XLIX.

Ueber ein vereinfachtes Verfahren, das Lithium, Rubidium, Cäsium und Thallium aus den Lithionglimmern zu gewinnen.

Von

Prof. A. Schrötter.

(Ans den Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 50.)

Wenige Mineralien zeigen in chemischer und physikalischer Beziehung so merkwürdige Verhältnisse wie die Glimmer, sie waren daher schon vielfach Gegenstand der Untersuchung in beiden Richtungen. Die Aufmerksamkeit der Chemiker wurde namentlich durch die Auffindung des Lithiums darin auf sie gelenkt, noch mehr aber durch die des Rubidiums, Cäsiums und neuestens auch des Thalliums*) in einigen Arten derselben. Die technische Bearbeitung der Glimmer gewinnt auch mehr und mehr an Bedeutung, zumal sie immer noch das billigste Material zur Darstellung des Lithions sind, dessen Verbrauch in stetem Steigen begriffen ist.

Die Beschreibung eines vereinfachten Verfahrens, um aus denselben nicht bloß das Lithium zu gewinnen, sondern auch nebenbei das Rubidium, Cäsium und Thallium fast in der ganzen darin enthaltenen Menge daraus abzuscheiden, dürfte daher nicht unwillkommen sein.

Bekanntlich wird zum Aufschliessen der Lithionglimmer bei ihrer fabrikmässigen Bearbeitung, um daraus das Lithion zu gewinnen, gegenwärtig gewöhnlich das schon von Fuchs angegebene Verfahren angewendet. Nach demselben werden die genannten Mineralien in möglichst fein gepulvertem Zustande mit ihrem zweifachen Gewicht Kalkhydrat innig gemengt, durch mehrere Stunden der Rothglühhitze ausge-

*) Schrötter, Sitzungsber. der Kais. Acad. der Wissensch. zu Wien, Bd. 48, p. 734. Dies. Journ. XCI, 45.

setzt; dann wird die Masse nach einer späteren Angabe von Mitscherlich unter Zusatz ihres halben Gewichtes Kalk mit Wasser mehrmals ausgekocht und weiter behandelt.

Bei diesem Verfahren, welches ursprünglich für den Lepidolith angegeben wurde, bleibt meistens ein nicht unbeträchtlicher Theil des Minerals unaufgeschlossen, und obwohl man durch sehr feines Pulvern und lange genug dauerndes Erhitzen den hierdurch veranlassten Verlust vermindern kann, so hat man doch unvermeidlich, grosse Massen auszulaugen, da die Menge des Kalkes, welcher dem Mineral zugesetzt wurde, mindestens das 3,5fache desselben beträgt. Man erhält so, wenn man die Auswaschung nur einigermaassen vollständig vornehmen will, eine beträchtliche Menge zum Theil sehr verdünnter Lösungen, die zur weiteren Behandlung concentrirt werden müssen. Von ähnlichen Uebelständen sind die anderen Methoden die Lithionglimmer aufzuschliessen begleitet, wie das Glühen mit entwässertem Eisenvitriol oder Gyps. Diess gilt auch von der Methode, welche O. D. Allen angegeben hat*). Bei derselben wird ein Gemenge von einem Theil Lepidolith und vier Theilen Aetzkalk mit der zum Löschen desselben erforderlichen Menge Wasser übergossen, nachdem hierzu vorher so viel Salzsäure gesetzt wurde als nothwendig ist, um 0,6 bis 0,7 dieses Kalkes in Calciumchlorid umzuwandeln. Beim Glühen des so erhaltenen sehr innigen Gemenges wird das Mineral wohl ohne Zweifel vollständiger aufgeschlossen als bei der Anwendung von Kalk allein, aber es findet doch auch hier der Uebelstand statt, dass die Masse, die doch sorgfältig ausgewaschen werden muss, bedeutend vermehrt wurde, auch erhöht die Anwendung von gepulvertem Aetzkalk die Kosten nicht unbeträchtlich. Die weitere ziemlich umständliche Behandlung der Masse, wie Allen sie angiebt, nämlich das Fällen des Kalkes mit Schwefelsäure, Abdampfen, Glühen des Rückstandes, das abermalige Auflösen desselben, Fällen mit kohlensaurem Ammoniak etc. und Glühen der Masse könnte übrigens

*) Dies. Journ. LXXXVII, 480.

durch einfaches Fällen der nicht zu weit abgedampften ersten Lösung mit kohlensaurem Natron sehr vereinfacht werden. Die übrigen sonst noch vorgeschlagenen Verfahren, welche sich auf die Anwendung von Bleioxyd oder von Baryt gründen, unterliegen sämmtlich den angegebenen Mängeln und sind überdiess kostspieliger und umständlicher.

Die Behandlung mit Schwefelsäure, wie sie zuerst von C. G. Gmelin angegeben wurde, ist hauptsächlich wegen der Wahl der Gefässe mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dass sie wohl niemals mit grösseren Mengen ausgeführt wurde. Durch die im Junihefte von Dingler's polytechnischem Journal (Bd. CLXXII, 1864) angegebene Abänderung dieses Verfahrens von Lehmann, werden die Uebelstände, welche hierbei durch den Mangel geeigneter Gefässe herbeigeführt werden, zwar umgangen, das weitere Verfahren aber wie es Reichardt (l. c.) vorschlägt, ist so umständlich und kostspielig, dass es wohl schwerlich Anwendung im Grossen finden wird.

Bei weitem das Vortheilhafteste wäre es allerdings, das Mineral durch eine geeignete Säure direct aufzuschliessen, indem dadurch alle Nachtheile wegfielen, welche den anderen Methoden, vorzüglich wegen der dabei nothwendigen Behandlung zu grosser Massen, anhängen. Die Salzsäure würde in diesem Falle die grössten Vortheile darbieten, sie greift aber selbst beim Kochen diese Mineralien nur äusserst wenig an. Ich habe mich zwar überzeugt, dass schon verdünnte Salzsäure auf die beiden genannten Glimmer einwirkt, wenn man sie in verschlossenen Glasröhren einer Temperatur von 100—106° C. aussetzt. Allein hieraus lässt sich kein Vortheil für die Bearbeitung der Glimmer im Grossen ziehen, so nützlich dieses Verhalten für die qualitative Analyse derselben und auch in anderer Beziehung ist. Die von dem hierbei bleibenden Rückstande, der grösstentheils aus Kieselsäure besteht, abfiltrirte Lösung zeigt nämlich im Spectrum die Natrium- und die Lithiumlinien sehr stark, die Kaliumreaction etwas schwächer; der daraus mit Kaliumplatinchlorid erhaltene Niederschlag aber zeigt unmittelbar die Rubidium-, Cäsium- und Thalliumreaction sehr schön. Man kann daher auf diese Weise mit

einigen Grammen dieser Mineralien alle darin enthaltenen Alkalimetalle und auch die des Thalliums in der Vorlesung nachweisen. Die Mehrzahl der Lithionglimmer dürfte sich auf ähnliche Art verhalten.

Nach diesen Betrachtungen lag es wohl nahe für die fabrikmässige Aufschliessung der Glimmer im Grossen die in so vieler Hinsicht wichtige, aber in ihrer ganzen Bedeutung noch nicht gewürdigte Beobachtung zu benutzen, welche v. Kobell schon vor nahezu 40 Jahren*) gemacht hat, der zufolge fast alle dem Granate in seiner chemischen Zusammensetzung nahe stehenden Silicate die Eigenschaft besitzen, sich durch Salzsäure mehr oder weniger vollständig aufschliessen zu lassen, nachdem sie geschmolzen, oder einige derselben, insbesondere die weniger Thonerde enthaltenden, wenn sie auch nur längere Zeit einer angemessenen Glühhitze ausgesetzt wurden.

Damour hat beobachtet, dass auch das natürliche krystallisirte Thonerdehydrat $\text{HO, Al}_2\text{O}_3$, der Diaspor aus Sibirien, der von Säuren nicht angegriffen wird, sich in kochender concentrirter Schwefelsäure vollständig löst, nachdem durch Glühen desselben sein Wasser entfernt wurde, während die Hydrate aller anderen ähnlich zusammengesetzten Oxyde, ja selbst das nicht krystallisirte Hydrat der Thonerde gerade ein entgegengesetztes Verhalten zeigen**).

Regnault hat bei seiner Untersuchung des Lepidoliths aus Mähren und eines braunen Lithionglimmers von unbekanntem Fundorte diese Mineralien nach dem Schmelzen mit Salzsäure aufgeschlossen, ohne jedoch anzugeben, ob diess vollständig erfolgte***).

W. Stein giebt hingegen in seiner lehrreichen Arbeit über den Lithionglimmer von der Peterszeche in Zinnwald geradezu an, dass derselbe nach dem Schmelzen, von Salzsäure und Schwefelsäure leicht angegriffen, jedoch hierbei nicht vollständig zersetzt wird.

*) Kastner's Archiv, Bd. V, p. 164, Bd. VIII, p. 447 und Bd. X, p. 15.

**) Ann. de Chim. et de Phys. III. S. XVI, 324, 1846.

***) Ann. des mines III. S. XIV, 151, 1838.

Einige Glimmerarten, wie der von Schafhäutl untersuchte „Chromglimmer“^{*)}, werden schon vor dem Glühen durch Salzsäure theilweise aufgeschlossen, und diess geht bei letzterem nicht weiter, wenn er auch geglüht wurde. Die zurückbleibende Kieselsäure enthielt in beiden Fällen noch über 8 p.C. Thonerde, Eisenoxyd etc.

Rammelsberg endlich hat für die Turmaline und Glimmer nachgewiesen, dass dieselben nach dem Schmelzen durch Flusssäure vollständig aufgeschlossen werden, und benutzte auch dieses Verhalten bei der Analyse dieser Mineralien. Er giebt auch an, dass mehrere Glimmer nach dem Schmelzen mit Salzsäure gelatiniren, zum Behufe der Analyse wurde aber dieses Verhalten weder von ihm, noch von den anderen Chemikern benutzt, die sich später mit der Untersuchung der Glimmer beschäftigten. Bei diesen sich widersprechenden Angaben schien es nicht überflüssig, diesen Gegenstand einer näheren Untersuchung zu unterziehen, was weiter unten geschehen wird.

Als ich versuchte, etwas grössere Mengen von geschmolzenem, nachher gepulverten und geschlämten Lepidolith mit concentrirter Salzsäure aufzuschliessen, war ich überrascht zu sehen, wie energisch dieser Process vor sich geht. Die anfangs breiartige Masse erhitzt sich bald beträchtlich und wird durch die in Menge ausgeschiedene Kieselsäure nach und nach ganz fest. Die später anzuführenden Versuche zeigen, dass diese Aufschliessung wenigstens beim Lepidolith und beim Glimmer aus Zinnwald eine vollständige ist, jedoch nur unter der Bedingung, dass das geschmolzene Mineral in so fein vertheiltem Zustande angewendet wird als möglich, und dass man ein zu rasches Gelatiniren der Masse vermeidet, weil dadurch einzelne Theilchen des Minerals durch die sich um dieselben lagernde Kieselsäure der Einwirkung der Salzsäure entzogen werden.

Wenn es mehreren Chemikern nicht gelungen ist, die genannten Mineralien, nachdem sie geschmolzen wurden, mit Salzsäure vollkommen aufzuschliessen, so rührt diess

^{*)} Ann. der Chem. u. Pharm. XLVI, 325.

nur daher, dass den obigen Bedingungen nicht in genügendem Grade entsprochen wurde.

Das von mir befolgte Verfahren, aus den Glimmern das Lithium als kohlen-saures Salz und die anderen neu-entdeckten Metalle zu gewinnen, ist nun folgendes.

Der Lepidolith, von dem vorläufig die Rede sein soll, wird zuerst geschmolzen, und zwar ohne allen Zusatz, worin eben das Wesentliche und Vortheilhafte dieser Methode liegt.

Derselbe schmilzt bei der Rothglühhitze unter beträchtlichem Aufschäumen; man muss daher die Masse im Tiegel öfters umrühren. Ist eine Partie gehörig geschmolzen, so nimmt man sie mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel und kühlt sie im Wasser rasch ab. Es kann dann sogleich eine neue Menge des Minerals eingetragen werden, ohne dass es nothwendig ist, den Tiegel aus dem Feuer zu heben. Am besten würde sich zu dieser Operation im Grossen ein Flammofen von der Einrichtung wie sie Kuhlmann zum Schmelzen des Wasserglases angegeben hat, eignen.

Die so erhaltene milchweisse, zum Theil ganz durchsichtige glasartige Masse, deren Dichte 2,375 beträgt, wird nun fein gepulvert und dann geschlämmt. Dieselbe giebt schon an das Schlammwasser etwas von den darin enthaltenen Alkalien ab, aber so wenig, dass es sich nicht lohnt, den dadurch entstehenden Verlust zu beachten; man kann übrigens das zum Schlämmen gebrauchte Wasser bei den folgenden Operationen benutzen.

Die geschlämmte breiartige Masse wird nicht getrocknet, sondern derselben unmittelbar unter stetem Umrühren nach und nach die Hälfte der ganzen Menge der Salzsäure zugesetzt, die zur vollständigen Aufschliessung des Minerals nothwendig ist. War der Brei zu dickflüssig, so wird er nach einiger Zeit ganz fest, was aus dem oben angegebenen Grunde vermieden werden muss; man setzt daher vorher noch eine genügende Menge Wasser zu. Nach 24 Stunden wird die Masse unter fortwährendem Umrühren bis nahe zum Kochen erhitzt, und dann der noch übrige Theil der Salzsäure zugesetzt. Nachdem diese durch mehrere Stunden

auf die Masse gewirkt hat, ist der grösste Theil der Kieselsäure abgeschieden, und zwar durch die längere Einwirkung der Säure mehr pulvrig als gelatinös.

Um zu sehen, ob die Menge der angewandten Salzsäure genügt, setzt man dem Filtrate von einer Probe der Masse einige Tropfen kohlensaures Natron zu; bewirken schon diese einen bleibenden Niederschlag, so ist zu wenig Salzsäure vorhanden, braucht man jedoch, um einen solchen zu erhalten, mehr davon, so wurde bereits die Säure im Ueberschusse zugesetzt. Für 1 Theil Lepidolith bedarf man ungefähr 2 Theile Salzsäure von 1,20 Dichte.

Zu der noch heissen Masse wird nun Salpetersäure zugesetzt, um das Eisen vollständig in Oxyd umzuwandeln. Hierzu kann man sich auch des unterchlorigsauren Natrons bedienen. Die nach der Behandlung mit Salzsäure ausgeschiedene Kieselsäure löst sich leicht in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron, bis auf einen geringen Rückstand, der grösstentheils aus Quarz besteht, welcher dem Minerale beigemengt war; sie bildet daher ein nicht werthloses Nebenproduct bei diesem Processe.

Die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit ist durch die vorhergegangene Operation so weit verdünnt, dass aus derselben durch Zusatz von kohlensaurem Natron nur Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Manganoxydul etc. gefällt werden, während alles Lithium in Lösung bleibt. Hat man die Fällung bei kochender Flüssigkeit vorgenommen, so wird der grösste Theil der Oxyde daraus entfernt und dieselbe enthält nun fast nichts als die Chloride des Lithiums, Rubidiums, Cäsiums, Thalliums, Natriums, Kaliums, sehr wenig Kieselsäure und eine geringe Menge von schwefelsauren Salzen, welche von dem angewandten kohlensauren Natron und der Salzsäure herrühren. Diese Salze brauchen aber nicht entfernt zu werden, da sie auf die weiteren Operationen keinen störenden Einfluss üben.

Zum Fällen der Thonerde etc. wendet man, wie sich von selbst versteht, nicht viel mehr vom kohlensauren Natron an als eben hierzu nothwendig ist.

Das alkalisch reagirende Filtrat wird in einem eisernen Gefässe eingedampft, wobei sich noch etwas kohlensaure

Magnesia, kohlen-saures Mangan-oxydul etc. abscheiden, nach deren Entfernung man die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach sauer macht, und dann von einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid in Wasser etwas mehr zusetzt, als nach einer vorläufig gemachten Bestimmung nothwendig ist, um alles Rubidium, Cäsium und Thallium in die entsprechenden Platinverbindungen zu verwandeln. Die vorläufige Bestimmung der Menge der zuzusetzenden Kaliumplatinchloridlösung muss jedoch mit Platinchlorid geschehen, da die Abscheidung der letzten Portionen des Rubidiums durch Kaliumplatinchlorid nur langsam und schwierig erfolgt. Je mehr nämlich eine Flüssigkeit Kaliumchlorid enthält, desto weniger ist Kaliumplatinchlorid darin löslich, so dass eine ganz concentrirte Lösung von Kaliumchlorid nur Spuren der Platinverbindung zu lösen vermag. Es lässt sich daher das Kaliumplatinchlorid aus seiner Lösung in Wasser fast gänzlich fällen, wenn man eine genügende Menge von Kaliumchlorid zusetzt und dieselbe dann so weit abdampft, bis dieses heraus zu krystallisiren beginnt.

Da nun der Gehalt der obigen Lösung an Kaliumchlorid in dem Maasse wächst, als sich Rubidium etc. durch das zugesetzte Kaliumplatinchlorid ausgeschieden hat, so geschieht es, dass sich neben dem Rubidium- etc. Platinchlorid zugleich auch Kaliumplatinchlorid auszuscheiden beginnt, so dass die Flüssigkeit noch Rubidium enthält, während doch schon neben dem Rubidiumplatinchlorid auch Kaliumplatinchlorid herausfällt. Man muss daher die kalt gesättigte Kaliumplatinchloridlösung zu der vorher erhitzten Flüssigkeit hinzusetzen und sie dann bis zum Herauskrystallisiren des Kaliumchlorids eindampfen. Hierbei wird das sich ausscheidende Kaliumplatinchlorid nach und nach in Rubidiumplatinchlorid umgesetzt, und man gelangt so zu einer möglichst vollständigen Abscheidung des Rubidiums etc.

Indessen muss man immer noch die Flüssigkeit auf Rubidium mittelst des Spectralapparats untersuchen, und wenn sie davon noch enthält, eine neue Abdampfung unter Zusatz von etwas Kaliumplatinchloridlösung vornehmen. Obwohl, wie man sieht, die vollständige Abscheidung der genannten

Metalle durch dieses Salz, welches hierzu zuerst von Lefebvre vorgeschlagen wurde*), mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, so ist, wie ich glaube, dieselbe doch der fractionirten Fällung mit Platinchlorid weit vorzuziehen, weil die Arbeit damit doch noch eine geringere ist, und man mit einer weit kleineren Menge von Platin ausreicht.

Das durch die vorhergehenden Operationen abgeschiedene Gemenge von Rubidium-, Cäsium- und Thalliumplatinchlorid wird nun abgesondert und für sich weiter behandelt.

Aus dem Filtrate erhält man das überschüssig zugesetzte Platin am besten durch Schwefelammonium. Es ist diess Verfahren der Anwendung des Zinks oder des Traubenzuckers bei weitem vorzuziehen.

Aus der vom Platinsulfid getrennten Flüssigkeit ist endlich noch das Lithium zu gewinnen. Diess geschieht, indem man dieselbe concentrirt und das Lithion als kohlen-saures Salz mit kohlen-saurem Natron fällt. Hat man hierbei vorher das Natrium- und Kaliumchlorid durch Herauskrystallisiren grösstentheils entfernt und das Ammoniak durch Zusatz von Aetznatron vertrieben, so kann man die Mutterlauge, aus der das Lithion gefällt wurde, und die immer noch etwas Lithion und einen Ueberschuss von kohlen-saurem Natron enthält, wieder bei der nächsten Operation verwenden.

Hinsichtlich der Bearbeitung des Glimmers von Zinnwald gilt was vom Lepidolith angeführt wurde, da beide Mineralien, im Ganzen genommen, dasselbe Verhalten zeigen. Der Glimmer schmilzt jedoch leichter, schäumt dabei weniger auf als der Lepidolith und giebt eine dunkelgrüne glasartige Masse, deren Dichte 2,27 beträgt. Da derselbe weit mehr Eisen enthält als der Lepidolith, so ist es vortheilhafter, die Oxydation desselben mit unterchlorigsaurem Natron als mit Salpetersäure zu bewirken. Die weitere Behandlung bleibt ganz dieselbe.

Das hier angegebene Verfahren zur Gewinnung des Lithions etc. aus den genannten Lithionglimmern, welches sich wohl ohne Anstand auch auf alle anderen Glimmer

*) Dies. Journ. LXXXVIII, 84.

dieser Art anwenden lassen wird, bietet demnach den Vortheil, dass es, ohne complicirter zu sein als das von Fuchs angegebene, gestattet, weit grössere Quantitäten des Minerals auf einmal in Arbeit zu nehmen, indem man dasselbe nicht mit anderen Körpern zu mengen braucht, um es aufzuschliessen. Die auszuwaschenden Massen sind daher geringer, und folglich ist auch die Menge der abzudampfenden Flüssigkeit eine bei weitem nicht so grosse als bei jedem anderen Verfahren.

Das Schmelzen der genannten Mineralien geht überdiess rascher vor sich und bedarf weniger Brennmaterial als das anhaltende Glühen des Gemenges derselben mit den sonst zum Aufschliessen dienenden Substanzen. Die Aufschliessung ist ferner eine vollständige und daher sowohl aus diesem Grunde, als auch weil man die geringeren Massen besser auswaschen kann, die Ausbeute eine grössere.

Jedenfalls finden sich in einer Sodafabrik alle Bedingungen zur vortheilhaften Bearbeitung der Lithionglimmer vereinigt, theils weil die Nebenproducte wieder in diese Fabrikation zurückkehren, oder anderweitige Verwendung finden, wie die Thonerde und die lösliche Kieselsäure, deren Gewicht nahezu die Hälfte von dem des verarbeiteten Materials beträgt, hauptsächlich aber, weil Salzsäure und kohlen-saures Natron die einzigen Materialien sind, die bei dem angegebenen Verfahren gebraucht werden, wenn man nur die Gewinnung des Lithions, nicht aber auch die weitere Bearbeitung der hierbei bleibenden Mutterlaugen auf Rubidium etc. beabsichtigt.

Diess dürfte auch für Sodafabriken das zweckmässigste sein, weil die Operationen, welche zur Gewinnung des Rubidiums etc. nothwendig sind, obwohl an sich sehr einfach, doch nicht mehr gut in den Betrieb einer Sodafabrik passen. Für diesen Fall wäre es am geeignetsten, zuerst das Lithion durch kohlen-saures Natron von den Chloriden des Rubidiums etc. abzuscheiden, dann die von dem kohlen-sauren Lithion getrennte Flüssigkeit mit Salzsäure zu sättigen, das Kochsalz durch Abdampfen, so weit diess ohne Verlust von Rubidiumchlorid geschehen kann, zu entfernen und die noch etwas lithionhaltige Mutterlauge, zur Trockenheit ein-

gedampft, als ein vorzügliches Rohmaterial zur Gewinnung des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums in den Handel zu bringen.

Die weiter unten folgenden Zahlen zeigen, dass eine Fabrik, die nur 1000 Ctr. Lepidolith im Jahre verarbeitet, ungefähr 78 Ctr. kohlen-saures Lithion erhalten kann; die Mutterlauge giebt dann 6,5 Ctr. cäsiumhaltiges Rubidiumchlorid und 6 Pfd. Thallium. Die gleiche Quantität Glimmer von der Beschaffenheit des hier untersuchten giebt eine Ausbeute von 37 Ctr. kohlen-saurem Lithion, 9 Ctr. Rubidiumchlorid, das reicher an Cäsium ist als das aus dem Lepidolith gewonnene und etwas mehr Thallium als der Lepidolith enthält.

Es wäre noch zu untersuchen, ob das angegebene Verfahren nicht dahin abgeändert werden könnte, dass statt des kohlen-sauren Natrons kohlen-saures Kali in Anwendung gebracht würde. Hierdurch liessen sich die ungefähr 12 p.C. von kohlen-saurem Kali, welche dem Kaliumgehalte der Lithionglimmer entsprechen, in Form von 13 p.C. Kaliumchlorid gewinnen, und vielleicht auch sonst noch einige Vortheile erreichen.

Es erübrigt nun noch, einige numerische Daten anzuführen, welche zur Bestätigung mehrerer im Vorhergehenden gemachten Angaben dienen sollen. Eine förmliche Analyse der beiden Glimmer, um etwa einen Beitrag zur Kenntniss der chemischen Constitution dieser Mineralien zu liefern, wurde hierbei vor der Hand nicht beabsichtigt. Ich glaube diess hier besonders hervorheben zu müssen, damit die Lücken, welche die vorliegende Arbeit lässt, nicht als unabsichtliche erscheinen und dadurch zu einen Vorwurf gegen dieselbe Veranlassung geben.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde eine grössere Menge der genannten Mineralien, als man gewöhnlich zu einer Analyse nimmt, nach dem hier mitgetheilten Verfahren quantitativ behandelt, sowohl um die darin in so geringer Menge vorkommenden Stoffe sicherer bestimmen, als auch um den Verlauf der ganzen Operation besser verfolgen zu können.

Quantitative Bestimmung des Lepidoliths.

Mit Salzsäure auf die angegebene Weise aufgeschlossen hinterlassen

37,884 Grm. geschmolzener und aufs feinste geschlämmter Lepidolith

20,133 „ eines vollkommen weissen Rückstandes, der beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron an dieses

19,866 „ Kieselsäure abgibt. Die hierbei zurückbleibenden

0,267 „ bestehen aus 0,221 beigemengtem Quarz und nur aus 0,046 unaufgeschlossenem Mineral.

Der Gewichtsverlust beim Schmelzen beträgt 1,504 p.C.

Aus diesen Daten ergeben sich nun folgende Werthe:

100 Theile von ungeschmolzenem Lepidolith entsprechen

98,496 geschmolzenen und enthalten

51,386 Kieselsäure.

Hieraus und mit Berücksichtigung des im kohlen sauren Natron unlöslichen aus Quarz und unaufgeschlossenem Mineral bestehenden Rückstandes ergibt sich, dass

100 Theile des ungeschmolzenen Lepidoliths

97,802 Theilen des geschmolzenen und reinen, vollkommen aufgeschlossenen Minerals entsprechen, dass ferner

100 Theile von quarzfreiem Lepidolith beim Schmelzen

1,513 p.C. Verlust erleiden würden, und

51,746 Kieselsäure enthalten.

Nach Rammelsberg beträgt der Gehalt an Kieselsäure 51,70, nach der neuesten von Cooper im Laboratorium von Bunsen ausgeführten Analyse 50,32 p.C.*).

Nach Entfernung der Thonerde, des Kalkes etc. durch kohlen saures Natron, und nachdem das alkalische Filtrat mit Salzsäure wieder sauer gemacht worden war, wurde das Kalium, Rubidium, Cäsium und Thallium durch Platinchlorid gefällt und der Niederschlag auf die bekannte Art mit Wasser behandelt. Nach dieser ersten Reinigung wurde derselbe durch Wasserstoffgas bei niedriger Temperatur re-

*) Dies, Journ. LXXXV, 125.

ducirt und das hinreichend verdünnte Filtrat nochmals mit Platinchlorid gefällt. Das so erhaltene, gut ausgewaschene Rubidiumplatinchlorid wog 0,6415 Grm. und das daraus erhaltene Rubidiumchlorid zeigte ausser den Cäsiumlinien nur noch sehr schwach die Linien von Lithium und Natrium.

Nimmt man wegen des geringen Cäsiumgehaltes an, dass das erhaltene Doppelchlorid reines Rubidiumplatinchlorid ist, so entsprechen demselben 0,536 p.C. von Rubidiumoxyd im ungeschmolzenen Mineral. Eine Chlorbestimmung des Gemenges der Chloride des Rubidiums und Cäsiums, um daraus den Gehalt desselben an jedem dieser Metalle zu berechnen, wurde nicht vorgenommen, da diess für den vorliegenden Zweck nicht nothwendig war und ich auf diesen Gegenstand bei einer anderen Gelegenheit zurückkomme. Bunsen fand (l. c.) den Gehalt an Rubidium- und Cäsiumoxyd = 0,24 p.C., also noch um etwas kleiner als die Hälfte der obigen Menge. Ich war leider nicht in der Lage, dem Grunde dieser bedeutenden Abweichung weiter nachzuforschen, auch verunglückte ein zweiter Versuch mit einer grösseren Menge von Lepidolith, der dem vorhergehenden hätte zur Controle dienen sollen. Da indess auch hinsichtlich des Lithiumgehaltes eine ähnliche Abweichung stattfindet und der Fluorgehalt, wie weiter unten gezeigt werden wird, ebenfalls nicht stimmt, so scheint eine wirkliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Lepidoliths, die bei diesem Minerale nicht befremden darf, die Ursache dieser Nichtübereinstimmung zu sein. Auch bei der fabrikmässigen Bearbeitung der Glimmer von einem Fundorte ergeben sich Differenzen im Gehalte an Alkalien. Ob der zum Aufschliessen verwendete Kalk hierauf nicht von Einfluss ist, wäre zu untersuchen. Allen hat (l. c.) aus dem Lepidolith von *Hebron* in *Maine* (N. A.) 1,64 p.C. Platindoppelchlorid erhalten, was mit der oben gefundenen Menge dieser Platinverbindung, nämlich 1,66, sehr nahe übereinstimmt. Der Lepidolith aus Amerika enthält jedoch mehr Cäsium als Rubidium, und zwar im Verhältniss wie 3 : 2.

Die obige Menge des Minerals gab 3,117 Grm. $3\text{LiO}, \text{PO}_5$, d. i. 1,209 Lithiumoxyd, was 3,19 p.C. dieses

Oxydes oder 1,476 p.C. Lithium für den ungeschmolzenen Lepidolith entspricht. Bei einer zweiten Bestimmung ergaben sich für den geschmolzenen Lepidolith 1,66 p.C. Lithium, daher für das reine Mineral 1,64 p.C. Im Mittel enthält also der Lepidolith 1,56 p.C. Lithium.

Der von Cooper analysirte Lepidolith hingegen enthält 0,592 p.C. Lithium, d. i. 1,27 p.C. Lithiumoxyd, also nahe in demselben Verhältniss weniger wie vom Rubidium.

Der Fluorgehalt des geschmolzenen Lepidoliths wurde = 6,75 gefunden, daher beträgt der des reinen, geschmolzenen Minerals 6,8 p.C. und der des reinen nicht geschmolzenen 6,65. Aber auch diese Zahl ist noch um etwas zu klein, da beim Schmelzen des Minerals etwas Wasserstoffkieselfluor abweicht. Aus der Analyse von Cooper berechnet sich der Gehalt an Fluor nur zu 5,56.

Zum Behufe einer wenigstens beiläufigen Bestimmung des Thalliums wurde der durch Reduction der Platinverbindung von der ersten Fällung erhaltene Platinmohr, nach Entfernung des Rubidiumchlorids in Königswasser gelöst. Da diesem das ganze Thallium als Chlorür beigemengt ist, so bildet sich wieder Thalliumplatinchlorid, das sich sehr vollständig abscheidet, wenn die Lösung bis zur Verjagung der freien Säure abgedampft und die trockene Masse wieder in Wasser gelöst wird. Aus der obigen Menge des geschmolzenen Minerals wurden auf diese Weise 0,0023 Grm. TiPtCl_3 erhalten, welchen 0,006 p.C. Thallium entsprechen.

Für den technischen Zweck ist diese Art, das Thallium zu gewinnen, wohl die einfachste. Wie gross der Grad der Genauigkeit ist, der auf diese Weise erreicht werden kann, müssen spätere Versuche lehren. Eine Fehlerquelle ist jedenfalls die, dass es sehr schwer, wenn nicht ganz unmöglich ist, den Platinmohr vollkommen auszuwaschen. Auch im obigen Falle waren im Spectrum der Thalliumplatinverbindung auch noch die Rubidiumlinien, allerdings nur sehr schwach, sichtbar.

Quantitative Behandlung des Glimmers aus Zinnwald.

Dieser Glimmer wurde zu der folgenden Untersuchung in dem Zustande benutzt, wie er im Handel vorkommt, nämlich als ein aus dünnen Plättchen bestehendes, fast weisses, ziemlich grobes Pulver mit beigemengten Quarzkörnchen, die in der geschmolzenen dunkelgrünen Masse als eingesprenzte weisse Punkte in ziemlicher Menge erscheinen.

Für den vorliegenden Zweck war es nicht nothwendig, ein reineres Material zu wählen, da es sich ja zunächst nur um die Ermittlung der Mengen handelte, in welchen das Lithium, Rubidium etc. in diesem Glimmer wie er eben vorkommt, enthalten sind, und da überdiess die angewandte Methode gestattet, die aus dieser Beimengung herrührenden Fehler zu eliminiren.

Bei der angegebenen Behandlung mit Salzsäure hinterlassen

55,55 Grm. von geschmolzenem Glimmer

30,188 „ Rückstand.

Wird dieser mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Natron gekocht, so lösen sich davon

25,538 Kieselsäure, und

4,65 Grm. bleiben ungelöst.

Dieser Rückstand von 4,65 Grm. besteht, wie weiter unten gezeigt werden wird, zum grössten Theil aus Quarz, der ursprünglich diesem Glimmer beigemengt ist, und einer sehr kleinen Menge von nicht aufgeschlossenem Mineral.

Die 55,55 Grm. geschmolzenen und verunreinigten Glimmers entsprechen daher

50,9 Grm. von reinem und geschmolzenem.

Durch das Schmelzen erleidet dieser Glimmer einen Gewichtsverlust von 0,727 p.C.*)

100 Thle. ungeschmolzenen Glimmers, welche 99,273 geschmolzenen unreinen entsprechen, enthalten daher

*) Lohmeyer giebt den Gewichtsverlust beim Schmelzen zu 0,22 p.C. an (Pogg. Ann. LXI, p. 844), was aber wegen ungenügender Erhitzung zu gering ist; Stein fand für denselben 0,43. Aus den weiter unten angegebenen Daten folgt, dass der Gewichtsverlust des reinen Minerals 0 779 beträgt.

45,639 Kieselsäure, und

8,31 Quarz, nebst dem Theil des Minerals, der bei der Behandlung mit Salzsäure nicht aufgeschlossen wurde.

90,963 Th. weder Quarz enthaltenden, noch unvollkommen aufgeschlossenen geschmolzenen Glimmers entsprechen daher 100 Th. von ungeschmolzenem und verunreinigten Glimmer.

Der Rückstand von 8,31 wurde mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen und es ergab sich, dass derselbe

7,436 Kieselsäure enthielt, dass daher nur

0,874 p.C.

für die Basen und übrigen Bestandtheile des Minerals mit Ausnahme der Kieselsäure bleiben. Legt man den obigen Gehalt des Minerals an Kieselsäure zu Grunde, so berechnet sich mit diesem Verhältnisse die Menge des unaufgeschlossenen Minerals zu höchstens 1,61 p.C.

Aus diesen Daten lässt sich nun auch der Gewichtsverlust berechnen, welchen der reine Glimmer ohne Quarzbeimengung beim Schmelzen erlitten hätte. Da nämlich dieser Glimmer 8,31 — 1,61 = 6,7 Quarz beigemischt enthält, so entsprechen 100 Th. des nicht geschmolzenen verunreinigten Glimmers 93,29 Thln. des reinen, nicht geschmolzenen.

Da aber der unreine Glimmer durch das Schmelzen 0,727 p.C. verliert, so würde der Verlust, welchen der quarzfreie Glimmer hierbei erleidet, 0,78 p.C. betragen.

Der quarzfreie Glimmer enthält demnach

49,782 p.C. Kieselsäure.

Stein fand darin 48,65, Rammelsberg 46,52 p.C.

Nach Entfernung der Basen mit kohlensaurem Natron wurden aus dem Filtrate mit Platinchlorid 1,361 Grm. von den mit aller Vorsicht gereinigten Platindoppelchloriden erhalten. Diesen entsprechen, für das unreine geschmolzene Mineral 0,437 Rubidiumoxyd, das etwas Cäsium enthält, also in Procenten 0,78, was für das reine Mineral 0,83 Rubidiumoxyd oder 0,75 Rubidium giebt.

Ein Versuch, der mit 21 Pfund (11,76 Kilogr.) geschmolzenen Glimmers angestellt wurde, gab 104,75 Grm. sehr reines, nur cäsiumhaltiges Rubidiumchlorid. Nimmt man an,

dass bei dieser Bearbeitung 10 p.C. an beigemengter Kieselsäure und unaufgeschlossenem Minerale zurückblieben, so beträgt die Menge des erhaltenen Rubidiumchlorids 0,986 p.C. oder 0,694 Rubidium, was mit dem obigen Resultate gut übereinstimmt.

Aus der von 55,55 Grm. Glimmer herrührenden Lösung wurden ferner erhalten 2,371 Grm. $3\text{LiO}, \text{PO}_5$, was auf das reine Mineral berechnet 0,814 p.C. Lithium giebt. Eine zweite Bestimmung ergab 0,61 p.C. Lithium für das unreine geschmolzene Mineral, daher für das reine nicht geschmolzene 0,65 p.C. oder im Mittel 0,73 p.C. Lithium, also um 0,17 mehr als Rammelsberg in dem von ihm untersuchten Glimmer aus Zinnwald gefunden hat.

Mit einer Menge von 2,07 des geschmolzenen Minerals wurde das Fluor bestimmt und 0,283 Fluorcalcium erhalten; diess giebt für das reine ungeschmolzene Mineral 7,26 p.C. Fluor. Rammelsberg fand darin 7,47 Fluor; da aber die obige Bestimmung sich auf das geschmolzene Mineral bezieht, so ergibt sich, dass der Gehalt des von mir verwendeten Glimmers an Fluor etwas grösser ist als der des von Rammelsberg untersuchten.

Die 55,55 Grm. geschmolzenen Glimmers gaben endlich auf die oben angegebene Weise behandelt 0,0071 Thalliumplatinchlorid, welchen 0,0035 Thallium, d. i. 0,0065 p.C. dieses Metalles im reinen Minerale entsprechen.

Der von den 21 Pfund Glimmer erhaltene Platinmohr gab 1,18 Thalliumplatinchlorid, das ist 0,58 Thallium oder im reinen Minerale 0,005 p.C., eine Zahl, die jedenfalls zu klein ist, weil die Platinlösung noch Thallium enthielt. Aus der Platinverbindung gewinnt man das Thallium leicht, wenigstens zum grössten Theil, indem man dieselbe mit fein granulirtem Zink kocht, vorher aber dem Wasser einige Tropfen Salzsäure zusetzt. Die Reduction des Thalliums und des Platins erfolgt nach kurzer Zeit vollständig. Man löst nun das überschüssig angewendete Zink durch Salzsäure und entfernt das Zinkchlorid durch Auswaschen. Hierbei findet kein Verlust von Thallium statt, wie man sich durch eine Spectralbeobachtung überzeugen kann. Kocht man nun das zurückbleibende Gemenge von Thallium und

Platin mit Salpetersäure, so wird der grösste Theil des Thalliums gelöst, während eine geringe Menge desselben auch durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure davon nicht getrennt werden kann. Diese kleine Menge von Thallium bleibt aber beim Auflösen des Platins als Thalliumplatinchlorid zurück und wird so wieder gewonnen.

Schliesslich sei nur noch bemerkt, dass für den eigentlichen Zweck der vorliegenden Abhandlung es wohl nicht nothwendig war, auf so viele Details der Analyse der hier behandelten Glimmer einzugehen, wie diess eben geschehen ist. Es hätte die Bestimmung des Lithiums, des Rubidiums mit dem beigemengten Cäsium und die des Thalliums genügt.

Ich wollte jedoch die Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne zu zeigen, dass die hier mitgetheilte Methode der Aufschliessung der Glimmer nicht blos für die Bearbeitung derselben im Grossen die vortheilhafteste ist, sondern dass sie, wie ich glaube, auch für die so überaus schwierige Analyse derselben vor den anderen bisher befolgten den Vorzug verdient. Es ist hier nicht der geeignete Ort, näher auf diesen Gegenstand einzugehen, es dürfte jedoch genügen, hervorzuheben, dass es nach dieser Methode möglich ist, den wahren Gehalt der Glimmer an Kieselsäure richtig zu bestimmen und sich davon unabhängig zu machen, ob dieselben Quarz oder auch andere Mineralien beigemengt enthalten, wenn die letzteren nur beim Schmelzen nicht eine ähnliche Veränderung erleiden wie der Glimmer, so wie auch davon, dass ein Theil des Minerals durch zufällige Umstände der Einwirkung der Salzsäure entgangen sein kann. Dass die Kieselsäure, welche von der Salzsäure ausgeschieden wurde und dem Minerale als Bestandtheil angehörte, bei der Behandlung mit kohlen saurem Natron nicht vollständig gelöst werde, wie diess H. Rose bei mehreren titanhaltigen Mineralien beobachtet hat, ist hier wohl nicht zu besorgen.

Indess bleiben noch manche Schwierigkeiten hinsichtlich der Bestimmung mehrerer Bestandtheile der Glimmer

übrig, deren Bestätigung eine Anzahl zeitraubender Untersuchungen erfordert, die mich noch beschäftigen und bei welchen mich Herr Adjunct Weselsky und Herr Priwoznik thätigst unterstützen, wie sie diess auch schon bei den vorhergehenden gethan haben.

L.

Extractum carnis.

Von

J. v. Liebig.

Seit meinen Untersuchungen über das Fleisch im Jahr 1847 (Ann. d. Chemie LXII, im Auszuge dies. Journ. XLIII, 281) habe ich mich fortwährend bemüht, in Ländern, wo das Rindfleisch einen niedrigeren Preis hat als bei uns, die Fabrikation von Fleischextract nach der von mir beschriebenen Methode zu veranlassen.

Seit der Einführung dieses Fleischextracts (welches nicht mit dem sog. Consommé oder den Bouillontafeln verwechselt werden darf) in die bayerische Pharmacopöe hat sich in der That dessen grosse Wirksamkeit in Fällen von gestörter Ernährung, Verdauung und körperlicher Schwäche bewährt, und es genügt vielleicht, um einen Begriff von dem ausgedehnten Gebrauche des Fleischextracts als Arzneimittel zu geben, wenn ich hier anführe, dass in der hiesigen Hofapotheke jährlich nahe an 5000 Pfund Rindfleisch für diesen Zweck verwendet werden. Bemerkenswerth dürfte es sein, dass ein grosser Theil des Fleischextracts in den bayerischen Apotheken im Handverkauf, d. h. ohne ärztliche Vorschrift verbraucht wird, ein unzweideutiges Zeichen, dass es zu einem Hausmittel geworden ist, zu welchem die Personen, welche die wohlthätigen Wirkungen des Fleischextracts in der Form von Arznei erfahren haben, bei ähnlichen Gesundheitsstörungen von selbst zurückkehren; es sind diess oft ganz arme Leute, welche am wenigsten geneigt sind, Geld