Grund, dass die untersuchten Körper in einzelnen grossen Stücken also in einer Form angewandt sind, die in dem ersten Theile der Arbeit bei der Entwicklung der Neumann'schen Methode als die unvortheilhafteste nachgewiesen ist, weil dadurch ein je nach der Grösse der Stücke grösserer oder kleinerer Theil der vom Körper in die Mischflüssigkeit eingeführten und für die Bestimmung seiner specifischen Wärme wesentlichen Wärmemenge die schliesslich beobachtete Maximumtemperatur zu lange constant erhält und sich dadurch der Beobachtung entzieht. Eine Folge dieses Fehlers, der bei einzelnen Substanzen durch eine a. a. O. ausführlich besprochene weitere nachtheilige Einrichtung der Versuche noch wesentlich vergrössert ist, ist dass die letzten Regnault'schen Bestimmungen specifischer Wärmen eine noch geringere Zuverlässigkeit als die ersteren besitzen müssen, da sie ausser der genannten Fehlerquelle auch noch die in sich schliessen, welche diesen nachgewiesen sind.

LIV.

Ueber den Aedelforsit und Sphenoklas.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

1.

Unter dem Namen Aedelforsit sind zwei Mineralien bekannt, welche beide zu Aedelfors in Schweden vorkommen und von Hisinger und Retzius analysirt wurden. Retzius selbst hat das von ihm untersuchte Mineral zu Hisinger's Mehlzeolith gestellt. Er giebt an, dass es mit Salpetersäure gelatinire und schreibt für die Mischung die mineralogische Formel $CS_3 + 3.AS_3 + 4 Aq$. Die Analyse gab:

Kieselerde	60,280
Thonerde	13,416
Kalkerde	8,180
Eisenoxyd	4,160
Talkerde u. Manganoxydul	0,420
Wasser	11,070
	<hr/> 99,526

(Schweigg. N. Jahrb. f. Chem. u. Phys. Bd. XXVII. 1819. p. 392.)

Das von Hisinger untersuchte Mineral habe ich meines Wissens zuerst nach dem Fundorte Aedelfors benannt und will es hier unter diesem Namen weiter besprechen. Hisinger hat es nach seiner Analyse wesentlich als CaSi bestimmt mit eingemengtem Silicat von Thonerde, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxyd. Er fand nämlich:

Kieselerde	57,75
Kalkerde	30,16
Talkerde	4,75
Thonerde	3,75
Eisenoxyd	1,00
Manganoxyd	0,65
	<hr/> 98,06

(Kongl. Vetenskaps-Academiens Handlingar, För AR 1838.)

Er rechnete damals die Sauerstoffmenge der Talkerde nicht zu der der Kalkerde, sondern zu der der Thonerde. Dass ich dasselbe Mineral vor mir hatte, beweist ausser der übereinstimmenden Beschreibung auch dessen von Hisinger angegebene Eigenschaft, beim Erwärmen mit grünlich-gelbem Lichte stark zu phosphoresciren.

Dieses Mineral kommt in derben Massen vor, welche ausgezeichnet kleinsplitterigen Bruch zeigen. Unter der Lupe erkennt man krystallinische, sehr feinkörnige, mitunter auch ins verworren Fasrige übergehende Structur. Die Farbe ist gelblich-graulichweiss, es ist an den Kanten durchscheinend. Die Härte steht der des Orthoklas ziemlich nahe und das specifische Gewicht fand ich = 3,0 (Hisinger giebt es nur zu 2,584 an).

Vor dem Löthrohr schmelzen feine Splitter = 4, einzelne Blasen entwickelnd zu einem glänzenden grünlichen, halbdurchsichtigen Glase. Beim Erhitzen eines grösseren Stückes kann man schon am Tageslicht das Phosphoresciren bemerken. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Mineral nur sehr wenig angegriffen. Da es mit Calcit ver-

wachsen ist, so wurde das zur Analyse verwendete Pulver zuvor durch schwache Salzsäure von diesem gereinigt und mit Kalilauge aufgeschlossen. Die Trennung der Basen $\ddot{R}$ und $\ddot{R}$ geschah durch Neutralisiren der sauren Auflösung mit doppelt-kohlensaurem Natron und wurde am Präcipitat, welches wieder in Salzsäure gelöst wurde, wiederholt, und dadurch noch etwas Kalk und eine merkliche Menge Talkerde abgeschieden.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.
Kieselerde	61,36	32,72
Thonerde	7,00	3,27
Kalkerde	20,00	5,71
Talkerde	8,63	3,45
Eisenoxydul	2,70	0,59
Spur v. Manganoxxydul		
		<hr/> 99,69

Obwohl der Eisengehalt sehr gering ist, so stellte ich doch einen Versuch an, dessen Oxydationszustand zu bestimmen. Ich erhitzte etwa 2,5 Grm. des Mineralpulvers mit dem fünffachen Gewicht feingeriebenen Boraxglases gemengt in einer kleinen gläsernen Retorte, deren Rohr in eine Flasche eingefügt war, in welcher Kohlensäure entwickelt wurde. Als die Retorte nach längerem Glühen durch Verstärkung der Gasflamme zu schmelzen begann, schlug ich den Hals ab und liess den Kolben in einem bedeckten Gefässe erkalten. Ich zerrieb dann den zum Theil nur zusammengesinterten Inhalt, ohne das etwa anhängende Glas zu entfernen, und kochte das Pulver in einem Glaskolben mit verdünnter Salzsäure, unter Hinzufügen einiger kleinen reinen Calcitkrystalle. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und ich bewerkstelligte dieses in einer Atmosphäre von Kohlensäure in der Art, dass ich in das Filtrum, welches gross genug war, die Flüssigkeit auf einmal zu fassen, einen kleinen Calcitkrystall warf und ebenso Calcit in das Cylinderglas brachte, welches das Filtrat aufnahm. Die saure Flüssigkeit entwickelte so im Trichter, welcher mit einer Glasplatte bedeckt wurde, Kohlensäure, und das Filtrat befand sich auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Natürlich ist dieses einfache Verfahren nur anwendbar, wo

es sich nicht um die gesammte zu filtrirende Flüssigkeit, sondern nur um einen beliebigen Theil derselben handelt, denn ausserdem würde das Brausen und Spritzen im Trichter, ungeachtet der aufgelegten Glasplatte, doch einen Verlust herbeiführen. Nachdem das Filtrat erkaltet war, tirtirte ich dasselbe durch eine Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd. Nach Beendigung der Oxydation kochte ich die rosenrothe Flüssigkeit in einem Kolben mit einem Ueberschuss von reinem Zink, stellte dann das ursprüngliche Volumen durch verdünnte Salzsäure wieder her und titirte abermals. Der Verbrauch der Manganlösung war in beiden Versuchen so gleich, dass kein Zweifel blieb, das Eisen als Oxydul in Rechnung zu bringen.

Ich ziehe für dergleichen analytische Untersuchungen eine Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd*) der gewöhnlichen Chamäleonlösung vor, weil die Rosenfarbe, welche die Probeflüssigkeit nach Beendigung der Operation annimmt, sich längere Zeit ganz unverändert erhält, während sie von der Chamäleonlösung in wenigen Minuten sich bleicht und verschwindet. Wenn man ein Volumen concentrirter Salzsäure mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und einen Theil davon durch Zutropfen von Chamäleonlösung, einen anderen ebenso durch phosphorsaures Manganoxyd deutlich roth färbt, so kann man sich leicht von dem Unterschiede in der Haltbarkeit der Farbe überzeugen; dass man aber bei der constanten Farbe sicherer ist, dass die verlangte Oxydation gehörig geschehen, als bei der wieder verschwindenden, ist für sich klar. Nur bei stärkerer Verdünnung ist auch die Farbe der Chamäleonlösung länger haltbar.

Die Sauerstoffmengen der angeführten Analyse des Aedelforsit zeigen das Verhältniss $\ddot{\text{Si}} : \ddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} = 30 : 3 : 9$, oder $10 : 1 : 3$.

*) Vergl. meine Abhandlung hierüber in Gelehrten Anzeigen der k. bayr. Acad. der Wissensch. 1859. No. 47 u. 42. Dies, Journ. LXXVI, 415.

Die Formel ist daher:

2.

Das Mineral, welches ich *Sphenoklas* nenne, von den keilförmigen Bruchstücken, welche beim Zerschlagen häufig erhalten werden (σφήν, der Keil, und κλάω zerbrechen), findet sich zu Gjellebäck in Norwegen. Ich erhielt es von Dr. Krantz in Bonn mit der Bezeichnung *Kalktrisilicat*. Ein solches Silicat von dem genannten Fundorte wird von Hisinger angegeben (Jahresbericht von Berzelius IV. 1825. p. 154). Ich muss bezweifeln, dass das von mir untersuchte Mineral dasselbe sei, welches Hisinger analysirt hat, denn seine Mischung ist von einem Kalktrisilicat weit entfernt und kommt mit keinem der bekannten Silicate überein.

Das Mineral bildet parallele dünnere und dickere Lagen in einem bläulichen körnigen Calcit. Die Farbe ist blassgraulichgelb, es zeigt splittrigen Bruch und beim Kerzenlicht einen Schimmer, welcher auf krystallinisch-blättrige Structur hinweist, es ist an den Kanten durchscheinend und nahe von der Härte des Orthoklas.

Das specifische Gewicht einer von Calcit und etwas eingemengtem Pyrit durch Salpetersäure gereinigten Probe (in Pulverform) ergab sich = 3,2.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral leicht = 3 und vollkommen ruhig zu einem dichten, glänzenden, grünlichen Glase, im Kolben giebt es kein oder nur eine Spur von Wasser. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es wenig angegriffen, nach dem Schmelzen aber wird es von Salzsäure zersetzt und scheidet die Kieselerde in gallertartigen Klumpen ab. Es wurden 2,5 Grm. des gereinigten Pulvers mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, nach Abscheidung der Kieselerde, die Thonerde mit dem Eisenoxyd durch Neutralisiren der salzsauren Lösung mit doppelt-kohlensaurem Natron gefällt, das Filtrat eingengt und mit einer Lösung von chlorsaurem Kali in heisser concentrirter Salzsäure versetzt und unmittelbar durch Aetzammoniak

das Manganoxyd präcipitirt, weiter der Kalk durch klee-saures Ammoniak und die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Das Mittel zweier nahe übereinstimmender Analysen war:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	46,08	24,57	4
Thonerde	13,04	6,10	1
Kalkerde	26,50	7,57	
Talkerde	6,25	2,50	11,81 2
Eisenoxyd	4,77	1,06	
Manganoxydul	3,23	0,68	
	<hr/> 99,87		

Das Sauerstoffverhältniss von $\ddot{\text{Si}}$, $\ddot{\text{R}}$ und $\dot{\text{R}}$ ist offenbar 4 : 1 : 2, wonach sich die Formeln $\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}} + 3.\dot{\text{R}}_2\ddot{\text{Si}}$, oder auch $\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}}_2 + 2.\dot{\text{R}}_3\ddot{\text{Si}}$ bilden lassen.

Dass das Mangan als Oxydul enthalten, zeigte sich deutlich bei der Behandlung einer Probe mit Phosphorsäure. Die zur Syrupdicke eingekochte Masse war wenig bräunlich gefärbt, auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure kam sogleich die rosenrothe und violette Farbe des phosphorsauren Manganoxys zum Vorschein. Eine Probe mit Boraxglas in einer Retorte aufgeschlossen und wie bei der vorigen Analyse des Aedelforsit behandelt, zeigte, dass das Eisen als Oxydul in dem Mineral enthalten sei.

Obige Formeln haben gegen die gewöhnlichen der Silicate etwas Auffallendes und Exceptionelles, es ist dieses aber bei allem Neuen und zum ersten Mal Beobachteten der Fall und lassen sich ungezwungen nicht wohl andere Ausdrücke für die Mischung geben, man müsste denn, wie aber auch nicht annehmbarer, ein Aluminat in Rechnung bringen. Der bläuliche Calcit, welcher den Sphenoklas begleitet, phosphorescirt beim Erhitzen mit einem auffallenden röthlichgelben Lichte. Es ist ein sehr reiner kohlensaurer Kalk, ohne Talkerde, Thonerde, Fluorcalcium und dergleichen. Der von diesem Calcit gereinigte Sphenoklas phosphorescirt beim Erwärmen nur mit schwach gelblichem Schein. Ich prüfte bei dieser Gelegenheit mehrere Calcite und Dolomite auf Phosphorescenz und fand, dass auch der

bläuliche Calcit von Cziklowa im Banat, welcher den bekannten Kalkgranat begleitet, ähnlich dem oben erwähnten, stark phosphorescirt. Dá Grotthuss gefunden, dass vom Chlorophan, wenn er in Salzsäure gelöst wird, das Präcipitat mit Aetzammoniak ebenfalls phosphorescire, so untersuchte ich, ob es sich mit den genannten Calciten auch so verhalte. Ich löste sie in Salzsäure und fällte mit kohlensaurem Ammoniak. Das Präcipitat zeigte aber keine Spur von Phosphorescenz. Die Eigenschaft des Phosphorescirens ist also nicht unbedingt von der Art der Substanz abhängig, auch nicht von der Krystallisation, denn das Präcipitat des kohlensauren Kalkes besteht auch aus Krystallen, von denen freilich nicht immer zu sagen ist, ob sie hexagonal, oder von der Aragonitform sind. Die Aggregation solcher Krystallindividuen und die gegenseitige Spannung, welche an ihnen durch das Erwärmen des Aggregats entsteht, kann die Molekularschwingung, welche Phosphorescenz bedingt, auch nicht hervorbringen, denn fein geriebenes Pulver des norwegischen Calcits phosphorescirt fast so lebhaft, wie ein grösseres Stück, nur ist die Farbe des Lichtes mehr roth. Diese Calcite verlieren durch Erhitzen ihre bläuliche Farbe, ich hatte aber nicht Material genug, um zu untersuchen, woher diese Farbe ihren Ursprung habe.

Mit schönem rosenfarbenen Lichte phosphorescirt durch Erwärmen auch der feinkörnige Dolomit vom St. Gotthard, in welchem die grünen Tremolitkrystalle vorkommen, der bräunliche Dolomit aus dem Zillerthale zeigt aber keine Phosphorescenz, ebensowenig der Magnesit von Hall und aus Mähren.