LIX.

Fortsetzung der Beiträge zur analytischen Chemie. Untersuchung des Alaunsteines, des Löwigites und der Thonerdehydrate.

Von

Alexander Mitscherlich.

1.

Methode der Trennung der Schwefelsäure, der Thonerde, der Kalkerde, der Magnesia, des Kalis und des Natrons.

Die ausführliche Beschreibung einer Analyse wird die Methode der Trennung dieser Substanzen am deutlichsten machen, und da ich gerade mit der Untersuchung des Alaunsteines beschäftigt war, so will ich die Zerlegung desselben in seine Bestandtheile weitläufig anführen.

In einer früheren Abhandlung*) habe ich das Verhalten des Alaunsteines zur Schwefelsäure und Salzsäure beschrieben, und habe erwähnt, dass der Alaunstein durch Salzsäure bei erhöhter Temperatur in einer zugeschmolzenen Glasröhre vollständig zerlegt wird. Ungefähr 1 Grm. Alaunstein wurde gut geschlämmt, das Wasser vom Schlämmen mit dem Pulver eingedampft und gewogen. Mit 10 C.C. Salzsäure, welche 25 p.C. Chlorwasserstoff enthielt, wurde der Alaunstein in ein Rohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase eingeschlossen und einer Temperatur von ungefähr 200° während zwei Stunden ausgesetzt. Was sich nicht gelöst hatte, wurde abfiltrirt; es bestand aus schwefelsaurem Baryt. Die filtrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, die Schwefelsäure heiss durch Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag (a) abfiltrirt, rein ausgewaschen, getrocknet, gewogen und wieder in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Durch Zusatz von Wasser

*) Dies. Journ. LXXXI, 108.

schied sich der schwefelsaure Baryt aus und wurde abfiltrirt. Das Filtrat (*b*) wurde eingedampft und die Schwefelsäure durch Erhitzen grossentheils entfernt. Durch Zusatz von Ammoniak entstand ein Niederschlag von Thonerde, 0,22 p.C. vom schwefelsauren Baryt; es war ferner noch 0,32 p.C. schwefelsaures Kali und 0,33 p.C. schwefelsaure Kalkerde in der Lösung (*b*) enthalten. Diese kleinen Beimengungen waren mit dem schwefelsauren Baryt niedergefallen und hatten sich nicht durch Auswaschen entfernen lassen.

Die filtrirte Flüssigkeit (*c*) von der Bestimmung der Schwefelsäure (*a*) wurde erhitzt; die Thonerde (*d*), nachdem an Salmiak ungefähr das Zwanzigfache von dem Gewicht der etwa im Alaunstein enthaltenen Magnesia hinzugesetzt war, durch Ammoniak kochend gefällt und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak nur höchst unbedeutend war. Die rein ausgewaschene Thonerde (*d*) wurde mit dem nassen Filtrum in einem Platintiegel erst schwach und dann vor dem Gasgebläse längere Zeit stark geglüht und ihr Gewicht bestimmt. In einem kleinen Kolben wurde sie nach der von mir angegebenen Methode in Schwefelsäure und Wasser*) gelöst, mit Wasser versetzt, und schwefelsaure Kalkerde (Kalkerde 0,03 p.C. vom Alaunstein), herrührend von etwas kohlenaurer Kalkerde, die mit der Thonerde durch eine geringe Verunreinigung des Ammoniaks durch Kohlensäure gefällt war, wurde mit der Kieselsäure des Filtrums abfiltrirt, geglüht, gewogen und nach Abzug der Filtrumasche als Kalkerde in Rechnung gebracht.

Durch Kali wurde die Thonerde (*d*) in der Lösung gefällt und durch einen Ueberschuss wieder gelöst. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und bestand nach gewöhnlicher Weise untersucht aus Kalkerde 0,28 p.C., Eisenoxyd 0,68 p.C. und Magnesia 0,28 p.C. vom Alaunstein.

Die filtrirte Flüssigkeit (*e*) von der Thonerde (*d*) wurde zur Trockniss abgedampft, der Salmiak durch Erhitzen vertrieben, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und bei

*) Dies. Journ. LXXXI, 108 ff.

überschüssig hinzugesetztem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; der gebildete kohlensaure Baryt (*f*) wurde abfiltrirt, rein ausgewaschen, durch Salzsäure zersetzt, durch Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt und dieser abfiltrirt. In dem Filtrat (*g*) war enthalten 0,39 p.C. Thonerde, 0,16 p.C. Magnesia und 0,11 p.C. Kalkerde. Die Kalkerde wurde gefällt durch oxalsaures Ammoniak und als schwefelsaure Kalkerde bestimmt.

Das Filtrat vom kohlensauren Baryt (*f*) wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt; es entstand kein Niederschlag, es war also alle Kalkerde mit dem kohlensauren Baryt gefällt worden.

Die abfiltrirte Lösung (*h*) wurde eingedampft, schwach geglüht und unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Zur concentrirten Auflösung wurde nach der Schaffgotsch'schen Methode eine Lösung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak hinzugesetzt und einen Tag lang stehen gelassen; die gebildete kohlensaure Ammoniakmagnesia wurde abfiltrirt, mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen, geglüht, gewogen und als Magnesia bestimmt. Eine geringe Menge Baryt, die sich durch Auswaschen des kohlensauren Baryts im Filtrat (*h*) befand und mit der Magnesia gefällt war, wurde durch Schwefelsäure von dieser getrennt.

Das Filtrat (*i*) von der kohlensauren Ammoniakmagnesia wurde eingedampft, schwach geglüht und gewogen. Das Chlorkalium wurde als Kaliumplatinchlorid durch Platinchlorid aus einer ganz concentrirten Lösung gefällt und wenig ausgewaschen, das Filtrat zur Trockniss eingedampft, in sehr wenig Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt. Das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid wurde auf ein sehr kleines Filtrum gebracht, abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Beide Mengen Kaliumplatinchlorid wurden so sorgfältig als möglich vom Filtrum getrennt, längere Zeit auf dem Wasserbade getrocknet, gewogen und daraus das Kali berechnet. Die Filter wurden verbrannt und aus dem Rückstand, welcher aus Chlorkalium und Platin bestand, gleichfalls das darin enthaltene Chlorkalium bestimmt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, bis zur Zerstörung des Natriumplatinchlorids geglüht und mit Wasser gekocht; das Platin wurde abfiltrirt und rein ausgewaschen, das Filtrat eingedampft, schwach geglüht und gewogen. Bei den letzten Analysen wurde das Natriumplatinchlorid mit etwas Schwefelsäure versetzt, zur Trockniss eingedampft und der Rückstand geglüht. Das schwefelsaure Natron wurde mit Wasser ausgezogen, eingedampft, bis zum Schmelzen erhitzt, gewogen und daraus das Natron bestimmt.

Obgleich die Methode, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum zu fällen, allgemein angewendet wird, so hat man doch gewöhnlich nicht berücksichtigt, dass mit dem schwefelsauren Baryt stets geringe Mengen fremdartiger Substanzen niedergeschlagen werden, sei es durch Adhäsion wie salpetersaures Natron*), sei es, da der schwefelsaure Baryt bei heisser Fällung stets krystallinisch niederfällt, in den Krystallen eingeschlossen; ich habe daher stets den schwefelsauren Baryt wieder gelöst und untersucht, und auch stets Beimengungen gefunden. Bei der Untersuchung der Reinheit des schwefelsauren Baryts hat man als Zersetzungsmittel kohlen-saures Natron angewendet; für kleine Beimengungen ist die Methode der Auflösung in Schwefelsäure vorzuziehen, weil einerseits die Thonerde in geringen Mengen in der concentrirten Schwefelsäure löslich ist, andererseits die Operation viel schneller und bequemer von statten geht, und der Zusatz einer fixen Basis dadurch vermieden wird. Bei Anwendung des kohlen-sauren Natrons sind die geringen Beimengungen von Kali nicht nachzuweisen. — Die Trennung der Thonerde von der Magnesia durch Ammoniak gelingt um so besser, je grösser der Ueberschuss von Salmiak in der Flüssigkeit ist; ich habe gefunden, dass man wenigstens das Zwanzigfache anwenden muss, um die Trennung einigermaassen vollständig zu bewerkstelligen; eine vollkommene Trennungsmethode ist bis jetzt nicht bekannt. Ich habe alle

*) Siehe: Ueber das Benzin von E. Mitscherlich, Schriften der Königl. Preuss. Acad. der Wissensch., am 6. Febr. 1834.

bisher bekannten Trennungsmethoden untersucht und habe die angeführte noch als die beste gefunden. Um sicher zu sein, ob nicht bei dem Vertreiben des Salmiaks Verluste durch Verflüchtigung des Chlorkaliums oder Chlornatriums mit den Salmiakdämpfen herbeigeführt werden, wurde 1,464 Grm. schwach geglühtes Chlorkalium mit dem Zwanzigfachen an Salmiak in Wasser gelöst, eingedampft und der Salmiak bei einer Temperatur nahe der Rothgluth verflüchtigt. Das zurückbleibende Chlorkalium hatte an Gewicht nichts verloren, es hatte sich also von Chlorkalium nichts verflüchtigt. Derselbe Versuch wurde mit Chlornatrium angestellt; ein Verlust an Chlornatrium war ebenfalls nicht bemerkbar. Wurde eine nicht leuchtende Flamme über die sich verflüchtigenden Dämpfe von Salmiak gehalten, so wurde dieselbe nicht einmal durch Chlornatrium oder Chlorkalium gefärbt. Wird die Thonerde heiss durch Ammoniak gefällt und eine Zeit lang gekocht, so ist der Niederschlag dichter und fein vertheilter und lässt sich leicht auswaschen. Das überschüssige Ammoniak muss so viel als möglich entfernt werden, weil durch dasselbe stets etwas Thonerde gelöst wird, selbst nach der angeführten Methode blieb noch eine sehr geringe Menge gelöst. Ein grosser Ueberschuss von Ammoniak muss beim Zusetzen vermieden werden, weil durch langes Kochen die Thonerde leicht eine so dichte, zähe Masse beim Filtriren wird, dass man sie schwer auswaschen kann. Die Thonerde noch nass mit dem Filtrum in einem Platintiegel zu erhitzen ist vortheilhaft, einerseits weil man die Thonerde nicht zu trocknen nöthig hat, und ein Spratzen, das man bei der getrockneten Thonerde schwer vermeiden kann, und das leicht Verluste veranlasst, vollständig verhindert, andererseits weil die feuchte Thonerde durch das schnelle Trocknen in kleine Stücke zerfällt und deswegen leichter löslich wird. Sie muss vor dem Gebläse längere Zeit bei Weissgluth erhalten werden, weil die gefällte Thonerde noch nach sehr langem Erhitzen bei schwacher Rothgluth über ein halbes Procent Wasser behält. Die Auflösung der Thonerde in einem Kolben ist der Auflösung in einer Schale vorzuziehen, weil bei letz-

terer Operation durch Stossen leicht Verlust entstehen kann, und weil das hinzugesetzte Wasser in derselben zu schnell entweicht und wieder ersetzt werden muss, was die Operation sehr verlangsamt.

Die Bestimmung der Kalkerde als schwefelsaure Kalkerde ist der als kohlensauren Kalkerde vorzuziehen, weil man bei letzterer nie Gewissheit hat, ob nicht reine Kalkerde mit der kohlensauren Kalkerde gemengt bleibt; auch ist in der Regel eine kleine Menge Kohle, von der Zersetzung der Oxalsäure herrührend, der kohlensauren Kalkerde beigemengt, die beim Erhitzen mit Schwefelsäure entfernt wird.

Das Kaliumplatinchlorid wurde aus einer concentrirten Lösung ohne Zusatz von Alkohol beim ersten Male abgeschieden, weil man die filtrirte Flüssigkeit ohne Zersetzung des Platinchlorids noch einmal eindampfen kann; bei der zweiten Abscheidung kann man alsdann Alkohol hinzusetzen, der durch die Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids in demselben eine fast vollständige Ausscheidung des Salzes veranlasst. Da die Flüssigkeit hierbei nicht erhitzt wird, so findet keine Zersetzung des Platinchlorides durch Alkohol statt.

Durch Zusatz von Schwefelsäure zum Natriumplatinchlorid und durch Erhitzen mit derselben findet die Abscheidung des Platins viel leichter statt, als wenn man das Natriumplatinchlorid glüht oder Schwefelwasserstoffammoniak zur Lösung desselben hinzugesetzt. Man vermeidet zugleich jeden Verlust, der durch Verflüchtigung des Chlornatriums entstehen könnte, da das schwefelsaure Natron bei der Temperatur einer starken Rothgluth, bei welcher das Chlornatrium sich schon bedeutend verflüchtigt, noch ganz feuerbeständig ist.

Versuche, die ich über die Flüchtigkeit der Verbindungen des Kaliums, des Natriums, des Calciums und des Baryums angestellt habe, werden am Schlusse der Abhandlung angeführt werden.

Die Schwefelsäure musste bei der Analyse des Alaunsteines vor der Thonerde entfernt werden, weil Thonerde aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure und schwefel-

saurem Kali durch Ammoniak gefällt, durch Auswaschen von der Schwefelsäure und dem Kali nicht ganz befreit werden kann. Um diese Thatsache genau zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt:

20 Grm. Alaun wurden in Wasser gelöst und kochend mit Ammoniak versetzt. Die gefällte Thonerde wurde so lange heiss ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr zu erkennen war, und dann in Salzsäure gelöst. Die Schwefelsäure, die sich bei der Thonerde noch befand, wurde heiss durch Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und durch Wasser wieder gefällt wog 0,368 Grm. Diess auf Schwefelsäure berechnet giebt 0,1262 Grm. Schwefelsäure oder 5,83 p.C. von der aus dem Alaun gefällten Thonerde. Ein anderer Versuch, bei dem nur ein Gramm Alaun angewendet war, enthielt 5 p.C. Schwefelsäure in der Thonerde. Das Kali in der Thonerde wurde nachgewiesen durch längeres starkes Glühen der Thonerde und nachheriges Ausziehen derselben mit Wasser; es konnte auf diese Weise nicht dem Gewichte nach bestimmt werden, weil ein vollständiges Ausziehen nicht möglich war, da das Kali grossentheils von der Thonerde eingeschlossen wurde. Das schwefelsaure Kali wird bei Weissglühhitze durch die Thonerde so zersetzt, dass Schwefelsäure fortgeht und Thonerde sich als stärkere Säure bei der Weissglühhitze mit dem Kali zu in Wasser löslichem Thonerdekali verbindet. Aus folgendem Versuch geht diese Eigenschaft der Thonerde noch deutlicher hervor. 10 Grm. reiner Kalialaun wurde, nachdem das Wasser und ein Theil der Schwefelsäure entfernt war, während 18 Minuten einer Temperatur der Weissgluth ausgesetzt. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, bis das Waschwasser keinen Flecken mehr beim Verdampfen zurückliess. Die ausgewaschene alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde titirt; durch das Titiren mit verdünnter Salzsäure ergab sich 0,0442 Grm. nicht an Säuren gebundenes Kali. Thonerde hatte sich beim Titiren ausgeschieden; diese wurde wieder durch Zusatz von Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt und bestimmt; sie wog 0,018 Grm. Die durch Wasser ausgezogene Thon-

erdeverbindung entspricht ungefähr der Formel $\dot{K}_3\ddot{A}l$; sie würde vollständig der Formel entsprechen, wenn statt 0,018 Grm. 0,016 Grm. Thonerde gefunden wäre. Es verhält sich der schwefelsaure Baryt der Thonerde gegenüber ganz ebenso wie das schwefelsaure Kali, und es wird ebenfalls durch Wasser eine Verbindung von Thonerdebaryt aus dem geglühten Gemenge aufgelöst.

Auf andere Weise wurde das Kali noch durch Bildung von Alaunstein nachgewiesen. Befindet sich nämlich nur eine Spur von Kali, Ammoniak oder Natron in einer Auflösung von Thonerde in Schwefelsäure, — die Lösung darf aber nicht zu sauer sein, — und erhitzt man die in ein Glasrohr eingeschlossene Lösung bis 230° , so scheidet sich Alaunstein in mikroskopischen Krystallen aus, die aus Rhomboëdern bestehen, welche dem Würfel sehr ähnlich sind. In dem so gebildeten Alaunstein weist man nun mit Leichtigkeit Kali, Natron oder Ammoniak nach. Auf die Darstellung des Alaunsteines werde ich noch weitläufig zurückkommen.

Zur Prüfung der Methode der Fällung der Thonerde aus ihrer salzsauren Lösung wurde etwas Kali enthaltende gefällte Thonerde in Salzsäure gelöst, heiss mit Ammoniak gefällt und rein ausgewaschen, bis weder das Waschwasser beim Abdampfen einen Fleck hinterliess, noch in demselben durch schwefelsaures Silberoxyd Chlor zu erkennen war. Die Thonerde wurde dann in Schwefelsäure gelöst und zur Lösung schwefelsaures Silberoxyd gesetzt. Es entstand ein Niederschlag, der aus 0,0033 Grm. Chlorsilber bestand. Das Chlorsilber auf Chlor berechnet giebt 0,0008 Grm. Chlor oder 0,04 p.C. von der Thonerde, eine Beimengung, die vernachlässigt werden kann. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man zur vollständigen Trennung der Thonerde von Kali und Schwefelsäure letztere vorher entfernen muss.

Da es oft nothwendig ist, aus einer schwefelsauren Lösung Thonerde von Kali und Schwefelsäure zu trennen, so sind zu dem Ende folgende Versuche angestellt.

Thonerde von 2 Grm. Alaun wurde kalt mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und ausgewaschen, bis keine

Schwefelsäure im Waschwasser mehr zu erkennen war und kein Fleck beim Abdampfen desselben zurückgelassen wurde; in der Thonerde befand sich noch 3,3 p.C. Schwefelsäure.

Um auch die kleinste Spur einer Lösung im Filtrat nachzuweisen lässt man einen Tropfen vom Waschwasser in einen glühenden Platinlöffel oder Platintiegel fallen. Der Tropfen wird immer kleiner, bis er in einem Punkt die Verunreinigung zurücklässt.

Thonerde von 20 Grm. Kalialaun heiss mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt behielt noch 7,34 p.C. Schwefel-säure zurück. Kali wurde durch die Bildung von Alaunstein nachgewiesen. Die so gefällte Thonerde lässt sich nicht so leicht auswaschen wie die kalt gefällte und ist bei weitem schwerer in Salzsäure löslich. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser hat man noch den grossen Vortheil, die bekannten Auswaschflaschen anwenden zu können.

Eine vollständige Trennung der Thonerde vom Kali und der Schwefelsäure erreichte ich nur, wenn ich kalt die schwefelsaure Thonerde mit kohlen-saurem Ammoniak fällte, sie vollständig rein auswusch, die gefällte Thonerde in Salzsäure löste und wieder kalt mit kohlen-saurem Ammoniak fällte. In dieser Thonerde konnte ich weder Kali oder Ammoniak durch Bildung von Alaunstein, noch Schwefelsäure durch Chlorbaryum erkennen. In der Flüssigkeit von der zweiten Fällung befand sich 3,41 p.C. Schwefelsäure und 1,4 p.C. Kali, bei einem anderen Versuch nur 0,13 p.C. Kali.

Wenn ich die Thonerde heiss durch Ammoniak bei grossem Ueberschuss von Salmiak und nachher durch kohlen-saures Ammoniak fällte, oder umgekehrt die Fällungen ausführte, erreichte ich keine vollkommene Trennung.

Ob die Schwefelsäure, die nicht an Kali gebunden ist, an Ammoniak oder Thonerde gebunden war, ist nicht untersucht worden.

Es kommt die Trennung der Thonerde und des Kalis aus den schwefelsauren Verbindungen bei den kieselsauren

Salzen zur Anwendung, da man diese nach der Zerlegung durch Flusssäure in schwefelsaure Verbindungen verwandeln muss. Ich glaubte desshalb diese Untersuchungen mit Sorgfalt anstellen zu müssen.

2.

Analysen des Alaunsteines.

Die künstlichen Alaunsteine, deren Darstellung später angeführt werden wird, und der Alaunstein von Tolfa ist durch Salzsäure aufgeschlossen; der Alaunstein von Muzsai in Ungarn ist bei der Kalibestimmung durch Schwefelsäure und Wasser*), bei der Schwefelsäurebestimmung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt.

Alaunstein von Tolfa.		Alaunstein von Muzsai.	
Al	36,83	Al	28,82 31,32
S	38,63	S	27,10 —
Ca	0,70	Ca	0,00 0,39
Ba	0,29	Ba	0,13 0,00
K	8,99	K	— 8,13
Na	1,84	Si	28,10 19,24
	87,28	Nach Abzug der Kieselsäure berechnet:	
H	12,72	Al	29,53 38,77
	100,00	S	36,93 —
		Ca	0,00 0,49
		Ba	0,19 —
		K	— 10,67

Aus diesen beiden Untersuchungen ist die Zusammensetzung des Alaunsteines von Muzsai:

Al	39,15
S	36,93
Ca	0,49
Ba	0,19
K	10,67
	87,43
H	12,57
	100,00

*) S. Beiträge zur analytischen Chemie vom Verf. a. a. O.

3.

Die Wasserbestimmung des Alaunsteines.

Bei den angeführten Analysen ist das Wasser durch den Verlust, bei einem besonderen Versuche beim Alaunstein von Tolfä durch Erhitzen bestimmt worden. Es wurde bei diesem Versuche zugleich die Temperatur, bei der das Wasser fortging, beobachtet, um einen Anhaltspunkt für die rationelle Zusammensetzung des Alaunsteines zu erhalten; ob er nämlich, da 4 Atome Schwefelsäure, 3 Atome Thonerde, 1 Atom Kali und 6 Atome Wasser im Alaunstein enthalten sind, besteht aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde und 2 Atomen Thonerdehydrat ($\text{K}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{A}}\ddot{\text{I}}\ddot{\text{S}}_3 + 2\ddot{\text{A}}\ddot{\text{I}}\ddot{\text{H}}_3$) oder aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 3 Atomen basisch-schwefelsaurer Thonerde und 6 At. Wasser ($\text{K}\ddot{\text{S}} + 3\ddot{\text{A}}\ddot{\text{I}}\ddot{\text{S}} + 6\ddot{\text{H}}$), also ob entweder das Wasser im Alaunstein als Krystallisationswasser oder als Hydratwasser der Thonerde anzusehen ist.

18,7125 Grm. fein zerriebener krystallinischer Alaunstein wurden durch einen trocknen Luftstrom in einem Walzapparat von der bekannten Form bei 100° während einer Stunde getrocknet; der Verlust betrug 0,012 Grm. oder 0,065 p.C.; ein anderer Versuch nach dreistündigem Trocknen ergab nur 0,034 p.C. Verlust; es gingen ungleiche Mengen Wasser fort, die also nur hygroskopisch im Alaunstein enthalten sind. Der Apparat wurde nach dem Trocknen in ein Metallbad gestellt, dessen Temperatur durch das Thermometer im Walzapparat und bei höherer Temperatur durch erhitzten Schwefel bestimmt wurde. Vor dem Walzapparat befand sich ein Chlorcalciumrohr, hinter demselben eine gewogene Glaskugel mit einem gewogenen Chlorcalciumapparat und an diesem wieder ein Aspirator, der die Luft durch alle diese Apparate hindurchsog. Durch einen Hahn wurde der Luftstrom regulirt. Der Walzapparat wurde im Metallbade langsam erhitzt und bei derselben Temperatur so lange erhalten, bis kein Wasser mehr fortging.

Bei 350° schied sich Wasser ab, 0,031 p.C., bei Steigerung der Temperatur bis zum kochenden Schwefel nur Spuren; eine höhere Temperatur als die des kochenden Schwefels konnte im Metallbade nicht erlangt werden. Der Walzapparat wurde über freiem Feuer weiter erhitzt. Bei einer Temperatur nahe der schwachen Rothglühhitze entwickelte sich viel Wasser zugleich mit schwefliger Säure. Der Alaunstein wurde bei dieser Temperatur erhalten, bis jede Wasserentwicklung aufgehört hatte. Die Zunahme der Glaskugel und des Chlorcalciumrohres von 100° bis zur schwachen Rothgluth betrug im Ganzen 12,885 p.C. von dem angewandten Alaunstein; in der Glaskugel befand sich noch 0,210 p.C. Schwefelsäure; es sind demnach nach dieser Bestimmung 12,675 p.C. Wasser im Alaunstein von Tolfa enthalten, nach der Analyse, bei der das Wasser durch den Verlust bestimmt war, 12,72 p.C., nach der angeführten Formel berechnet 12,95 p.C.

Man kann die Wasserbestimmung zu einer vollständigen Analyse erweitern. Man erhitzt einen gewogenen Theil von diesem so erhaltenen, zersetzten Alaunstein, dessen Verlust an Wasser und Schwefelsäure man durch den Verlust des Walzapparates kennt, und dessen ursprüngliches Gewicht sich daraus sehr leicht berechnen lässt, vor dem Gebläse so stark, bis man keinen bedeutenden Verlust mehr wahrnehmen kann. Man kocht dann die so geglühte Masse mit Wasser, filtrirt sie ab und wäscht sie rein aus. Das auf dem Filtrum Zurückbleibende wird wieder vor dem Gebläse geglüht und dann gewogen; es ist fast reine Thonerde. Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft, schwach geglüht und gewogen; der Rückstand ist schwefelsaures Kali. Um die Thonerde auf ihre Reinheit zu untersuchen, schliesst man sie mit Salzsäure in ein Glasrohr ein und setzt dieses während zwei Stunden einer Temperatur von ungefähr 210° aus. Die so gelöste Thonerde wird durch Filtration von den Beimengungen des Alaunsteines, wie schwefelsaurer Baryt, Kieselsäure u. s. w. getrennt und dann durch Ammoniak gefällt. Im Filtrat von dieser gefällten Thonerde befand sich sehr wenig, 0,16 p.C. von der Thonerde, schwefelsaures Kali.

Die Methode des Auflösens der Thonerde durch Schwefelsäure und Wasser ist bei dieser Thonerde nicht anwendbar, weil sie sich in einer dem Korund ähnlichen schwerlöslichen Modification befindet; nur nach sehr langer Behandlung löst sie sich durch Schwefelsäure und Wasser.

Das schwefelsaure Kali auf seine Reinheit untersucht gab eine Spur 0,03 p.C. Thonerde und enthielt eine sehr geringe Menge von an Schwefelsäure nicht gebundenem Kali. Die Schwefelsäure wurde bei diesen Analysen durch den Verlust bestimmt.

Das Resultat von zwei solchen Analysen ist folgendes:

K 9,88, S 36,01, Al 37,41, H 12,62,
K S 19,40, S 27,06, Al 36,97, H 12,62,

während nach der Formel enthalten ist:

K S 20,98, S 28,90, Al 37,17, H 12,95.

Der Ueberschuss an Kali und die aufgelöste Thonerde beim schwefelsauren Kali rührt, wie angeführt, von der Zersetzung des schwefelsauren Kalis durch Thonerde bei hoher Temperatur her.

Ist das Wasser aus dem Alaunstein durch Erhitzen entfernt, so ist derselbe zersetzt und zwar entsprechend dem ausgetriebenen Wasser; der zersetzte Alaunstein bildet ein Gemenge von wasserfreiem Alaun ($K\ddot{S} + Al\ddot{S}_3$) und Thonerde; erstere Verbindung nimmt Wasser auf, bildet Alaun und löst von der ausgeschiedenen Thonerde einen geringen Theil auf; der Alaun enthält daher etwas basisch-schwefelsaure Thonerde, die man durch Auskrystallisiren des Alauns grossentheils von demselben trennen kann. Nach einem Versuch beträgt die so ausgeschiedene basisch-schwefelsaure Thonerde 0,52 p.C. vom Alaunstein. Der Alaun kann vollständig durch Wasser ausgewaschen werden. Es ist nicht möglich, alles Wasser aus dem Alaunstein auszutreiben, ohne dass nicht zugleich etwas Schwefelsäure fortgeht; es ist demnach nicht möglich, den Alaunstein vollständig in Alaun und Thonerde zu verwandeln.

4.

Verhalten der Thonerde zum Wasser.*a) Wasserbestimmung des gefällten Thonerdehydrates.*

Thonerdehydrat, gefällt durch Ammoniak aus der Doppelverbindung des Chlornatriums mit dem Chloraluminium wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser weder eine alkalische Reaction zeigte, noch einen Fleck beim Verdampfen zurückliess; dann wurde das Hydrat zwölf Stunden bei 60° erhalten, zerrieben und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde getrocknet.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes des Thonerdehydrates wandte ich dieselben Apparate an wie beim Alaunstein. Von 130° an entwickelte sich fortwährend Wasser; bei ungefähr 150° und 280° war eine stärkere Entwicklung bemerkbar. Wenige Grade über 280° betrug der Wasserverlust 0,220 p.C. weniger als zwei Atome Wasser ausmachen. Der Rest des Wassers ging allmählich bei höherer Temperatur fort; von schwacher bis zur stärkeren Rothgluth gingen noch 1,185 p.C. Wasser fort. Der Gesamtbetrag des Wassers war bei dieser Bestimmung nicht ganz 3 Atome. Eine andere Bestimmung, die ich anstellte, um ein genaueres Resultat zu erzielen, und die bei der aus schwefelsaurer Lösung gefällten Thonerde angewandt war, gab 35,56 p.C. Wasser; 3 Atome würden nach der Berechnung 34,46 p.C. geben.

b) Wasserbestimmung des Gibbsits und des Diaspors.

Rein ausgesuchter Gibbsit von Villarivora in Brasilien wurde fein zerstoßen und in denselben Apparaten wie bei den früheren Wasserbestimmungen erhitzt. Er verlor bei 230° eine Spur Wasser, von 288 bis 310° 2,26 p.C. mehr als zwei Atome betragen, während der Rest des Wassers allmählich bei höherer Temperatur fortging, die bis zur Weissgluth gesteigert werden musste, um alles Wasser zu entfernen. Es enthält der Gibbsit ebenfalls auf 1 Atom Thonerde 3 Atome Wasser, nach der Untersuchung 35,12 p.C., nach der Berechnung 34,46 p.C.

Der Diaspor verliert kein Wasser unter der Temperatur des kochenden Schwefels, erst bei Rothgluth entweicht das Wasser; mehr als ein halbes Procent geht noch bei der Weissgluth fort. Es enthält der Diaspor 1 Atom Wasser auf 1 Atom Thonerde, nach der Untersuchung 15,11, nach der Berechnung 14,91 p.C. Wasser.

Der Gibbsit ist löslich in Salzsäure, leicht löslich in Schwefelsäure und Wasser.

c) Darstellung mehrerer Thonerdehydrate.

Thonerde, die nicht höher als bis zur schwachen Rothgluth erhitzt ist, hat die Eigenschaft, wieder unter starker Wärmeentwicklung Wasser aufzunehmen. Der Wassergehalt des so dargestellten Thonerdehydrates war sehr verschieden, je nachdem die gefällte Thonerde oder der Gibbsit mehr oder weniger stark erhitzt war.

Thonerde, die von bis zur Temperatur des kochenden Schwefels erhitztem Gibbsit herrührte, und die auf 100 Th. 7,30 Th. Wasser enthielt, wurde gleich nach dem Erhitzen mit Wasser versetzt und 24 Stunden damit in Berührung gelassen. Bei Zusatz von wenig Wasser fand bei diesem Versuche eine Temperaturerhöhung von ungefähr 40° statt. Nachdem das Pulver lange auf dem Wasserbade getrocknet war, waren noch auf 100 Th. Thonerde 5,32 Th. Wasser hinzugekommen; es enthielt demnach diese Verbindung auf 100 Th. Thonerde 12,62 Th. Wasser.

Thonerde, die durch längeres Erhitzen bei Rothgluth aus dem Gibbsit gewonnen war, und die noch auf 100 Th. Thonerde 2,77 Th. Wasser enthielt, nahm noch 2,83 Th. Wasser auf; sie war also im Ganzen mit 5,60 Th. Wasser verbunden. Die Temperaturerhöhung war nur gering.

Gefällte Thonerde, bis zu einer Temperatur nahe der schwachen Rothgluth erhitzt, enthielt noch auf 100 Th. Thonerde 5,83 Th. Wasser, und nahm bei Zusatz von Wasser 16,65 Th. auf. Bei zwei anderen Versuchen, bei denen auf 100 Th. Thonerde 2,56 und 2,19 Th. Wasser

kamen, wurde noch aufgenommen 14,45 und 7,76 Th. Wasser. Thonerde, die der Weissgluthitze ausgesetzt ist, nimmt keine Spur Wasser auf.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass ein bestimmtes Hydrat bei der Aufnahme des Wassers nicht entsteht. Es werden die so entstandenen Verbindungen ein Gemenge der Hydrate mit Thonerde sein.

Gefällte Thonerde mit Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen, bis 305° erhitzt, zerrieben und nochmals getrocknet enthielt 17,99 p.C. Wasser. Nach einem anderen Versuch, bei dem das Thonerdehydrat nur bis 260° erhitzt war, 17,78 p.C.; nach einem dritten, bei dem das Thonerdehydrat bis 290° erhitzt war, 17,97 p.C.

Gibbsit mit Wasser eingeschlossen, bis 300° erhitzt, enthielt 16,20 p.C. Wasser.

Gefällte Thonerde bis zur Rothgluth erhitzt, mit Wasser eingeschlossen, bis 240° erhitzt, enthielt 16,15 p.C. Wasser.

Der Wassergehalt dieser Hydrate beträgt nahezu ein Atom, denn nach der Berechnung würde diess betragen 14,91 p.C. Ob der geringe Wasserüberschuss, der sich bei diesen Versuchen gezeigt hat, in der hygroskopischen Eigenschaft des Thonerdehydrates liegt, wage ich nicht zu entscheiden.

5.

Rationelle Zusammensetzung des Alaunsteines.

Aus den angeführten Untersuchungen folgt, dass der Alaunstein besteht aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, aus 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde und aus 2 At. Thonerdehydrat, $(\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Ä}\ddot{\text{S}}_3 + 2\text{Ä}\text{H}_3)$; denn man kann nicht annehmen, dass Krystallisationswasser so fest gehalten wird, dass kein Atom desselben unter der Temperatur des kochenden Schwefels fortgeht, da sonst, wenn auch das Krystallisationswasser sehr fest gehalten wird, stets ein oder mehrere Atome bei einer Temperatur unter kochendem Schwefel frei werden. Bei Annahme eines Thon-

erdehydrates im Alaunstein ist das Entweichen des Wassers bei hoher Temperatur sehr erklärlich, da der Gibbsit, wie ich angeführt habe, sein Wasser erst bei der Temperatur nahe dem kochenden Schwefel verliert. Ferner bleibt bei Annahme des Wassers als Krystallisationswasser unerklärlich, dass sich bei dem Erhitzen des Alaunsteines Thonerde und wasserfreier Alaun ausscheidet, und nicht, wie man vermuthen müsste, basisch-schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali, während bei Annahme des Thonerdehydrates die Abscheidung der Thonerde und des wasserfreien Alaunes im Verhältniss mit dem Fortgang des Wassers erfolgen muss, was wie angeführt der Fall ist.

In der Eigenschaft, dass die Verbindungen fester werden, wenn sie sich mit einem anderen Körper vereinigen, gleicht das Thonerdehydrat in dem Alaunstein allen anderen chemischen Verbindungen. Es hat das Thonerdehydrat im Alaunstein eine höhere Temperatur zu seiner Zersetzung nöthig, als das künstliche und als das in der Natur vorkommende Thonerdehydrat (Gibbsit). Keine Spur Wasser wird ausgeschieden, wenn man den Alaunstein mit Wasser einschliesst und bis 300° erhitzt, während der Gibbsit und die gefällte Thonerde bei demselben Verfahren 2 Atome ihres Wassers verlieren. Der Alaunstein ist in Salzsäure unlöslich, während die Thonerdehydrate sich darin lösen.

Aus den angeführten Gründen folgt also, dass der Alaunstein aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde und 2 At. Thonerdehydrat ($\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Al}\ddot{\text{S}}_3 + 2\ddot{\text{Al}}\text{H}_3$) und nicht wie bisher angenommen aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 3 Atomen basisch-schwefelsaurer Thonerde und 6 Atomen Krystallwasser besteht ($\text{K}\ddot{\text{S}} + 3\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}} + 6\text{H}$).

6.

Darstellung des künstlichen Alaunsteines.

Schliesst man 3 Grm. schwefelsaure Thonerde und 1 Grm. Kalialaun mit 10 C.C. Wasser in ein Glasrohr ein

und erhitzt es bis 230° , so entsteht eine Verbindung, die unter dem Mikroskop untersucht aus Rhomboëdern mit Kantenwinkeln von $91\frac{1}{2}$ und $88\frac{1}{2}^{\circ}$ besteht. Diese Verbindung ist nach der Analyse, die nach der früher angegebenen Methode ausgeführt ist, und nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften der in der Natur vorkommende Alaunstein.

Die Krystalle bilden sich um so besser aus, je mehr schwefelsaure Thonerde und je weniger schwefelsaures Kali in der Lösung enthalten ist. Wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, scheidet sich kein Alaunstein aus. Die am besten ausgebildeten Krystalle erhält man, wenn man nicht ganz rein ausgewaschene, durch Kali aus Kalialaun gefällte Thonerde in Schwefelsäure auflöst, mit vielem Wasser versetzt, in ein Rohr von Kaliglas einschliesst und sie während mehrerer Stunden bei 230° erhält. Es scheiden sich die Krystalle langsam aus, indem das Kali, das auf die Alaunsteinbildung verwandt ist, durch die Zersetzung des Glases immer wieder hinzukommt. Bei 210° findet keine oder eine unmerkliche Zersetzung des Glases statt, während bei 230° schon das Glas langsam zersetzt wird.

Um einen vollständig reinen Kalithonerdealaunstein darzustellen, und um Versuche über die Darstellung von Alaunsteinen zu machen, die statt Kali andere Basen enthalten, musste ich mir vollkommen reine Thonerde verschaffen. Die reine Thonerde, erhalten durch die erwähnte doppelte Fällung durch kohlen-saures Ammoniak, konnte nicht angewendet werden, weil die Versuche darüber später angestellt wurden; Thonerde, erhalten durch Fällungsmittel, behielt auch nach dem Auswaschen während mehrerer Tage stets noch Spuren von Fällungsmittel; Thonerde, erhalten durch Glühen von Ammoniakalaun und Auswaschen während mehrerer Tage enthielt noch 2,21 p.C. durch die Bildung von Alaunstein nachgewiesenes Kali.

Aluminit aus Halle ($\text{ÄlS} + 9\text{H}$) in Schwefelsäure gelöst, mit Wasser eingeschlossen und erhitzt, bildete nur wenig Ammoniakalaunstein. Er wurde desshalb in Salz-

säure gelöst, das Unlösliche durch Filtriren entfernt, die Lösung eingedampft und einer starken Weissgluth vor dem Gebläse ausgesetzt. Die so erhaltene reine Thonerde wurde in Schwefelsäure und Wasser gelöst, die überschüssige Schwefelsäure durch Fällen der schwefelsauren Thonerde durch Alkohol entfernt, der Alkohol durch Eindampfen verflüchtigt und die so dargestellte in Wasser gelöste, schwefelsaure Thonerde zu folgenden Versuchen angewendet.

Schwefelsaures Natron und schwefelsaures Ammoniak, jedes für sich, mit Wasser und einem grossen Ueberschuss von schwefelsaurer Thonerde in ein Glasrohr eingeschlossen und bis 190° erhitzt gab Ammoniak- und Natron-Thonerde-Alaunstein. Die Krystalle, unter dem Mikroskop untersucht, waren dieselben wie die des Kali-Thonerde-Alaunsteines. Mit schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurer Kalkerde wurden vielfache Versuche zur Bildung von Alaunstein angestellt, die aber alle resultatlos blieben.

Da Thonerde und Eisenoxyd grosse Aehnlichkeit haben, und dieselbe Form in ihren Verbindungen zeigen, so wurde schwefelsaures Eisenoxyd im Ueberschuss mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak eingeschlossen; es entstanden unter denselben Umständen noch besser ausgebildete Krystalle von derselben Form wie die der Thonerde-Alaunsteine.

Der Kali-Eisenoxyd-Alaunstein wurde auf ähnliche Weise wie die Thonerde-Alaunsteine analysirt, und nach denselben Atomenverhältnissen zusammengesetzt gefunden, wie der Kali-Thonerde-Alaunstein. Er verhält sich etwas anders zur Salzsäure und zum Wasser. Bei der Temperatur der Kochhitze löst er sich in Salzsäure auf und wird von 230° an vom Wasser zersetzt, indem Eisenoxyd sich ausscheidet und schwefelsaures Kali mit der Schwefelsäure in der Lösung bleibt. Bei einem Versuche bei dem nahe 1 Grm. Kali-Eisenoxyd-Alaunstein mit 20 C.C. Wasser bis 270° erhitzt war, blieb 27,5 p.C. unzersetzt. Das Unzer-

setzte wurde bestimmt, indem der Rückstand des Alaunsteines rein ausgewaschen, getrocknet, weiss geglüht und dann wieder rein ausgewaschen wurde. Aus der Menge des schwefelsauren Kalis, das beim zweiten Auswaschen erhalten wurde, wurde der dazu gehörige Alaunstein berechnet. Das Eisenoxyd war vollständig rein und hatte sich dendritenartig aus den Krystallen des Alaunsteines ausgeschieden; bei manchen war die Form der angewandten Alaunsteinkrystalle noch erhalten, die von Eisenoxyd angefüllt waren (Pseudomorphosen des Alaunsteines). Das Eisenoxyd hatte ein krystallinisches Aussehen, der Kleinheit der Krystalle wegen liess sich jedoch selbst bei starker Vergrösserung nichts genauer erkennen. Bei auffallendem Lichte sah es roth, bei durchgehendem blau aus.

7.

Löwigit.

In der Tolfa und in Ungarn kommt neben dem Alaunstein auch noch ein anderes Mineral vor, das auch in der Steinkohle bei Tabrze in Oberschlesien gefunden wird; dieses Mineral hat eine dem Alaunstein sehr ähnliche Zusammensetzung und besteht ebenso wie der Alaunstein aus 1 Atom Kali, 4 Atomen Schwefelsäure und 3 Atomen Thonerde, enthält aber statt 6 Atome 9 Atome Wasser. Das physikalische und chemische Verhalten dieses Minerals ist, wie ich gleich anführen werde, ganz verschieden von dem des Alaunsteines; ich würde desshalb vorschlagen, dieses Mineral nach Löwig*), welcher zuerst seine Zusammensetzung sicher ermittelt hat, Löwigit zu nennen.

Die Löwigite habe ich auf dieselbe Weise aufgeschlossen und analysirt, wie die Alaunsteine.

*) S. Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. Bd. 8, p. 247.

Löwigit von Tabrze		Löwigit von Tolfa.		Löwigit nach der Formel berechnet.
nach Löwig.	nach meiner Analyse.			
K 10,10	9,30	7,17	9,63	10,66
	Na 0,39			
Al 33,37	34,95	26,29	36,01	34,84
	Fe 0,68			
S 34,84	34,81	27,63	37,86	36,18
H 18,32	17,88	12,04	16,50	18,32
Kieselsäure	Mg 0,55	3,21		
u. organ.	Ba 0,44	—		
Subst. 3,37	Ca 0,28	0,07		
	Si 0,26	—		
	Organ. Subst. 0,47	Kiesels. Verb. 23,59		
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Wassergehalt der Löwigite wurde nicht durch besondere Versuche bestimmt. Magnesia, Kalkerde und Baryt sind Beimengungen, während Natron und Eisenoxyd zu dem Löwigit gehören, weil erstere nach den später angeführten Versuchen keine künstlichen Löwigite bilden, was bei letzteren der Fall ist. Die Aufschlussmethode durch Salzsäure ist durch die vollständige Trennung des Löwigites von den beigemengten kieselsauren Verbindungen von Bedeutung, weil ohne diese Aufschlussmethode die Zusammensetzung des Löwigites bei starken Beimengungen sich nicht hätte so genau bestimmen lassen. Der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure und Thonerde im Löwigit von Tolfa wird durch eine kleine Beimengung von basisch-schwefelsaurer Thonerde herrühren.

Während der Alaunstein stets krystallinisch vorkommt, habe ich den Löwigit weder künstlich krystallinisch darstellen können, noch in der Natur krystallisirt gefunden. Der natürliche ist eine feste amorphe Masse, der künstliche ein schweres Pulver; er ist etwas löslich in Salzsäure, während der Alaunstein in dieser vollständig unlöslich ist, löst sich ferner in Salzsäure und Wasser, und im

Glasrohr mit Salzsäure eingeschlossen viel leichter wie der Alaunstein.

Der Löwigit verliert eine halbe Stunde bei der Temperatur des kochenden Schwefels erhalten 2,18 p.C. Wasser, was fast genau einem Atom entspricht. Der Rückstand mit Wasser ausgezogen gab 0,49 p.C. schwefelsaures Kali und eine Spur Thonerde; wenig über kochendem Schwefel erhitzt verliert er 5,67 p.C. Wasser und Schwefelsäure; beim Auswaschen wurde erhalten 3,53 p.C. schwefelsaures Kali und 0,1 p.C. Thonerde. Vom Rückstand wurde beim Kochen mit Salzsäure ein Theil aufgelöst. Darin befand sich:

Š	4,84 p.C.
Äl	11,86 „
K	0,80 „

Der Rückstand war etwas stärker erhitzt als beim ersten Male und wieder mit Wasser ausgezogen; er verlor 25,54 p.C. Wasser und Schwefelsäure. Das Ausgewaschene enthielt in Procenten vom Rückstand berechnet:

Š	9,25 p.C.
K	7,88 „
Äl	1,67 „

Das Ungelöste mit Salzsäure gekocht löste sich nicht vollständig. Der Rest betrug gegläht:

4,25 p.C.

In der Auflösung war enthalten:

Š	19,81 p.C.
Äl	33,19 „
K	2,37 „

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Löwigit bei viel niedrigerer Temperatur sein Wasser und auch seine Schwefelsäure verliert als der Alaunstein; dass ferner der Löwigit durch das Erhitzen im Verhältniss mit dem Fortgang des Wassers zerstört wird, aber nicht entsprechend mit dem Verluste wie der Alaunstein, da Schwefelsäure mit dem Wasser fortgeht. Untersucht man das durch Erhitzen Zersetzte vom Löwigit, so entspricht dieses

bei beiden Versuchen der Zusammensetzung desselben. Während der Alaunstein durch Erhitzen zerfällt in Alaun, der durch Wasser ausgezogen werden kann, und in Thonerde, so zerfällt der Löwigit in schwefelsaures Kali, das durch Wasser ausgezogen werden kann, und in basisch-schwefelsaure Thonerde. Aus diesen Gründen kann der Löwigit nicht eine Verbindung von wasserfreiem Alaun mit Thonerdehydrat wie der Alaunstein sein, sondern muss als eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit basisch-schwefelsaurer Thonerde und chemisch gebundenem Wasser mit der Formel $\text{K}\ddot{\text{S}} + 3\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}} + 9\text{H}$ angesehen werden.

8.

Darstellung des Löwigites.

Schliesst man schwefelsaures Kali mit Aluminit und Wasser, oder Alaun mit Wasser, oder schwefelsaures Kali im Ueberschuss mit schwefelsaurer Thonerde in ein Glasrohr ein und erhitzt dasselbe bis 200° , so erhält man ein unkrystallinisches Pulver, das dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung hat, wie der in der Natur vorkommende Löwigit. Ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure ist bei der Bildung desselben nicht nachtheilig. Der durch Erhitzen von Alaun dargestellte Löwigit ist analysirt. Ohne Zweifel werden Löwigite sich darstellen lassen, die den verschiedenen Alaunsteinen entsprechen; ich habe von diesen nur noch den Ammoniak-Thonerde-Löwigit und ausserdem noch einen Kali-Chromoxyd-Löwigit dargestellt, bei der Darstellung des letzteren aus Chromoxyd-Alaun musste zu dem Alaun noch etwas Kali hinzugesetzt werden. Versuche mit anderen Basen als mit Kali, Natron oder Ammoniak Löwigite darzustellen, blieben resultatlos.

Um die procentische Gewinnung des Löwigites aus dem Alaun, und um die zur Bildung desselben nöthige Temperatur zu ermitteln wurden 5 Grm. Kali-Alaun mit 20 C.C. Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen. In einer halben Stunde von 170 — 230° erhitzt gaben sie 1,4105 Grm. Löwigit; bei 170° fing die Bildung desselben an. Ein Theil

des Löwigites ist durch die Schwefelsäure in Lösung erhalten, denn es hätten sich, wenn alle Thonerde zur Bildung des Löwigites verwandt wäre, 1,553 Grm. Löwigit oder 31,60 p.C. vom Alaun ausscheiden-müssen, während sich nur 28,21 p.C. ausgeschieden haben; 3,39 p.C. Löwigit sind also durch die Schwefelsäure, die bei der Bildung desselben sich ausschied, in Lösung erhalten.

Selensaure wie chromsaure Alaunsteine und Löwigite habe ich nicht versucht darzustellen; bei ersterer Säure ist die Bildung derselben sehr wahrscheinlich, da sie Alaune bildet, bei letzterer, da man keine chromsauren Alaune kennt, nicht zu erwarten.

9.

Folgerungen aus diesen Beobachtungen auf die Bildung des Alaunsteines und des Löwigites in der Natur.

In den Abhandlungen über den Alaunstein ist derselbe bald Alunit, bald Aluminit, bald Alumit, bald Alaunfels, bald Alaunstein benannt worden. Ich habe in dieser Abhandlung die krystallinische Verbindung, die in der Tolfa fast rein vorkommt, und die analog zusammengesetzten Verbindungen, die aus $\dot{K}(\dot{Na}, \dot{NH}_3, \dot{H})\ddot{S} + \ddot{Al}(\ddot{Fe})\ddot{S}_3$ $2\ddot{Al}(\ddot{Fe})\dot{H}_3$ bestehen, mit dem Namen Alaunstein bezeichnet, mit dem Namen Löwigit die amorphe Verbindung, wie sie fast rein im Steinkohlengebirge bei Tabrze in Oberschlesien und gemengt in der Tolfa und in Ungarn vorkommt, und die analog zusammengesetzten Verbindungen, die aus $\dot{K}(\dot{Na}, \dot{NH}_3, \dot{H})\ddot{S} + 3\ddot{Al}(\ddot{Fe}, \ddot{Cr})\ddot{S} + 9\dot{H}$ bestehen, und mit dem Namen Alaunfels das Gemenge von Alaunstein und Löwigit mit anderen Gebirgsarten.

Zur Bildung des Alaunsteines und des Löwigites sind, wie aus den vorausgeschickten Untersuchungen hervorgeht, drei Momente nöthig; erstens Vorhandensein von Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali, ferner eine Temperatur von 180° und ein Druck von ungefähr 9 Atmosphären, wo diese Umstände zusammentreffen, wird sich wie künstlich so auch in der Natur

Alaunstein bilden, wenn schwefelsaures Kali im Ueber-
schuss vorhanden ist; und umgekehrt aus dem Vorhan-
densein dieser Salze kann man sich auf die geologischen
Verhältnisse Schlüsse erlauben, z. B. auf die Temperatur.

Auf einem jetzt verlassenem Alaunwerke, etwa eine
Stunde westlich vom Lago di Solfore nahe beim Monte
Rotondo wurde Alaun aus einem schiefrigen Gestein
(Macigno) gewonnen. Von diesem Schiefer, der mit dem
Namen Alaunstein bezeichnet wurde, standen mir einige
Stücke zu Gebote. Mit Wasser konnte ich daraus schwe-
felsaures Kali und schwefelsaure Thonerde vollständig
ausziehen, derselbe war also nicht Alaunstein.

Man findet ferner häufig schwefelsaure Thonerde,
schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kali in den
Solfataren, z. B. als Alotrichin (Scacchi), als Alugène
(Beudant), als Voltai (Scacchi), als Coquimbite (Rose)
als Alaune*) u. s. w.

Diese Salze bilden sich auf zweierlei verschiedene
Weise, indem entweder das aus den Solfataren ausströ-
mende Schwefelwasserstoffgas warm oder kalt ist, oder
indem schweflige Säure einwirkt, die durch Verbrennen
von Schwefel entstanden sein kann. Ist das Schwefel-
wasserstoffgas heiss und mengt sich mit Luft, so bildet
sich schweflige Säure, die sich weiter zu Schwefelsäure
oxydirt, und Wasser. Die Schwefelsäure zersetzt das sie
umgebende Gestein und verbindet sich mit dem Kali, der
Thonerde und dem Eisenoxyd desselben. Ist das Schwe-
felwasserstoffgas kalt, so verbindet sich der Schwefel des-
selben mit dem Eisen der Gesteine zur höchsten Schwe-
felverbindung. Das Schwefeleisen wird durch die Luft zu
schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure oxydirt und
die freie Schwefelsäure und die des Eisenoxydes verbinden
sich mit der Thonerde und dem Kali des Gesteines. Das
Wasser wäscht die schwefelsauren Salze aus dem Gestein
und führt sie in tieferliegende Punkte z. B. in ein Spalten-

*) S. Scacchi: Ueber die Substanzen, die sich in den Fumarolen
der Phlegreischen Felder bilden. Zeitschrift der deutschen geol.
Gesellsch. Bd. IV, p. 162 u. f.

system. Hat dieses keinen Ausfluss, so wird das Wasser bis zu einer beträchtlichen Höhe steigen, erreicht es eine Höhe von **300 Fuss**, so kocht es in den Spalten, die dem Druck dieser Wassersäule ausgesetzt sind, nicht mehr bei **180°**. Kommt zu diesen Umständen noch eine Temperatur von **180°** hinzu, so bildet sich Alaunstein, wenn schwefelsaure Thonerde und Löwigit, wenn schwefelsaures Kali überschüssig ist. Dieselbe Bildung findet statt, wenn die schwefelsauren Salze in Spalten oder Höhlungen hineingesickert sind, oder sich im Gestein mit Wasser befinden, wenn eine hohe Temperatur hinzukommt. Ueber den Druck und die Temperatur der Wasserdämpfe in einer gewissen Tiefe geben die Untersuchungen von Duval, dem Besitzer des Lago di Solfore, die er mit Bohrlöchern an diesem See angestellt hat, einige Anhaltspunkte. Er hat achtzehn Bohrlöcher angelegt, aus denen Wasserdämpfe herausströmen, die er zum Abdampfen des borsäurehaltigen Wassers des Lago di Solfore benutzt. Die Leitungsröhren des Dampfes bleiben trocken und bei Verstopfung derselben entsteht eine Explosion. Wenn man beim Bohren der Bohrlöcher bis zum Dampf kam, was bei **100 bis 200 Fuss** Tiefe der Fall war, so wurden Steine durch den ausströmenden Dampf so hoch geworfen, dass sie dem Auge entschwanden. Es ist an diesem See also die nöthige Temperatur und der nöthige Druck zur Bildung des Alaunsteines und des Löwigites vorhanden. Würde durch Spalten Wasser von den etwa eine Stunde entfernten Alaungruben mit aufgelöster schwefelsaurer Thonerde und mit aufgelöstem schwefelsauren Kali kommen, so würde sich hier Alaunstein oder Löwigit bilden. Da der Alaunstein, wie der Löwigit bisher, so viel mir bekannt ist, nur in vulkanischen Gegenden gefunden ist, so ist das Entstehen der hohen Temperatur bei der Bildung derselben erklärt, z. B. durch eine Trachyteruption. Der Löwigit im Steinkohlengebirge in Oberschlesien macht davon eine Ausnahme. Die dortigen geologischen Verhältnisse sind mir zu fremd, als dass ich über seine Entstehung etwas sagen könnte. Durch den Brand eines nahe liegenden Flötzes würde hier die Temperatur leicht zu erklären sein.

Gewöhnlich kommt der Alaunstein und der Löwigit im Trachyt oder in den Trachytconglomeraten vor; so finden wir diese Salze in der Tolfa, in Bereghszaz und Muszai in Ungarn, am Gleichenberge in Steiermark, auf Milo und auf Aegina. In der Tolfa sind die geologischen Verhältnisse am Besten aufgedeckt. Der reine Alaunstein findet sich dort in Gängen, die unten breit (bis 6 Fuss) sind und nach oben sich fein verzweigen, z. B. in der Cava Gregoriana und in Höhlungen, und der Löwigit sehr vermengt mit anderen Gesteinen im Alaunfels. Der Alaunstein kommt in den Gängen fasrig vor; die Richtung dieser Fasern ist perpendicular gegen die Wandungen des Gesteines auf ähnliche Weise wie dieses bei Gypsgängen der Fall ist.

Alaunsteingänge der Cava Gregoriana nach einer Zeichnung
von Ponzi.

a Alaunstein. *c* Trachyt.

Die Bildung des Alaunsteines in den Gängen und Höhlungen ist analog der Bildung desselben in der Glasröhre, die längere Zeit bei 230° erhalten wurde; während künstlich das Glas das vom Alaunstein verbrauchte Kali ersetzte, so ersetzt es in der Natur das angrenzende Gestein. Nach den Angaben von Ponzi ist der Trachyt,

der die Wandungen der Gänge bildet, ganz zersetzt*). Dringen aber die Lösungen in das Gestein, so wird bei der grossen Berührung des Gesteines mit den Salzen die Schwefelsäure durch ihre überwiegende Verwandtschaft zum Kali dieses im Ueberschuss auflösen, und es wird sich Löwigit bilden.

Alaunstein oder Löwigit ohne Einschliessen und Erhitzen darzustellen ist bei den verschiedenartigsten Versuchen, die deswegen angestellt wurden, immer fruchtlos geblieben; eine hohe Temperatur ist also unbedingt bei der Bildung desselben nothwendig. Das von Vauquelin und Riffault**) dargestellte Salz, das dieselbe Zusammensetzung wie der Löwigit haben soll, hat ganz andere Eigenschaften; es löst sich z. B. sehr leicht in Salzsäure, kann also desshalb hier nicht in Betracht kommen.

10.

Gewinnung des Alauns im Grossen und Literatur desselben.

In niederen Schachtöfen, die sehr ähnlich den Kalk- oder Gypsöfen sind, oder in Haufen wird der mehr oder weniger reine Alaunstein bei einer Temperatur der schwachen Rothgluth ungefähr während einer Stunde erhalten, wobei der desoxydirende Theil der Flamme den Alaunstein nicht treffen darf, weil sich sonst Schwefelcalcium bildet. Bei dieser Temperatur entweichen schwefligsaure Dämpfe mit dem Wasser; wo diese sich stark entwickeln, ist die Operation beendet, und die an den Oefen oder Haufen angebrachten Zuglöcher werden an diesen Stellen verschlossen. Die erhitzten Steine werden in grosse Behälter (ausgemauerte Cisternen) gebracht, wo sie bis 3 Monate lang unter freiem Himmel liegen. Arbeiter halten sie während dieser Zeit stets feucht. Wenn sie sich in eine weiche Masse umgeändert haben, werden sie durch

*) Ponzi, *Atti del Acad. Pont. d. nuo. lincei Sess VII. del 13 Giugno 1858.* pag. 2.

**) *Ann. de Chim. et de Phys. t. 16. p. 355 u. f.*

Wasser von 50° ausgezogen, und aus dieser Lösung wird dann der Alaun gewonnen. Da dieser Alaun stets etwas basisch-schwefelsaure Thonerde enthält, und diese das Krystallisiren des Alaunes in Kuben bewirkt, so kommt der Alaun von Tolfa häufig in dieser Form vor. Er ist als römischer oder cubischer Alaun im Handel bekannt, und wegen seiner Reinheit sehr gesucht.

Die Literatur des Alaunsteines, so weit sie mir bekannt geworden ist, ist folgende:

Andrae, Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt. 6. Jahrg. 2. Viertelj. Vorkommen des Alaunfelses am Gleichenberge in Steiermark.

Berthier, *Ann. de Min. Sér. IV. t. II. p. 459* u. f. Ueber den Alaunstein von Ungarn. Beschreibung der mineralogischen und chemischen Eigenschaften. Analyse. Zusammensetzung.

Beudant, *voyage minéralogique t. II. p. 284* u. f. Alaungewinnung. Beschreibung der Lagerstätte und der geologischen Verhältnisse. Vergleich der geologischen Verhältnisse in der Tolfa mit denen auf dem griechischen Archipel und am Mont-Dore.

Boué, *Bull. d. l. Soc. Géol. t. II. p. 360* u. f. Bildung des Alaunsteines oder alaunhaltigen Trachytes in Siebenbürgen.

Breislack, Reise in Campagnien, Bd. II, p. 53 u. f. Auswittern des Alaunes, der schwefelsauren Thonerde und des schwefelsauren Eisenoxyds in der Nähe von der Solfatara. Gewinnung des Alaunsteines aus einem Lavastrom. Entstehung der schwefelsauren Thonerde, des schwefelsauren Kalis und des schwefelsauren Eisenoxyduls.

Breithaupt, Jahrbuch der k. k. Reichsanstalt. Jahrg. III. Nr. 4. p. 25. Krystallform des Alaunsteines.

Brem, Verh. und Mitth. des siebenbürgischen Vereines für Naturw. in Herrmannstadt. 1854. Jahrg. V. p. 99 u. f. Mineralogische Eigenschaften und Zusammensetzung des Alaunsteines von Ungarn.

- Collet-Descostils, *Ann. d. Min. Sér. I. t. I. p. 319* u. f. Schilderung der Lagerstätte und des Vorkommens des Alaunsteines. Gewinnung des Alauns in der Tolfa. Analyse des Alaunsteines von Montiene.
- Coquand, Leonhardt's Taschenbuch 1849. p. 484 u. f.; *Bullet. de la Société géologique d. Fra. Sér. II. t. VI. p. 91* u. f. Bildung des eisenfreien Alaunsteines in Pereta.
- Cordier, *Ann. de Chim. et de Phys. IX. p. 71* u. f.; *Ann. de Min. 1819. t. IV. p. 177* u. f. Beschreibung der Lagerstätte des Alaunsteines am Mont-Dore.
- *Mém. de Mus. d'hist. nat. VI. p. 204* u. f.; Schweigger's Journ. Bd. 33, p. 282 u. f. Mineralogische Beschreibung und Analyse des krystallisirten Alaunsteines.
- Gilbert's Ann. LXIX, 33 u. f. Beide Abhandlungen zusammen.
- Grimm, Leonh. Jahrb. 1837. p. 554. Vorkommen des Alaunsteines in Ungarn.
- Fridau, Ann. der Chem. u. Pharm. Heidelb. Bd. LXXVI, p. 106 u. f. Alaunstein auf dem Gleichenberge in Steyermark. Geologische Beschreibung. Analyse. Bildung des Alaunsteines.
- Haberle, Schweigg. Journ. XII, 151 u. f. Ueber zwei Arten von Alaunstein in Ungarn, einen splittrigen und einen erdig körnigen Alaunstein. Beschreibung derselben und der geognostischen Verhältnisse.
- Klaproth, Klaproth's Beiträge IV, p. 249 u. f.; *Journ. d. Min. XX, p. 186* u. f. Analyse des Alaunsteines von Tolfa und Ungarn.
- Löwig, Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. Jahrg. 8. p. 246 u. f. Analyse des Alaunsteines (Löwigites) bei Tabrze in Oberschlesien. Beschreibung desselben von Römer.
- Mitscherlich, A., dies. Journ. LXXXI, 108 u. f.; Arch. der Pharm. Jahrg. 10, p. 20 u. f.; *Répert. de Chim. an. 1861. p. 225* u. f. Eigenschaften des Alaunsteines.
- Ponzi, *Atti dell' Accademia Pontifica de' nuovi lincei. Sess VII. del. 13. Giugno 1858. p. 1* u. f. Vorkommen und Bildung des Alaunsteines in der Tolfa.

- Rammelsberg, Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. Bd. 11, p. 446. Ueber den Bianchetto der Solfatara von Pozzuoli.
- Handb. der Mineralchemie. 1860. p. 289 u. f. Analysen des Alaunsteines.
- Riffault, *Ann. de Chim. et de Phys.* XVI, 355 u. f. Ueber ein Salz, das angeblich eine gleiche Zusammensetzung wie der Löwigit haben soll, und das von Vauquelin (*Ann. de Chim. t. XXII, 275*) schon dargestellt ist.
- Sauvage, *Ann. de Min. Ses. IV. t. X, p. 85* u. f. Analyse des Alaunsteines von Milo.
- Scacchi, *Memorie geologiche sulla Campania, Napoli 1849.* Ausz. in d. Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. Bd. IV, p. 162 u. f. Ueber die Substanzen, die sich in den Fumarolen der phlegäischen Felder bilden.
- Virlet, *Bullet. de la Soc. Géol. t. II, p. 357* u. f. Alaunstein in Aegina.
- Zipser, Leonhardt's Taschenb. 1820. p. 590. Vorkommen des Alaunsteines bei Muszai.

11.

Verhalten einiger Verbindungen des Kaliums, des Natriums, des Calciums und des Baryums bei hoher Temperatur.

Da man zum Aufschluss des Alaunsteines wie vieler anderer Mineralien meist kohlensauen Baryt, kohlensaures Kali und salpetersauren Baryt angewendet hat, so schien es mir von Wichtigkeit, über die Flüchtigkeit verschiedener Verbindungen dieser Metalle Versuche anzustellen. Die hohe Temperatur, die ungefähr der bei den früheren Analysen in den Zugöfen angewendeten entspricht, wurde durch ein Gasgebläse hervorgebracht. Die Salze wurden in einem Platintiegel, wie er zum Glühen bei den Analysen angewendet wird, erhitzt.

2,129 Grm. geschmolzenes schwefelsaures Kali 5 Min. im unverdeckten Tiegel weiss geglüht, verlor 0,0025 Grm. 5 Min. im verschlossenen 0,003 Grm. Das in Wasser gelöste schwefelsaure Kali zeigte eine alkalische Reaction

und hatte nöthig zur Neutralisation 0,004 Grm. Schwefelsäure.

Da das Kali leichter flüchtig ist wie das schwefelsaure Kali, so muss man annehmen, dass durch das Fortgehen der Schwefelsäure eine alkalische Verbindung des Kalis mit der Schwefelsäure entsteht. Die alkalische Reaction konnte nicht von etwas durch die reducirende Flamme gebildetem Schwefelkalium herrühren, weil sich im aufgelösten schwefelsauren Kali Schwefel durch essigsaures Bleioxyd nicht nachweisen liess.

1,4645 Grm. schwefelsaures Natron verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0005 Grm., 5 Min. bei offenem Tiegel weiss geglüht 0,0065 Grm., wieder während 5 Min. Weissgluth 0,003 Grm. und bei verdecktem Tiegel bei drei verschiedenen Malen 0,009, 0,0115 und 0,005 Grm. Beim Titriren zeigte sich eine ganz geringe alkalische Reaction. Es wurde also nicht Schwefelsäure, sondern schwefelsaures Natron verflüchtigt.

5,971 Grm. kohlsaures Kali verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0225 Grm., während 5 Min. Weissgluth 0,100 Grm., wobei starke weisse Dämpfe bemerkbar waren. Platin vom Tiegel war gelöst 0,005 Grm.

3,6365 Grm. kohlsaures Natron verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0160 Grm., während 5 Min. Weissgluth 0,0700 Grm., wieder in 5 Min. 0,0185 Grm., bei verdecktem Tiegel 0,0290 Grm. Eine andere Quantität von 0,295 Grm. war in 15 Min. vollständig verflüchtigt. Wurde das Gebläse rasch entfernt, so waren bei offenem Tiegel weisse Dämpfe sichtbar.

Wurde das geglühte kohlsaurer Natron oder kohlsaurer Kali in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entstand ein schwarzer Niederschlag, der von an Kohlensäure nicht gebundenem Natron oder Kali herrührte; wenigstens zum Theil verflüchtigte sich demnach nicht das kohlsaurer Kali oder das kohlsaurer Natron als Salz, sondern durch die hohe Temperatur wurde die Kohlensäure ausgetrieben und das freigewordene Kali oder Natron verflüchtigte sich als solches. Die nicht leuchtenden Flammen im Zimmer brannten lange Zeit

nach dem ersteren Versuch mit der Kaliflamme, nach dem letzteren mit der Natronflamme.

2,6225 Grm. Chlorkalium verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0105 Grm., nach 6 Min. war Alles bei Weissgluth verflüchtigt unter Entwicklung von dichten weissen Dämpfen.

3,776 Grm. Chlornatrium verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,016 Grm., in 5 Min. bei Weissgluth unter Entwicklung starker Dämpfe 1,092 Grm., wieder nach 5 Min. 1,233 Grm. 0,032 Grm. Platin waren aufgelöst.

Alle nicht leuchtenden Flammen im Zimmer brannten ebenfalls nach diesen Versuchen mit der Kali- oder Natronflamme, was über 12 Stunden andauerte; der Hauch war sichtbar, obgleich das Zimmer weder kalt noch feucht war. Wurde erhitztes Chlornatrium oder Chlorkalium in Wasser gelöst, so zeigte sich eine alkalische Reaction, welche von etwas Kali oder Natron herrührte, das sich durch die Zersetzung der Chlormetalle durch den Wasserdampf der Flamme gebildet hatte.

1,9925 Grm. Chlorcalcium 5 Min. weiss geglüht verlor 0,250 Grm., beim abermaligen Glühen während 5 Minuten 0,295 Grm., beim Fortnehmen des Gebläses waren weisse Dämpfe sichtbar. Die Flammen brannten röthlich und der Hauch war sichtbar im warmen Zimmer. Der Rückstand war theilweis in Wasser leicht löslich, was sich schwer löste war Kalkerdehydrat; diese geglüht wog 0,597 Grm. und entspricht 1,125 Grm. Chlorcalcium. Es ist also der grösste Theil der Verbindung wahrscheinlich durch den Wasserdampf der Flamme zersetzt worden, indem Chlorwasserstoff entwich und Kalkerde sich bildete, und nur ein kleiner Theil, 0,017 Grm. Chlorcalcium, hatte sich verflüchtigt.

1,742 Grm. rothgeglühte schwefelsaure Kalkerde verlor bei offenem Tiegel 5 Minuten bei Weissgluth erhalten 0,050 Grm., und während 5 Min. im verdeckten Tiegel geglüht 0,031 Grm. Ein Entweichen von Schwefelsäure war bemerkbar; die Masse war theilweiss geschmolzen und im Bruch krystallinisch, und löste sich etwas in Was-

ser; die Auflösung reagirte alkalisch und enthielt Schwefelsäure und Kalkerde. Sie enthält also entweder an Schwefelsäure nicht gebundene Kalkerde oder eine basisch-schwefelsaure Kalkerde.

Kohlensaurer Baryt verlor anfangs nicht unbedeutend an Gewicht; nach 11 Minuten Weissgluth nahm das Gewicht desselben zu, indem er sich mit einer schwarzen Haut überzog, die sich an den Wandungen des Tiegels in die Höhe zog und beim Erkalten prismatische Krystalle zeigte. Die Masse war leichter schmelzbar geworden und hatte vom Platintiegel 0,059 Grm. während einer Viertelstunde aufgelöst.

Kohlensaurer Baryt wird bei Weissgluth durch Austreiben der Kohlensäure in Baryt verwandelt; dadurch entsteht der Gewichtsverlust im Anfang. Der Baryt mit Platin und Luft in Berührung bewirkt bei Weissgluth auf ähnliche Weise wie das Kali die Oxydation des Platins; es bildet sich dabei eine krystallinische Verbindung von Baryt mit Platinoxid, die durch den aufgenommenen Sauerstoff die Gewichtszunahme beim Fortsetzten des Erhitzens bewirkte.

Um das Verhalten des Baryts zum Platin genauer zu untersuchen, wurde Platinmohr mit Baryt beim Zutritt der Luft geschmolzen. Ersterer löste sich im Baryt und wurde durch Salzsäure in Platinchlorid verwandelt. Geglühte Thonerde, geglühtes Chromoxyd, geglühtes Eisenoxyd und Quarz lösen sich mit der grössten Leichtigkeit und unter Wärmeentwicklung im weissglühenden Baryt. Beim Erkalten scheiden sich meist prismatische Krystalle auf der Oberfläche aus; ob diese von der Barytverbindung oder nur vom geschmolzenen Baryt herrühren, ist nicht untersucht worden; das erstere ist jedoch wahrscheinlich, weil geschmolzener Baryt unter denselben Umständen nicht dieselbe Erscheinung darbot. In Salzsäure sind diese Verbindungen leicht löslich, im Wasser ist, wie schon angeführt, Thonerde-Baryt ein wenig löslich. Die Löslichkeit der anderen Verbindungen in Wasser ist nicht untersucht.

Magnesia und Thonerde zeigten sich bei Weissgluth vollständig feuerbeständig.

12. Metallbad.

Da beim Erhitzen von in Glasröhren eingeschlossenen Substanzen leicht ein Zerplatzen der Röhren eintreten und dem Beobachter gefährlich werden kann, so musste ich von dem Erhitzen der Röhren im flüssigen Oele abstehen, und wandte zum Erhitzen einen Apparat von folgender Construction an.

Durch einen viereckigen Kasten *a* von Schmiedeeisen von 320 Mm. Länge, 110 Mm. Breite und 130 Mm. Höhe waren vier Stücke von Flintenläufen *b* von 20 Mm. Durch-

messer der Länge nach durch den Kasten gelegt, in den Wandungen desselben wurden sie dicht eingepasst und mit Messingloth eingelöthet. In dem Kasten befindet sich eine Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei, die bei 180° schmilzt. Der Kasten ist durch einen Deckel *c* verschlossen, in dessen Mitte in einem Loch *e* durch einen Kork ein unten zugeschmolzenes Glasrohr *d*, das bis beinahe auf den Boden des Kastens reicht, befestigt ist; in dieses Glasrohr wird, durch einen Kork ein Thermometer *f* hineingesteckt, an dem die Scala von 100 bis 350° beobachtet werden kann. Der Kasten wird durch einen Gasbrenner mit dem Schornstein *p*, ähnlich dem bei den Elementaranalysen angewendeten, geheizt. Dieser Apparat steht in einem verschlossenen Holzverschlag *h*, der sich in einem vom Laboratorium abgesonderten Häuschen befindet. In dem Holzverschlag ist, um den Apparat herauszunehmen, eine Thür *i* angebracht, und in dieser befindet sich ein Loch mit einem Schieber *j*, durch das man das Feuer, wenn es ausgegangen ist, ohne Gefahr anzünden kann. In der Wand des Holzverschlages *h* ist ein Ausschnitt *k*, in dem sich dickes Spiegelglas befindet, durch das man die Temperatur genau beobachten kann; bei ganz genauen Temperaturbestimmungen wird in einem Schieber *l* eine Brücke'sche Lupe (Galilei'sches Fernrohr mit kurzer Sehweite) befestigt. Wenn Röhren erhitzt werden sollen, so werden sie in die Flintenläufe gelegt, diese durch Korke verschlossen, das Gas angezündet, der Verschlag verschlossen, die Temperatur beobachtet und durch einen Hahn, der sich ausserhalb des Verschlages befindet, der Gasstrom regulirt. Zerspringen die Röhren, so geht das Gas in der Richtung der Flintenläufe gegen die Wände des Verschlages, ohne im Mindesten dem Beobachter schaden zu können.

Die Temperatur in den Flintenläufen und die Temperatur, welche das Thermometer im Glasrohr zeigte, war bei andauerndem Heitzen nach angestellten Versuchen höchstens nur einen halben Grad verschieden.

g' ist der Gasbrenner, *g* im Aufriss, *p* ein doppeltes

Netz und *o* sind Handhaben, durch die man entweder den Deckel oder den Kasten leicht hinwegnehmen kann, wenn man sie durch die Henkel *n* hineinsteckt.

LX.

Natron-Kalk-Borat von Peru (Tinkalzit, Hayesin).

Das von Hayes 1846 analysirte und nach ihm Hayesin benannte Mineral (Hydroborocalcit oder Kalkborat) findet seit der Industrieausstellung zu London 1851 technische Verwendung; es wird nämlich als Ersatzmittel des Borax bei der Thonwaarenfabrikation, sowie zur Darstellung der Borsäure und des Borax verwendet.

Das Mineral ist schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen, und wir verweisen unter anderen auf die Mittheilungen von Dick (dies. Journ. LIX, 504), Bechi (dies. Journ. LXI, 438), Haw (dies. Journ. LXXIII, 382), sowie auf die von Kletzinsky gemachten Angaben, der sein Material von der Westküste Afrikas erhielt, und unter dem Namen Tinkalzit beschrieb. Phipson veröffentlicht (*Compt. rend. t. LII, 407*) eine neue Analyse, die er mit Proben aus Peru gemacht hat.

Das Mineral findet sich in Form von Knollen, welche die Eingebornen *tiza* nennen. Diese Knollen, von der Grösse einer Nuss bis zu der einer Kartoffel, sind ziemlich zerbrechlich, im Innern bestehen sie aus krystallinischen stark glänzenden Nadeln; sie enthalten öfters kleine Krystalle von Gyps, die weiss, manchmal auch röthlich gefärbt sind. Das Ganze ist mit Kochsalz imprägnirt, wie man schon durch den Geschmack erkennen kann. Wasser löst daraus leicht Borax und Kochsalz auf, Säuren lösen das ganze Mineral unter Zurücklassung von ein wenig feinem Sand, der thierische Ueberreste enthält etc.