IV. Ueber den Stafsfurtit; von Dr. A. Steinbeck.

Die in neuerer Zeit vom Hrn. Bergrath Bischof herausgegebene Schrift: »Die Steinsalzwerke bei Stafsfurt« enthält S. 36 eine von der bisher anerkannten, durch die umfassenden Untersuchungen des Hrn. Heintz und Sievert ¹⁾ begründeten Formel für die chemische Constitution des Stafsfurtit abweichende Annahme, insofern Hr. Bergrath Bischof die Existenz jenes Aequivalentes Wasser in dem vom löslichen Chlormagnesiumhydrat befreiten Stafsfurtit nicht anerkennt, welches den HH. Heintz und Sievert Veranlassung zu der Behauptung giebt, daß der Stafsfurtit nicht eine dimorphe Form des Lüneburger Boracit, sondern vielmehr ein wasserhaltiger Boracit sey.

Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes und mit Berücksichtigung des Umstandes, daß die vorgenannten Analytiker den fraglichen Wassergehalt des ausgewaschenen Stafsfurtit nur auf indirectem Wege ermittelten, erschien es dem Verfasser angemessen, die Untersuchungen über den Wassergehalt des Stafsfurtit nach *directer Methode* auszuführen und so die noch streitige Frage der Entscheidung näher zu führen, ob der mit heißem Wasser ausgewaschene, von dem löslichen Chlormagnesiumhydrat befreite Stafsfurtit 1 Aequivalent chemisch gebundenes Wasser enthalte, wie Heintz und Sievert gemäß der Formel

annehmen, oder ob ihm wie dem Lüneburger Boracit nach Bischof die Formel

zukomme.

Behufs Darstellung des zur Ausführung der Untersuchung erforderlichen Materials wurde der Stafsfurtit, wie er aus der Grube kommt, gröblich zerkleint und mit hei-

1) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften Bd. 13.

fsem destillirtem Wasser der Art behandelt, daß die durch Auflösung des Chlormagnesiumhydrat sich bildenden feinsten Theilchen abgeschlämmt werden konnten. Die abgeschlämnte Masse wurde wiederholt mit destillirtem Wasser ausgekocht und schließlich auf ein Filter gebracht, auf welchem das Auswaschen so lange fortgesetzt wurde, bis einige Tropfen des Filtrats auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd nur noch eine ganz schwache Opalisirung erzeugten. Das gänzliche Verschwinden dieser Reaction des Waschwassers ist beim Auswaschen des Stafsfurtit niemals zu erreichen, da derselbe in Wasser nicht absolut unlöslich ist.

Daß Borsäure in Lösung geht, ist leicht nachzuweisen, wenn man etwa 100 CC. der letzten Waschwasser in einer Porzellanschale zur Trocknifs dampft, den Rückstand mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, Alkohol hinzufügt und denselben anzündet, worauf die charakteristische grüne Borsäurefärbung der Weingeistflamme erscheint.

Um das Verhalten des solchergestalt ausgewaschenen Stafsfurtit beim Glühen für sich im Platintiegel kennen zu lernen, wurden 1,3564 Grm. Substanz anfangs bis zum beginnenden Rothglühen des Tiegels und später bei der höchsten Hitze, welche mit einer Berzeliuslampe hervorzubringen ist, längere Zeit geglüht. Es ergaben sich hierbei folgende Resultate:

Vor dem Glühen wog die bei 110° getrocknete Substanz im Tiegel:	20,7944	
Nach $\frac{1}{4}$ stünd. Erhitzen bis zur beginnenden Rothgluth wog das Ganze	20,7934	Verlust also: 0,001 Gr. = 0,0737 Proc.
Nach fernerer $\frac{1}{4}$ stünd. schwacher Erhitzung	20,7932	0,0012 „ = 0,0884 „
Nach $\frac{1}{4}$ stünd. stärkstem Rothglühen	20,7626	0,0318 „ = 2,3444 „
desgl.	20,7456	0,0488 „ = 3,5977 „
desgl.	20,7308	0,0636 „ = 4,6888 „
desgl.	20,7142	0,0802 „ = 5,9127 „
desgl.	20,7033	0,0911 „ = 6,7089 „
desgl.	20,6910	0,1034 „ = 7,6231 „
Nach 1 stünd. stärkstem Rothglühen	20,6820	0,1124 „ = 8,2866 „
desgl.	20,6788	0,1156 „ = 8,5225 „
desgl.	20,6628	0,1316 „ = 9,7021 „

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß der ausgewaschene Stafsfurtit erst bei der stärksten Rothglühhitze einen wesentlichen Verlust erleidet.

Da neben der Verwandlung des Chlormagnesiums in Magnesia auch eine Verflüchtigung von Borsäure stattfand, welche sich als ein weißer Anflug an der inneren Seite des Platindeckels abgesetzt hatte und die Borsäureaction mit Curcumapapier zu erkennen gab, so hätten durch weitere Fortsetzung dieser Versuchsreihe noch höhere Verlustprocente nachgewiesen werden können, was aber ohne Interesse war. Der geglühte Stafsurtit hatte seine weiße Farbe unverändert beibehalten, war jedoch etwas zusammengebacken.

Um nun bei der Wasserbestimmung und der dazu erforderlichen Erhitzung des Stafsurtit die Entweichung des Chlors und der Borsäure zu verhindern, wurde derselbe mit frisch ausgeglühtem Bleioxyd gemengt. In Betreff der Bereitung des geglühten Bleioxyds ist zu erwähnen, daß das käufliche mit nicht unbedeutenden Mengen Kohlensäure behaftete Bleioxyd zuerst fein aufgerieben und dann in kleinen Portionen im Platintiegel bei stetem Umwenden einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wurde, so daß das feine Pulver in zusammengesinterten Massen resultirte, welche sofort nach der Erkaltung im Achatmörser fein gerieben und bis zur Verwendung beständig unter dem Exsiccator aufbewahrt wurden. Trotz dieser sorgfältigen Bereitung erwies sich das Bleioxyd bei einer Vorprüfung doch nicht vollständig frei von allen flüchtigen Bestandtheilen, indem 1,9623 Gr. bei 110° getrocknetes Bleioxyd nach dem Glühen bis zur erfolgten Schmelzung einen Gewichtsverlust von 0,0051 Gr. = 0,26 Proc. erlitten.

Es ist dieses Umstandes an dieser Stelle deshalb besonders Erwähnung gethan, weil hierdurch ersichtlich wird, zu welchen irrigen Resultaten die Wasserbestimmung auf indirectem Wege durch Bestimmung des *Gewichtsverlustes* des mit ausgeglühtem Bleioxyd gemengten Stafsurtit führen kann.

Behufs Ausführung der Wasserbestimmung wurde folgende Vorkehrung getroffen: ein Aspirator führte einen Luftstrom zur Trocknung der Luft durch eine Schwefel-

säureflasche und ein U-förmiges Chlorcalciumrohr, woran sich eine Kugelhöhre anschloß, die zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmt war. Mit der Kugelhöhre stand unmittelbar das zur Aufnahme des aus dem Stafsurtit auszutreibenden Wassers bestimmte und gewogene Chlorcalciumrohr in Verbindung, worauf der Aspirator das Ganze beschloß. Da die in die Kugelhöhre eingetragene Substanz zunächst bei 120° C. getrocknet werden mußte, so war ein Trockenapparat gewöhnlicher Construction zur Aufnahme der Kugelhöhre hergerichtet, so daß während der Erhitzung des Trockenapparates ein constanter trockner Luftstrom durch die Kugelhöhre geleitet werden konnte.

Obgleich der so zusammengesetzte Apparat sich als vollkommen luftdicht erwies, so wurde dennoch vor Beginn der Versuche zur Beseitigung des Bedenkens, daß die durch den Apparat streichende Luft nicht vollkommen wasserfrei sey, während mehrerer Stunden Luft durch den Apparat geleitet. Nach Beendigung dieses Vorversuches hatte die zuvor gewogene Chlorcalciumröhre nicht um $\frac{1}{10}$ Milligrm. zugenommen, so daß hierdurch die vollständige Trockenheit der Luft bewiesen war.

Da eine innige Menge des Stafsurtit mit dem ausgeglühten Bleioxyd innerhalb der Kugelhöhre nicht ausführbar war, so wurde zunächst ein inniges Gemisch beider Substanzen im größeren Maasstabe dargestellt, indem abgewogene Quantitäten beider Körper im Achatmörser durcheinander gerieben wurden, bis sich durchaus keine weißen Stafsurtitmassen vom gelben Bleioxyd unterscheiden ließen. Dieses beständig unter dem Exsiccator aufbewahrte Gemisch war das Material der Untersuchung und bestand aus:

7,0198 Grm. Stafsurtit
45,9923 Grm. Bleioxyd
53,0121 Grm. in Summa

oder aus:

13,2418 Proc. Stafsurtit
86,7581 Proc. Bleioxyd

Nachdem von diesem Gemisch in die zuvor gewogene Kugelhöhre, deren Gummiröhrenverbindungen ebenso wie die der Chlorcalciumröhre während der Wägung durch kleine Glasstäbchen geschlossen wurden, eingetragen und selbiges bei 120° C. bis zur Uebereinstimmung zweier Wägungen getrocknet war, begann der eigentliche Versuch: durch allmähliche Erhitzung bis zur Schmelzung des Inhalts der Kugelhöhre das Wasser des Stafsurtit zu entbinden und durch einen langsamen trocknen Luftstrom in die gewogene Chlorcalciumröhre überzuführen.

Beim *ersten Versuch* betrug das in der Kugelhöhre bei 120° C. getrocknete Gemisch von Stafsurtit und Bleioxyd 10,3542 Gr. worin 13,2418 Proc. = 1,3711 Gr. Stafsurtit. Bevor das Bleioxyd die ihm beim Erhitzen charakteristische braune Farbe angenommen hatte, war ein schwacher Anflug von Wasser in dem zum Chlorcalcium führenden Theil der Kugelhöhre bemerkbar; dieser Umstand bewies, daß schon unter der Rothglühhitze Wasser aus dem bei 120° C. getrockneten Gemisch ausgetrieben wurde und gab Veranlassung, bei den folgenden Versuchen die Substanz vor der Schmelzung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 120° und 250° zu erhitzen, um festzustellen, welche Quantitäten Wasser unter 250° aus dem Stafsurtit ausgetrieben werden können.

Nachdem der Inhalt der Kugelhöhre bei diesem Versuch geschmolzen war, zeigte sich in dem zum Chlorcalciumrohr führenden Theil der Kugelhöhre in unmittelbarer Nähe der Kugel ein weißer sehr schwer flüchtiger ringförmiger Anflug, welcher wegen seiner geringen Masse nicht näher untersucht werden konnte und wahrscheinlich aus Borsäure bestand. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs betrug 0,0083 Gr. also auf 1,3711 Gr. Stafsurtit:

= 0,6053 Proc. Wasser.

Zu bemerken ist, daß bei diesem wie den folgenden Versuchen die Kugel trotz des vorsichtigsten allmählichen Erkaltens ihres Inhaltes nach der Schmelzung nicht vor dem Zerspringen bewahrt werden konnte, so daß eine den

Gewichtsverlust des Gemisches nach der Schmelzung angebende Wägung der Kugelhöhre nicht mit Sicherheit auszuführen war.

Bei den folgenden Versuchen, deren Resultate der Uebersichtlichkeit wegen tabellarisch zusammengestellt sind, wurde das Gemisch, nachdem es bei 120° C. in der Kugelhöhre getrocknet war, 1½ Stunden bei den Temperaturen von 150°, 185°, 220°, und 250° C. im Trockenapparat unter beständiger Ueberleitung eines langsamen Stroms trockener Luft erhitzt und dann erst geschmolzen.

Da die Versuche I bis IV mit einem Gemenge angestellt wurden; in welchem sich Mineralsubstanz von einer größeren Stafsfurtitknohle befand, so wurde, um auch ein anderes Stück Mineral in gleicher Weise zu untersuchen, eine neue Menge Stafsfurtit im natürlichen Zustande ausgewaschen und ebenso nach dem Trocknen mit ausgeglühtem Bleioxyd gemengt, wie weiter oben beschrieben worden.

Dieses Gemisch bestand aus:

0,8336 Grm. ausgewasch. Stafsfurtit
und 4,3882 Grm. Bleioxyd
5,2218 Grm. in Summa

und enthält 15,9638 Proc. Stafsfurtit.

Die Resultate waren folgende:

Bezeichnung des Versuchs	Angewendete Menge des Gemisches von ausgewaschenem Stafsfurtit und Bleioxyd	Absolute Menge des ausgewaschenen Stafsfurtit	Aus dem bei 120° getrockneten Gemenge wurde Wasser ausgetrieben, berechnet in Procenten auf die zum Versuch angewendete Menge ausgewaschenen Stafsfurtit, bei					
			150° C.	185° C.	220° C.	250° C.	nach der Schmelzung	in Summa
	Gr.	Gr.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
I	10,3542	1,3711	—	—	—	—	0,6053	0,6053
II	9,958	1,3186	0	0,3033	0,0455	0,1365	0,1061	0,5915
III	8,0611	1,0674	0	0,3374	0	0,1030	0,1498	0,5902
IV	7,2234	0,9565	0	0,1359	0,3032	0,0418	0,1045	0,5854
V	5,149	0,822	0	0,1460	0,3644	0	0,1216	0,6326
Durchschnitt							0,1205	0,601

Die übereinstimmenden Resultate vorstehender Versuche beweisen, daß der bei 120° getrocknete und ausgewaschene

Staßfurtit noch etwas Wasser enthält, wie dies ein qualitativer Versuch auch leicht beweist, und daß dieses Wasser im Gesamtbetrage von 0,601 Proc. zum größten Theil (0,481 Proc.) zwischen 200 bis 250° C. ausgetrieben werden kann, während das zwischen 250° C. bis zur Schmelzung des Gemenges entweichende Wasser im Mittel der vier letzten Versuche nur 0,1205 Proc. beträgt. Da aber 1 Aeq. chemisch gebundenes Wasser im Staßfurtit nach der Formel

2 Proc. Wasser erfordert und die im Staßfurtit vorhandenen 0,601 Proc. Wasser zum größten Theil bei 250° C. entbunden werden, so liegt die Erklärung nahe, daß jene 0,601 Proc. Wasser durch Einschluss von Mutterlauge in den mikroskopischen prismatischen Kryställchen, aus welchen, wie schon G. Rose bemerkt, der Staßfurtit besteht, beim Auswaschen zurückgehalten werden.

Daß das zwischen Krystalllamellen eingeschlossene Mutterlaugenwasser, als welches die im Staßfurtit enthaltenen 0,601 Proc. Wasser anzusprechen seyn dürften, erst bei sehr hoher Temperatur ausgetrieben wird, beweist das in den Kochsalzkrystallen sehr energisch zurückgehaltene Decrepitationswasser, welches nach Bischof (siehe Karsten's Archiv Bd. 23, S. 619) erst bei 180 bis 200° R. ausgetrieben wird.

Berücksichtigt man schließlich den Umstand, daß auch der krystallisirte, von allen Gyps sorgfältig befreite Lüneburger Boracit geringe Mengen Wasser enthält, wie Hr. Prof. Heintz im Februarheft S. 109 der Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften angiebt, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß eine Verschiedenheit in der chemischen Constitution zwischen dem ausgewaschenen Staßfurtit und dem Lüneburger Boracit nicht besteht und ersterer als eine dimorphe Form des Boracit anzusehen ist.

Eisleben, 27. Jan. 1865.