Dass die Absorptionsröhren in der kurzen zum Wägen nothwendigen Zeit, auch wenn die Enden derselben nicht verschlossen waren, ihr Gewicht nicht um eine bestimmbare Grösse veränderten, davon hat sich Verfasser durch zahlreiche Versuche überzeugt und somit die von Dibbits hinsichtlich der Phosphorsäureröhren gemachten Angaben (vergl. diese Zeitschrift 15, 158, 169) auch für Schwefelsäureröhren bestätigt. Bei den Wägungen der Absorptionsröhren verwendete er als Tara stets ein Rohr von gleicher Form und sonstiger Beschaffenheit, dessen Enden zugeschmolzen waren.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich somit, dass das beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Wassers in Silicaten mit Vortheil benutzt werden kann, und dass die Resultate, welche durch dasselbe zu erzielen sind, bei Verwendung von mindestens 1 g Substanz den genügenden Grad von Genauigkeit erreichen, indem, wie aus den Tabellen I und II ersichtlich ist, der unvermeidliche Versuchsfehler nur wenig über 1 mg beträgt.

Der Verfasser hat in einigen Silicaten nach dem besprochenen Verfahren die Bestimmung des Wassers ausgeführt und die dabei gewonnenen Zahlen, wo es anging, durch den sorgfältig ermittelten Glühverlust controlirt. Bezüglich der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate verweise ich auf die Originalabhandlung.

Ueber das Verhalten des Eisenoxydes bei hohen Temperaturen. H. Rose*) machte vor langer Zeit die Beobachtung, dass Eisenoxyd zum Theile in Eisenoxydul übergeht, wenn man es längere Zeit der Hitze des Porzellanofenfeuers aussetzt; er fand nämlich, dass so stark erhitztes Eisenoxyd mit Salzsäure behandelt eine Lösung liefert, welche mit Ferridcyankalium einen blauen, mit Ammoniak nicht einen rothbraunen, sondern einen dunkeln Niederschlag gibt.

Rammelsberg**) hat in den letzten Jahren bei Gelegenheit der Untersuchung des Sulzbacher Epidotes festgestellt, dass der Eisenoxydulgehalt dieses Silicates durch Schmelzen mit Borax vergrössert wird, dass also ein Theil von dem Eisenoxyde des Epidotes bei diesem Schmelzprocesse unter Sauerstoffabgabe in Eisenoxydul übergeht.

Bekanntlich hat Hermann***) für die Bestimmung des Eisenoxydules in solchen Silicaten, welche das Eisen sowohl als Oxydul, wie

*) Pharmaceutisches Centralblatt 1848, p. 488.

**) Zeitschrift der deutsch. geolog. Gesellsch., Jahrgang 1872, p. 69.

***) Handbuch der analytischen Chemie von Heinrich Rose, 6. Auflage, herausgegeben von R. Finkener, 2, 699.

als Oxyd enthalten, eine Methode der Aufschliessung angegeben, welche darin besteht, dass das zu untersuchende Silicat mit Borax in einem Kohlensäurestrom geschmolzen wird. Hermann hat diese Methode bei verschiedenen Mineralanalysen angewendet, in jüngster Zeit wurde dieselbe auch von Bodewig*) bei der Untersuchung des Glaukophans von Zermatt benützt.

Da Rammelsberg nur das Ergebniss einer einzigen nach der Methode von Hermann ausgeführten Eisenoxydulbestimmung mittheilt, so hat Wilhelm Suida**) eine grössere Anzahl von Experimenten angestellt, um den Einfluss von schmelzendem Borax auf reines Eisenoxyd und auf Eisenoxyd enthaltende Silicate zu studiren und Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Brauchbarkeit der Hermann'schen Methode zu gewinnen.

Da ferner das Verhalten des Oxydes im Schmelzflusse auch bezüglich des Auftretens von Magnetit und der Abwesenheit von Eisenglanz in den Laven von grossem Interesse ist, so wurden die Versuche auch nach dieser Richtung ausgedehnt.

Verfasser hat demnach Versuche mit Eisenoxyd und Sulzbacher Epidot bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedener Zeitdauer ausgeführt, ferner bei ähnlichen Versuchen den Borax durch leichtschmelzbares Thüringer Glas ersetzt und schliesslich Eisenoxyd und Epidot für sich allein hohen Temperaturen unterworfen und die in allen diesen Fällen auf das Eisenoxyd bezüglichen Veränderungen untersucht.

Hinsichtlich der einzelnen Versuchsreihen verweise ich auf die Originalabhandlung und theile hier die Ergebnisse sämmtlicher Versuche mit wie sie der Verfasser zusammengefasst hat.

«1. Beim Glühen des Eisenoxydes bei der Hitze des Bunsen'schen Brenners entsteht kein Eisenoxydul, wenn die Wirkung reducirender Substanzen ausgeschlossen ist.

2. Beim Glühen von Eisenoxyd sowie von Eisenoxyd enthaltenden Silicaten bei lebhafter Rothgluth oder beginnender Weissgluth tritt Bildung von Eisenoxydul auf, auch wenn die Glühung in einem Strome reinen Stickstoffes bei Ausschluss reducirender Substanzen vorgenommen wird.

3. Beim Zusammenschmelzen von Eisenoxyd sowie von Eisenoxyd enthaltenden Silicaten mit Borax oder Glas wird ein Theil des Eisenoxydes

*) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 158, 224.

**) Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak 1876 Heft III. Vom Verfasser eingesandt.

in Oxydul verwandelt, auch dann, wenn das Erhitzen in einem Strome reinen Stickstoffes oder reiner Kohlensäure vorgenommen wird.

4. Wenn Eisenoxyd mit Borax in einer Atmosphäre von Sauerstoff geschmolzen wird, so ist die Bildung von Eisenoxydul sehr gering.»

Aus den Versuchen Suida's geht in Uebereinstimmung mit Ram-
melsberg *) hervor, dass die von Hermann vorgeschlagene Me-
thode der Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, nach welcher
die letzteren durch Schmelzen mit Borax aufgeschlossen werden, nicht
verwendbar ist, indem die nach derselben erhaltenen Werthe für das
Eisenoxydul zu gross ausfallen; der Eisenoxydulgehalt eines Silicates,
welches neben Eisenoxydul auch Eisenoxyd enthält, kann, wie aus des
Verfassers Versuchen mit dem Epidot ersichtlich ist, nach dem Schmelzen
mit Borax sogar mehr als das Dreifache desjenigen betragen, welcher in
dem Mineral enthalten ist.

Bei solchen Silicaten, welche durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder
Salzsäure nur äusserst schwierig, oder wohl gar unvollständig aufge-
schlossen werden, wird man gut thun, die für die Eisenoxydulbestimmung
erforderliche Aufschliessung mit einem Gemenge von reiner Flusssäure
und mässig verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre aus bö-
hmischem Kaliglas vorzunehmen, wie dies in neuerer Zeit vielfach ge-
schieht. Bei der Anwendung der Flusssäure muss man, wie schon von
verschiedenen Seiten hervorgehoben wurde, auf die schädlichen Verun-
reinigungen derselben Rücksicht nehmen. Die rohe käufliche Säure ist
nach Zusatz von übermangansaurem Kali im Ueberschuss, aus einer Platin-
retorte zu destilliren und jedenfalls nur dann in Verwendung zu nehmen,
wenn dieselbe Chamäleonlösung nicht entfärbt. Es wird sich zur Erzie-
lung genauer Resultate empfehlen, neben der eigentlichen Aufschliessung
einen Versuch anzustellen, der darin besteht, dass man den zur Auf-
schliessung verwendeten gleiche Quantitäten von Flusssäure und Schwefel-
säure in einer demselben längeren Stücke entnommenen Glasröhre von
nahezu denselben Dimensionen, wie die der Aufschliessröhre, neben der
letzteren gleich lange erhitzt und dann ermittelt, wie viel Chamäleon
bis zum Eintreten der Rothfärbung des Röhreninhaltes verbraucht wird;
diese Quantität Chamäleon, welche nur wenige Zehntel Cubikcentimeter
betragen darf, ist von derjenigen abzuziehen, welche zum Titriren des
aufgeschlossenen Silicates erfordert wird.

*) l. c.