Ueber eine mechanische Trennung zusammenkrystallisirter Körper;

von

Prof. Dr. K. Haushofer.

Wenn man ein Gemenge verschiedener zusammenkrystallisirter Körper mechanisch soweit zerkleinern könnte, dass die einzelnen Theilchen verschiedene Substanz repräsentirten, so wäre es bei Körpern, deren Gemengtheile wesentliche Unterschiede im spec. Gewichte zeigen, leicht, sie durch Schlämmen zu zerlegen und selbst in dem Falle, dass nur ein kleiner Theil des Pulvers soweit zerkleinert wäre, wie angenommen ist, müssten die Producte des Schlämmens Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung nach einer a priori bestimmbaren Richtung hin zeigen.

Auf diesen Gedanken gründen sich die Versuche, welche zunächst mit einem Siderit von Lobenstein vorgenommen wurden. Die Analyse dieses Minerals, welches dem Ansehen nach frei von fremden Beimengungen war, vollkommene Individualisation und Spaltbarkeit zeigte, ergab:

76,84 kohlen saures Eisen oxydul
20,75 kohlen saure Magnesia
0,81 kohlen saure Kalkerde
1,69 kohlen saures Mangan oxydul,

somit eine Zusammensetzung, welche sich einerseits für den vorliegenden Zweck vorzüglich eignen musste, andererseits aber auf eine ziemlich einfache Constitutionsformel führt, da das Eisen oxydul carbonat gegen die Summe der übrigen Carbonate sich genau verhält wie 7:3. — Eine grössere Menge davon — etwa 200 Grm. — wurde fein gepulvert, durch ein Tuch gebeutelt, das Feinste mit etwa $\frac{1}{4}$ Lit. ausgekochten destillirten Wassers aufgeschlämmt und durch Absitzenlassen und Abgiessen des noch suspendirten Theiles in 6 Sedimente getrennt. Diese wurden

148 Haushofer: Ueber eine mechanische Trennung

alle zugleich bei 110° getrocknet, gewogen, in Schwefelsäure gelöst und auf ihren Gehalt an Eisenoxydul titirt. Die mit aller möglichen Sorgfalt ausgeführte Operation ergab nicht die geringste Verschiedenheit im Resultat; Nr. 1 entfärbte genau soviel von der stark verdünnten Chamäleonlösung wie Nr. 6 und alle zwischenliegenden. Die Folgerung liegt nahe, dass man es mit einer homogenen Substanz, einer geschlossenen chemischen Verbindung zu thun hatte.

Dieses negative Resultat hielt mich nicht ab, weitere Versuche anzustellen. Ein sogenannter Ankerit von Eisenerz in Steyermark (aus dem rhein. Mineraliencomptoir von weil. Dr. Krantz in Bonn) — ebenfalls rein und gut spaltbar — gab bei der Analyse folgende Resultate:

75,01	kohlensaure Kalkerde
4,13	kohlensaures Eisenoxydul
11,11	kohlensaure Magnesia,

welche Zusammensetzung weder einem normalen Ankerit, noch überhaupt einer einfachen Formel entspricht. Die durch den gleichen Abschlammungsprocess gewonnenen fünf Sedimente wurden gelöst und titirt und enthielten

I.	4,16	Eisenoxydulcarbonat
II.	4,16	„
III.	4,10	„
IV.	4,08	„
V.	4,04	„

zeigten also einen successive abnehmenden Gehalt an Eisenoxydulcarbonat, woraus ohne Zweifel geschlossen werden darf, dass dasselbe wenigstens zum Theil mechanisch beigemengt war und vermöge seines höheren specifischen Gewichtes in den ersten Sedimenten in grösserer Menge niederfiel als in den späteren. In den ersten zwei Absätzen zeigt sich kein wesentlicher Unterschied. Es ist zur Erklärung dieser Thatsache wohl der Umstand ausreichend, dass die ersten Sedimente sich sehr rasch absetzen und in den wenigen Secunden ihrer Bildung die immerhin noch geringen Unterschiede des spec. Gewichtes kaum zu einer Trennung genügen, überdiess die ersten

Sedimente auch das Gröbste enthalten und deshalb nicht zur Separation geeignet sein können.

Es ist überhaupt einleuchtend, dass die Pulverisirung voraussichtlich nur kleine Unterschiede zu Stande kommen lassen wird. Allein sie scheinen mir, besonders wenn sie insgesamt oder wenigstens der Uebersahl nach in gleichem Sinne sprechen, als ein vollgültiges Resultat angesehen werden zu dürfen.

Bei dieser Gelegenheit muss darauf hingewiesen werden, dass die aus Bischof's Lehrbuch der chemischen Geologie in andere Lehr- und Handbücher übergegangene Angabe über die Trennbarkeit der isomorphen Carbonate des Calciums und Magnesiums, besonders der sogenannten unfertigen Dolomite durch verdünnte Essigsäure neuer experimenteller Belege bedarf. Es ist mir wenigstens in dem vorliegenden Falle nicht gelungen, eine Trennung des Calciumcarbonates von den übrigen Carbonaten des Ankerites zu bewerkstelligen, obwohl das erstere aller Wahrscheinlichkeit nach selbständig vorhanden war und obwohl sehr verdünnte Essigsäure ohne Erwärmung angewendet wurde. Es löste sich bei der Einwirkung derselben zwar im Verhältniss mehr Kalkerde als von den übrigen Basen, allein es löste sich Eisenoxydul und Manganoxydul ebenfalls und zwar in Mengen, welche kein bestimmtes Mengungsverhältniss angaben. 2 Grm. Ankerit, in verdünnter Essigsäure gelöst, hinterliessen 1,1020 Rückstand; dieser bestand aus.

0,0170 Eisenoxydul-	} carbonat oder:	1,5 p.C.
0,1777 Manganoxydul-		16,1 „
0,9073 Kalkerde-		82,3 „

während die in Lösung gegangene Menge von 0,8980 Grm. aus

0,0087 Eisenoxydul-	} carbonat oder:	0,96 p.C.
0,0630 Manganoxydul-		7,01 „
0,8263 Kalkerde-		92,01 „

bestand. Mag nun auch das Magnesiumcarbonat im Dolomit sich anders verhalten, so ist es jedenfalls wünschens-

150 Haushofer: Ueber eine mechanische Trennung

werth, dass, ehe man der angegebenen Scheidung der Carbonate durch Essigsäure die Geltung eines Lehrsatzes einräumt, genaue Untersuchungen mit besonderer Rücksicht auf die Dauer der Einwirkung, auf den Concentrationsgrad und die relative Menge der Essigsäure angestellt werden.

Der krystallisirte wasserhelle Dolomit von Traversella, welcher nach meiner Analyse aus

53,85	kohlensaurer Kalkerde
36,98	kohlensaurer Magnesia
8,49	kohlensaurem Eisenoxydul
0,30	kohlensaurem Manganoxydul

besteht und sich auf die Formel des normalen Dolomit beziehen lässt, konnte durch Schlämmen nicht zerlegt werden. Sechs Sedimente, welche auf dem vorgezeichneten Wege erhalten worden waren, zeigten sowohl bei der Titrirung als bei einer controlirenden Analyse nur solche Unterschiede in der Zusammensetzung, welche auf Rechnung der analytischen Fehlerquellen zu stellen sind und keine stetige Ab- oder Zunahme erkennen lassen.

Im Anschlusse an diese Untersuchungen und in gleicher Absicht prüfte ich das Verhalten des Staffelit von Limburg im Nassauischen. Dieses merkwürdige Mineral, welches neuestens von Petersen analysirt wurde, löst sich in verdünnter Salz- oder Salpetersäure schon bei mässiger Erwärmung vollständig auf und zwar unter einer bis zuletzt gleichbleibenden Entwicklung von Kohlensäure. Ich fand seine Zusammensetzung:

92,76	Calciumphosphat und Fluorcalcium
7,19	Calciumcarbonat, wenig Wasser und Spuren von Chlor.

Es wurde nach der angegebenen Methode durch Schlämmen in sechs Sedimente getheilt, diese zugleich bei 110° getrocknet und je 1 Grm. in verdünnter Salzsäure bei ca. 50° gelöst. Aus den klaren Lösungen wurde sämmtlicher phosphorsaurer Kalk durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, bis nahe zum Kochen erwärmt, rasch filtrirt und mit heissem Wasser

nachgewaschen. Der phosphorsaure Kalk wurde getrocknet, geglüht und gewogen, im Filtrat wurde der Controle wegen in I., II. und VI. der Kalk als oxalsaures Salz gefällt und als schwefelsaurer gewogen. Die analytischen Resultate waren:

Sediment	Calciumphosphat	Calciumcarbonat	Summa
I.	93,18	6,72	99,90
II.	92,87	7,09	99,96
III.	92,67	—	—
IV.	92,35	—	—
V.	92,15	—	—
VI.	92,10	7,78	99,88

Die Unterschiede sind wohl nur sehr gering, allein doch grösser, als dass sie in die Grenzen der analytischen Fehler fallen könnten, und zudem wieder in einer ununterbrochenen Progression, welche der Voraussetzung, dass der specifisch schwerere phosphorsaure Kalk sich in den ersten Sedimenten mehrt, in den letzteren vermindert, vollkommen entspricht und es wahrscheinlich macht, dass das Mineral ein Gemenge ist. Die Mengung muss jedoch eine äusserst innige sein; denn das Calciumcarbonat wird durch Essigsäure auch aus dem feinsten Pulver nicht ausgezogen. Die Moleküle desselben scheinen von den Molekülen des Phosphates vollständig umschlossen und dadurch vor der Einwirkung der Säure geschützt zu sein. Ich vermuthe aus dem spec. Gewichte des Minerals (= 3,16) annehmen zu können, dass das Calciumcarbonat in der Modification Arragonit in dem Minerale enthalten ist. Dafür scheint auch das ausserordentlich heftige Decrepitiren und Verstauben desselben vor dem Löthrohre zu sprechen, welches durch die Ausdehnung des Arragonit bei seiner Umwandlung in Calcit bedingt sein mag. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt die Substanz etwa wie Thoneisengranat.

Durch anhaltendes aber nicht zu starkes Glühen konnte ein grosser Theil der Kohlensäure ausgetrieben werden; dann reagirte die Substanz alkalisch und Kalk-

152 Haushofer: Trennung zusammenkrystallis. Körper.

erde wurde durch Wasser ausgezogen. Das abfiltrirte Mineralpulver wurde noch einmal geglüht und wieder konnte Calciumoxyd durch Wasser ausgezogen werden und so ein drittes Mal. Die Mengen des ausgezogenen Kalkes wurden jedoch successive kleiner und betrugen zusammen etwa nur zwei Drittheile des Calciumcarbonates, welches die Analyse ergeben hatte. Es ist bei dem Glühen des Pulvers wohl kaum zu vermeiden, dass der kaustisch werdende Kalk mit dem Phosphat kleine Mengen von basischem Salz bildet und dann natürlich in Wasser unlöslich wird. — Auch dieses Verhalten des Minerals lässt sich dahin deuten, dass der Staffelit ein Gemenge sei, wofür übrigens das äussere Ansehen und das Verhalten gegen Säuren durchaus keinen Anhaltspunkt giebt.

Ich will noch bemerken, dass die Analyse der Sedimente in möglichst gleichartiger Weise durchgeführt wurde, dass durch die Anwendung von gleichen Mengen Lösungsmittel, Ammoniak, Waschwasser, durch gleiche Zeitdauer des Glühens etc. eine sichere Basis des Vergleiches angestrebt worden war.

Wenn auch die Resultate der vorliegenden Untersuchung die berührten Fragen nicht vollständig abschliessen, so geht aus denselben doch mit Sicherheit hervor — was allerdings weder neu noch unwahrscheinlich war — dass es krystallisirte Gemenge isomorpher und heteromorpher Körper giebt, und dass solche, deren Zusammensetzung einfache stöchiometrische Verhältnisse zeigen, mit Wahrscheinlichkeit für geschlossene chemische Verbindungen angesehen werden können.