure und 11,02 Unterniobsäure bestand, also hiernach No. 20 hätte wegfallen können, während die drei Analysen 17, 18 und 19 von Berzelius sofort zeigen, dass die analysirten Proben eigenthümliche waren, welche einerseits durch ihren Gehalt an Wolframsäure (17 und 18), andererseits durch die erhebliche Menge von Kalkerde (19) auffallen. Bei 17 und 18 könnte man wolframsaure Kalkerde, bei 17 noch mit etwas Eisenoxydul in Abzug bringen, wonach bei 17 die Zahl 5,72 auf 5,75 steigt; bei 19 aber bleibt die Anwesenheit der Kalkerde ihrer Verbindung nach unerklärt, wenn man nicht vermuthen wollte, dass überhaupt diese Tantalite von Fahlun bei erneuerter Untersuchung etwas veränderte Resultate ergeben würden.

Die übrigen Analysen-ergeben aber eine so genügende Uebereinstimmung, dass man wohl kaum an dem Verhältniss von 3 Aequ. Metall und 6 Aequ. Sauerstoff zweifeln kann; berechnet man ausserdem das Verhältniss von Fe, Mn :  $\ddot{\text{Ta}}$ , so erhält man auf 1 Fe, Mn in

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	$\ddot{\text{Ta}}$
0,96	0,98	0,99	0,85	0,95	0,92	0,89	0,98	1,24	0,96	
11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	$\ddot{\text{Ta}}$
1,00	1,00	0,99	0,91	0,94	0,94	0,77	0,69	0,80	1,04	

so dass man auch hieraus mit Ausserachtlassen der Analysen 9, 17, 18 und 19 die Formel Fe  $\ddot{\text{Ta}}$  entnehmen kann, weil die Verhältnisse der Tantalsäure die Zahlen 0,85—1,04 ergeben, darunter 14 die Zahlen 0,91—1,04.

Vergleicht man damit frühere Berechnungen, so ergeben dieselben so ansehnliche Differenzen, dass man, wogegen sich aber Nordenskiöld mit Bestimmtheit aussprach, sie nicht anders als durch beginnende Zersetzung erklären zu können glaubte, während bei meiner Berechnung der Tantalit wesentlich Fe  $\ddot{\text{Ta}}$  ist, die Zinn- und Zirkonsäure als isomorpher Theil in wechselnden Mengen dazu tritt, in der Weise, wie ich es oben angedeutet habe.

Auf eine weitere Auseinandersetzung, wie man die Krystallmoleküle der verschiedenen Modificationen der Titansäure, des Tapiolit, Tantalit, des Kassiterit und anderer aus Atomen zusammengesetzt ansehen müsse, welche auf das Verhältniss R O<sub>2</sub> oder Multipla desselben zurückzuführen sind, wollte ich vor der Hand nicht eingehen, hoffe aber diesen Gegenstand

noch umfassender später besprechen zu können, um zu zeigen, wie der Isomorphismus und Dimorphismus von der Constitution der Krystallmoleküle abhängig ist, welche wohl von der chemischen Formel abhängig, aber nicht mit derselben identisch ist.

## Bemerkungen über den Pittizit

von

Professor Dr. A. Kenngott.

Durch Zufall wurde ich veranlasst, die beiden unter C. Rammelsberg's Anleitung angestellten Analysen des Pittizit vom Stieglitzstollen im Radhausberge bei Gastein zu berechnen, wie ich sie in meiner Uebersicht 1844—49, 71 fand:

1.	2.	
54,66	58,00	Eisenoxyd
24,67	28,45	Arseniksäure
5,20	4,36	Schwefelsäure
15,47	12,59	Wasser.

Ich berechnete hieraus in

1)	6,83 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	2,145 $\ddot{\text{A}}\text{s}$	1,30 $\ddot{\text{S}}$	17,19 $\text{H}$
2)	7,25 »	2,474 »	1,09 »	13,99 »

berechnete sie auf gleichen Arseniksäuregehalt und fand in:

1)	6,37 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	2 $\ddot{\text{A}}\text{s}$	1,21 $\ddot{\text{S}}$	16,03 $\text{H}$
2)	5,86 »	2 »	0,88 »	11,31 »

Da nun der Gehalt an Eisenoxyd mit dem an Schwefelsäure zunimmt, so verglich ich auf verschiedene Weise die relativen Mengen und fand zu meiner Ueberraschung, dass der Gehalt an Eisenoxyd, Arseniksäure und Schwefelsäure in beiden Analysen insofern merkwürdig übereinstimmte, dass, wenn man auf 4  $\ddot{\text{A}}\text{s}$  9  $\ddot{\text{F}}\text{e}$  rechnet oder auf 2  $\ddot{\text{A}}\text{s}$  4,50  $\ddot{\text{F}}\text{e}$  die Analysen geben

1)	4,50 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	2 $\ddot{\text{A}}\text{s}$	1,87 $\ddot{\text{F}}\text{e}$	1,21 $\ddot{\text{S}}$	16,03 H
2)	4,50 »	2 »	1,36 »	0,88 »	11,31 »

Die Mengen von  $\ddot{\text{F}}\text{e}$  und  $\ddot{\text{S}}$ , welche nebeneinander stehen, erwiesen sich nun als vollständig in gleichem Verhältniss 1,55  $\ddot{\text{F}}\text{e}$  : 1  $\ddot{\text{S}}$

$$1,36 : 0,88 = 1,87 : 1,21$$

$$1,36 \times 1,21 = 0,88 \times 1,87 = 1,6456$$

dass ich unfehlbar glauben musste, wie es auch sehr natürlich wäre, dass eine bestimmte arseniksaure Verbindung von Eisenoxyd und Wasser mit einer bestimmten schwefelsauren Verbindung von Eisenoxyd und Wasser gemengt oder verunreinigt vorläge. Für einen solchen Fall musste auch der Wassergehalt in einem den beiden Verbindungen entsprechenden Verhältnisse stehen und doch schlug jeder Versuch ein solches zu finden, fehl. Ich glaubte nun, dass vielleicht ein Druckfehler in meiner Uebersicht sei und verglich nun die beiden Analysen mit den Angaben in C. Rammelsberg's Handbuch der Mineralchemie S. 384 und fand sie vollständig übereinstimmend. Doch nun fand ich, weil daselbst die Summe der Procente in beiden Analysen auf 100 angegeben war, zufällig die gefundenen Procente addirend, dass die Summe der zweiten Analyse

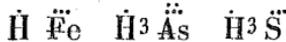
	58,00	Eisenoxyd
	28,45	Arseniksäure
	4,36	Schwefelsäure
	12,59	Wasser
	<u>103,40</u>	

gar nicht 100 ergiebt, wie daselbst angegeben ist, sondern 103,40, was natürlich ein mir unerklärlicher Fehler ist, wenn man bedenkt, in welchem haarscharfen Verhältniss die getrennten Verbindungen stehen. Eine der beiden Analysen muss also entschieden falsch sein, denn wenn wirklich bei beiden Proben die Mengen von Eisenoxyd, Arseniksäure und Schwefelsäure so vortrefflich stimmen, dass dem absolut gleichen Eisenarseniat ein absolut gleiches Eisensulfat in etwas verschiedener Menge beigemengt ist, so ist der Wassergehalt in der zweiten Analyse falsch bestimmt worden, vorausgesetzt, dass er in 1 richtig ist.

Wenn man in 1. annimmt, dass

auf 6,83	$\ddot{\text{F}}\text{e}$	6,83	$\text{H}$
auf 2,145	$\ddot{\text{A}}\text{s}$	6,435	»
auf 1,30	$\ddot{\text{S}}$	3,90	»
		<u>17,165</u>	

kommen, um die einzelnen Glieder



zu bilden, was mit dem gefundenen Wassergehalt genau stimmt, so würde diese Vertheilung auf die Analyse 2 übertragen

auf 58,00	Eisenoxyd	6,525	Wasser
auf 28,45	Arseniksäure	6,679	»
auf 4,36	Schwefelsäure	2,943	»
		<u>16,147</u>	»

geben, die Totalsumme 106,96 sein. Berechnet man nun auf 100, so ergibt sich für die corrigirte zweite Analyse:

54,22	Eisenoxyd
26,60	Arseniksäure
4,08	Schwefelsäure
15,10	Wasser
100,00	

Daraus berechnen sich

6,78	Fe	2,313	As	1,02	S	16,78	H		
oder 5,86	Fe	2	As	0,88	S	14,51	H		
oder 4,50	Fe	2	As	1,36	Fe	0,88	S	14,51	H

Der Pittizit von Gastein würde somit der Hauptsache nach ein wasserhaltiges Eisenoxydarseniat darstellen, dessen Formel



wäre und welches in Procenten ausgedrückt

52,59	Eisenoxyd
33,60	Arseniksäure
13,81	Wasser

enthalten würde. Dieser Substanz ist ein wasserhaltiges Eisenoxyd-sulfat beigemengt, dessen Formel



wäre und welches in Procenten ausgedrückt

61,22	Eisenoxyd
20,41	Schwefelsäure
18,37	Wasser

enthalten würde. In der ersten Probe mit 5,20 Procent Schwefelsäuregehalt würden 25,4 Procent, in der zweiten mit 4,08 Proc. Schwefelsäuregehalt 20 Proc. des Sulfates dem Arseniat beigemengt gewesen sein.

Vergleicht man mit diesem Pittizit andere, so zeigt sich ein ähnliches Verhältniss, d. h. sie erscheinen als Gemenge wasserhaltiger Eisenoxydarseniate und Sulfate, doch von anderer Zusammensetzung.

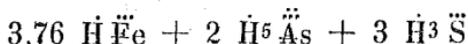
So analysirte C. Rammelsberg (dessen Handb. d. Mineralch. 384) einen von der Grube Stamm Asser bei Schwarzenberg in Sachsen, welcher ergab:

34,85	Eisenoxyd
26,70	Arseniksäure
13,91	Schwefelsäure
24,54	Wasser
100,00	

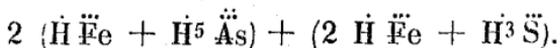
Die Berechnung führt zu

	4,356	Fe	2,322	As	3,477	S	27,267	H
oder zu	3,76	»	2,00	»	3,0	»	23,53	»

Dieser enthält einen höhern Wassergehalt und man könnte denselben so vertheilen



was 22,76 H ergibt, also etwas zu wenig, die Vertheilung des Eisenoxyd würde willkürlich sein, doch wenn man mit Rammelsberg 4 Fe nähme, so bestände dieser Pittizit aus



Von dem Pittizit endlich von der Grube Christbescheerung bei Freiberg haben wir 2 Analysen, welche Arsenik- und Schwefelsäure ergeben haben 1) von Laugier und 2) von Stromeyer, nämlich:

1.	2.
35	33,09 Eisenoxyd
20	26,06 Arseniksäure
14	10,04 Schwefelsäure
30	29,25 Wasser
	0,64 Manganoxyd
<hr/>	<hr/>
99	99,08

Die Berechnung giebt, das Manganoxyd bei 2 zum Eisenoxyd gerechnet, in

1)	4,25 Fe	1,74 As	3,50 S	33,33 H
2)	4,22 »	2,266 »	2,51 »	32,50 »

oder auf gleichen Arseniksäuregehalt berechnet:

1)	4,9 Fe	2 As	4,0 S	38,3 H
2)	3,725 »	2 »	2,215 »	28,68 »

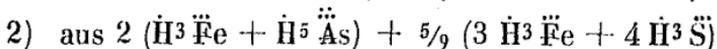
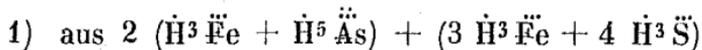
Hier ist zunächst der Wassergehalt noch höher und man könnte ihn vertheilen, wie folgt:

1)	4,9 H <sup>3</sup> Fe	2 H <sup>5</sup> As	4 H <sup>3</sup> S
2)	3,725 »	2 »	2,215

was in 1) 36,7 H anstatt 38,3, in 2) 27,8 anstatt 28,68 H ergibt, was man wohl übersehen könnte, zumal wenn man kleinere Zahlen wählte. An sich scheinen nun diese beiden Analysen wenig zu stimmen, sieht man aber auf den Pittizit von Gastein zurück, so zeigt sich bei den zwei Proben von demselben Fundorte ein analoges Verhältniss, indem bei Zerlegung des Eisenoxydgehaltes auf zwei Glieder sich ergibt:

1)	2 Fe	2 As	2,9 Fe	4 S
2)	2 »	2 »	1,725 »	2,215

in 1) kommen dann auf 2,9 Fe 4 S und in 2) auf 3,1 Fe 4 S, was man wohl als gleich ansehen könnte 3 Fe auf 4 S. Hiernach bestände:



und die Berechnung gäbe für

1.	2.
35,7	34,01 Eisenoxyd
20,5	26,76 Arseniksäure
14,2	10,32 Schwefelsäure
29,6	28,91 Wasser
100,0	100,00

## Beitrag zur Physiologie des Elektrotonus

von

**Dr. Adolf Fick.**

In einer 1864 erschienenen Abhandlung über elektrische Nervenreizung habe ich im 3. Abschnitt folgende Erscheinung behandelt. Wenn man durch eine Strecke eines motorischen Nerven einen aufsteigenden elektrischen Strom während einer gewissen sehr kurzen Zeit gehen lässt, so bekommt man bei sehr geringer und bei sehr grosser Stromstärke eine Zuckung, bei einer gewissen mittleren Stromstärke aber keine. Ich habe ferner nachgewiesen, dass jener Werth der Stromstärke, für welchen keine oder eine schwächere Zuckung zu Stande kommt, um so grösser ist, je kürzere Zeit man den Strom wirken lässt. Hierin glaubte ich die Erklärung dafür zu finden,