Ueber die Isomorphie der Vitriole; von *Weltzien*.

Rammelsberg's Arbeit : „über das Verhältniß, in welchem isomorphe Körper zusammen krystallisiren, und den Einfluß derselben auf die Form der Krystalle“ *) veranlaßt mich zu der Mittheilung, daß auch ich schon seit längerer Zeit mit einer Untersuchung in ganz ähnlicher Richtung beschäftigt bin, und eine große Anzahl von Analysen zu diesem Zweck theils selbst ausgeführt habe, theils durch meine Assistenten habe ausführen lassen.

Meine Untersuchungen führten mich zur Ueberzeugung der Nothwendigkeit, neue Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse der in Frage kommenden Salze bei verschiedenen Temperaturgraden anstellen zu lassen. Mit dieser Arbeit ist mein Assistent Hr. Tobler gegenwärtig beschäftigt und wird dieser den ersten Theil seiner Untersuchungen, umfassend : „die Löslichkeitsverhältnisse der schwefelsauren Bittererde, des Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Manganvitriols und der Verbindungen derselben mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd“, demnächst in diesen Annalen bekannt machen.

Obgleich die von mir begonnene Arbeit bisher noch geringe Resultate geliefert hat, so stehe ich doch nicht an, dieselben zu veröffentlichen, um so mehr, als ich damit auch den Schein von mir fern halten möchte, als seyen meine vorliegenden Untersuchungen durch die Arbeit von Rammelsberg inducirt worden.

Die bekannte Erscheinung, daß bei der fractionirten Krystallisation eines Gemenges von schwefelsaurem Nickel-oxydul-Ammoniumoxyd und schwefelsaurem Kobaltoxydu-

*) Pogg. Annalen XCI, 321.

Ammoniumoxyd zuerst kobaltreichere, dann nickelreichere Krystallisationen gewonnen werden, führte mich zunächst zu der Untersuchung, bis zu welchem Minimum die Menge des einen Salzes in den Krystallen des andern herunter gebracht werden könne. Diese Minima bezeichne ich als die Resultirende der Stärke der Adhäsion einerseits der beiden Salze unter sich und anderseits dieser zum Wasser *).

Die Schwierigkeit der genauen Trennung des Nickeloxyduls vom Kobaltoxydul, bei der Nothwendigkeit einer grossen Reihe von Analysen, führten mich dazu, diese Verhältnisse zunächst bei Anwendung der Lösungen zweier für sich nicht isomorphen Salze zu erforschen, welche aber zusammen theils in der Form des einen, theils in der Form des andern krystallisiren. Ich wählte dazu die Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefelsaurem Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul, und suchte also zu ermitteln, bis zu welchem Maximum die letzteren Salze noch in die Krystalle des Kupfervitriols eintreten können, ohne dafs dessen Krystallform dabei eine Aenderung erleidet; wie gross ferner die Menge des Kupfervitriols in den gemischten Krystallisationen dieses Salzes mit Zink, Eisen und Nickelvitriol seyn kann, während die Krystallform die der letztgenannten Vitriole bleibt. Eine ganz ähnliche Frage hatte sich auch Rammeisberg (l. c. S. 322) gestellt.

Die betreffenden zwei Salze wurden zu gleichen Aequivalenten angewendet, zur Analyse nur die gut ausgebildeten einzelnen Krystalle ausgesucht und die Mutterlauge ein wenig erwärmt, um kleine ausgeschiedene Krystallisationen wiederum zu lösen. Natürlich blieb in dem Masse, als Krystalle sich bildeten, welche reicher an dem einen Salze waren, eine

*) Mein Grundriss der theoretischen Chemie S. 43. Karlsruhe 1854.

Mutterlauge zurück, welche mehr von dem andern Salze enthielt.

Versuche mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd.

Form des Kupfervitriols :

in 100 Salz :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
ZnO	1,50	1,77	1,82	2,10	2,15	2,19	2,23	2,29	2,36	2,37 pC.
CuO	30,20	29,80	30,04	nicht best.	28,32	30,08	29,54	nicht best.	29,61	30,01 „

Form des Zinkvitriols :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
ZnO	18,95	19,37	19,83	19,80	19,89	20,54	21,50	21,00	22,83	23,28	23,77 pC.
CuO	10,80	8,89	7,90	8,21	7,96	nicht best.	n. best.	7,54	4,41	3,37	3,65 „

Versuche mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul.

Hier bildeten sich zuerst Krystalle von der Form des Eisenvitriols :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
FeO	18,46	15,72	14,42	13,78	12,84	11,91 pC.
CuO	8,24	11,62	13,09	13,24	13,44	14,91 „

Form des Kupfervitriols :

	I.	II.
FeO	2,42	2,84 pC.
CuO	nicht bestimmt	35,32 „

Versuche mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Nickeloxydul.

Es bilden sich zuerst Krystalle in Form des Kupfervitriols :

	I.	II.	III.
NiO	1,25	1,07	1,26 pC.
CuO	31,00	29,82	31,56 „

Form des Nickelvitriols :

	I.	II.
NiO	18,46	18,27 pC.
CuO	8,16	9,19 „

Rechnet man nun die Gewichtsmengen von Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul, welche sich in den Krystallisationen auf 100 Gewichtstheile Kupferoxyd vorfinden, so ergeben sich folgende Werthe :

CuO	:	ZnO	:	FeO	:	NiO
Form des Kupfervitriols :						
100 :	}	4,9		11,2		4,0
		5,9				3,6
		6,0				3,9
		7,6				
		7,3				
		7,5				
		7,9				
		7,9				

Monoklinometrische Form :

CuO	:	ZnO	:	FeO	:	NiO
100 :	}	175		80,1		198
		217		96		226
		251		104		
		241		110		
		249		135		
		278		224		
		517				
		690				
		651				

Somit ist nach meinen Untersuchungen, bei Beibehaltung der Form des Kupfervitriols, das Maximum des eintretenden

$$\text{NiO} = 1,26 \text{ pC.}$$

$$\text{ZnO} = 2,37 \text{ „}$$

$$\text{FeO} = 2,84 \text{ „}$$

oder nach Aequivalenten ungefähr wie

$$1 \text{ Mol. NiO} : 23 \text{ Mol. CuO}$$

$$1 \text{ „ ZnO} : 13 \text{ „ „}$$

$$1 \text{ „ FeO} : 8 \text{ „ „}$$

oder auf die Vitriole gerechnet, bei der Annahme, daß die eintretenden Nickel-, Zink- und Eisenvitriole 5 Aeq. Krystallwasser enthalten, wie es die Vorstellung der Isomorphie verlangt :

In 100 Theilen Nickel-Kupfervitriol $4,09 \text{ NiS} + 5 \text{ aq.}$ und $95,91 \text{ CuS} + 5 \text{ aq.}$

In 100 Theilen Zink-Kupfervitriol $7,19 \text{ ZnS} + 5 \text{ aq.}$ und $92,81 \text{ CuS} + 5 \text{ aq.}$

In 100 Theilen Eisen-Kupfervitriol $10,82 \text{ FeS} + 5 \text{ aq.}$ und $89,18 \text{ CuS} + 5 \text{ aq.}$

Daß diese Vitriole mit 5 Mol. Krystallwasser sich in der Krystallisation vorfinden, ist eine Voraussetzung, welche direct bei der geringen Menge dieser eintretenden Verbindungen schwer zu bestätigen ist. Ein krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul mit 5 Mol. Wasser ist nicht bekannt, eben so wenig ein derartiges schwefelsaures Nickeloxydul; vom schwefelsaurem Zinkoxyd aber beschreiben Schindler und Kühn derlei Krystallisationen *), jedoch ohne Angabe einer Krystallform.

Dagegen krystallisirt bekanntlich das schwefelsaure Manganoxxydul mit 5 Mol. Krystallwasser und ist mit schwefelsaurem Kupferoxyd isomorph. Es war somit zu erwarten, daß man bei den Krystallisationen aus den Lösungen eines Gemenges dieser beiden Salze Krystalle in der Form des Kupfervitriols, mit einer beträchtlicheren Menge von schwefelsaurem Manganoxxydul, erhalten würde. Der Versuch hat aber diese Voraussetzung nicht bestätigt. Es stehen mir aber allerdings nur zwei Analysen zu Gebote, wobei überdies die verwendeten Krystalle nicht gut ausgebildet waren.

	I.	II.
MnO	2,35	0,86
CuO	29,43	31,38.

*) L. Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. III, S. 23.

Somit sind die in die Krystalle des Kupfervitriols eintretenden Mengen von Manganvitriol gleichfalls sehr gering. Gut ausgebildete Krystalle des Kupfermanganvitriols in monoklinometrischer Form habe ich bisher nicht erhalten können.

Aus meinen Untersuchungen geht nun hervor, daß beim Eintreten der Krystallisation nach den Formen des Nickel-, Zink- und Eisenvitriols sich die Menge

des Nickeloxyduls von 1,2 auf 18,27

„ Zinkoxyds „ 2,3 „ 18,9

„ Eisenoxyduls „ 2,8 „ 11,9

oder

$$\left. \begin{array}{l} 198 \text{ NiO} \\ 175 \text{ ZnO} \\ 80 \text{ FeO} \end{array} \right\} \text{ auf 100 CuO erhöht.}$$

Aehnliche Resultate erhielt auch Rammelsberg, und weder diesem Forscher, noch mir ist es gelungen, Krystalle in irgend einer der beiden Formen zu erhalten, deren Nickel-, Zink- oder Eisenmengen in die vorhandenen Lücken fielen.

Lefort *) nimmt bei den Krystallen des Zink-Eisenvitriols, welche in der Form des monoklinometrischen Systems krystallisiren, wirkliche Doppelsalze an, von der Normalzusammensetzung, daß 3 Mol. Nickel-, Zink- oder Eisenvitriol auf 1 Mol. Kupfervitriol und 28 Mol. Krystallwasser kämen :

Kupfer-Zinkvitriol in 100			Kupfer-Eisenvitriol in 100		
CuO	40	6,9	CuO	40	7,1
3 ZnO	121,5	21,3	3 FeO	108	19,3
4 SO ³	160	27,9	4 SO ³	160	28,6
28 aq.	252	43,9	28 aq.	252	45,0
	<u>573,5</u>	<u>100,0</u>		<u>560</u>	<u>100,0.</u>

Das Mittel meiner oben angegebenen neun Kupferoxydbestimmungen des Kupfer-Zinkvitriols giebt zufällig genau 6,9 pC. CuO.

*) Journ. f. pract. Chem. XLV, 106.

Die Zusammensetzung des Kupfer-Nickelvitriols wäre :

CuO	40	7,1
3 NiO	112,5	19,9
4 SO ^s	160	28,4
28 aq.	252	44,6
	<hr/> 564,5	<hr/> 100,0.

Also ziemlich übereinstimmend mit den in meinen Analysen gefundenen Mengen.

Die Erscheinung, daß der Nickel-, Zink- und Eisen-
vitriol in so geringen Mengen sich in den Krystallen des
Kupfervitriols finden, veranlaßt nun die Frage, ob hier wirk-
lich ein Fall der Isomorphie vorliege, oder ob nicht die Er-
scheinung so aufzufassen wäre, daß die Kupfervitriolkrystalle
gewisse Mengen anderer Vitriole enthalten können, ohne die
Krystallform zu verändern, daß diese aber kein wesentlicher
Bestandtheil der Krystalle sind. Bei vielen sehr gut krystalli-
sirten Mineralien werden ja bei der Analyse Beimengungen
gefunden, welche bei der Berechnung als nicht zur Zusam-
mensetzung gehörend weggelassen werden. Auch krystalli-
siren bekanntlich viele Substanzen aus Lösungen, welche
gewisse Verunreinigungen enthalten, in ganz besonders großen
und deutlichen Krystallen heraus; ich erinnere an den Sal-
miak, welcher aus der rohen, mit brenzlichen Oelen beladenen
Lauge in so großen, aber dunkelgefärbten Würfeln krystal-
lisirt, wie dieselben aus reinen Lösungen nicht erhalten
werden können, und doch wird Niemand behaupten wollen,
daß diese Dippel'schen Oele isomorph mit dem Salmiak
sind. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich bei den unreinen,
gefärbten Krystallen der Harnsäure, des salzsauren Guanins
u. s. w.

Die Krystalle des Kupfervitriols mit diesen geringen
Beimengungen der andern Vitriole verhalten sich übrigens
beim Umkrystallisiren verschieden; so kann der Kupfervitriol

mit Beimengung von Nickel- und Zinkvitriol durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren von diesen Beimengungen vollständig befreit werden. Nicht so bei einer Beimengung von Eisenvitriol; ob gar nicht, oder erst nach wiederholten Krystallisationen, ist noch zu untersuchen.

Die monoklinometrischen Krystalle dieser drei genannten gemischten Vitriole zeigen, wie Lefort und Rammelsberg gleichfalls anführen, einen verschiedenen Habitus, so daß bei den einen Combinationen vorkommen, welche den anderen fehlen.

Der Kupfer-Nickelvitriol verliert bald seinen Glanz und wird trübe; diese Erscheinung erinnert an das Verhalten der rhombischen Krystalle des schwefelsauren Nickeloxyduls.

Nimmt man nun in den vier Vitriolen sämtliche Metalloxyde als isomorph an, so wäre die Formel für die Krystalle in Form des Kupfervitriols:

Und für die Krystalle des monoklinometrischen Systems:

oder die letzteren als Doppelsalze betrachtet:

Gegen die letztere Annahme würde allerdings sprechen, daß die Analysen einen ziemlich wechselnden Gehalt an Kupferoxyd gaben, und zwar:

beim Kupfer-Zinkvitriol von 3,6 pC. 10,8 pC. CuO.

„ Kupfer-Eisenvitriol „ 8,2 „ 14,9 „ „

Der Grund könnte vielleicht darin liegen, daß, indem die ersten Krystalle sich aus einer kupferreicheren Lösung

bilden, denselben Kupfervitriol bis zu einem gewissen Grade anhängen kann, und umgekehrt bei den späteren Krystallisationen, wo die Mutterlauge reicher an den anderen Vitriolen geworden ist, diese adhären. Also eine Erscheinung, wie sie auch beim Kupfervitriol angenommen werden kann.

Beim Kupfer-Nickelvitriol zeigen die Bestandtheile nur geringe Schwankungen, es liegen aber auch allerdings nur zwei Analysen dieser Verbindung vor.

Die Krystalle des in monoklinometrischer Form krystallisirten Kupfer-Zinkvitriols zeigen beim Wiederauflösen und langsamer fractionirter Krystallisation die Erscheinung, daß sich zuerst Krystalle in der Form des Kupfervitriols (mit einem Gehalte von 1,5 bis 2,0 pC. Zinkoxyd), dann Krystalle des Kupfer-Zinkvitriols (mit einem Gehalt von 3,6 pC. CuO) ausscheiden, und endlich, da die Lösung durch die erste Krystallisation kupferärmer wurde, zuletzt neben dem Kupfer-Zinkvitriol sich auch Krystalle von Zinkvitriol bilden. Betrachtet man daher diesen Kupfer-Zinkvitriol als ein Doppelsalz, so tritt bei der Wiederauflösung eine theilweise Zersetzung desselben ein, oder es kann, bei der Annahme, daß die Krystallbildung nur in einem Nebeneinanderkrystallisiren unter Umständen isomorpher Substanzen bestünde, diese Erscheinung nur durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Vitriole erklärt werden.

Außer in diesen Vitriolen tritt nun der Kupfervitriol auch im schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniumoxyd und schwefelsauren Kupferoxyd-Kali im monoklinometrischen System krystallisirt auf, und ist dieses Doppelsalz isomorph mit diesen correspondirenden Salzen der übrigen Vitriole.

Als ich nun zu einer Lösung von Kupfer-Zinkvitriol schwefelsaures Ammoniumoxyd fügte, so erhielt ich sehr wohl ausgebildete Krystalle von der Krystallform und dem Habitus des schwefelsauren Zinkoxyd-Ammoniumoxyds, welche aber eine schwach-bläuliche Farbe besaßen.

Die Analyse ergab :

	I.	II.	III.	IV.
CuO	3,33	3,75	3,89	5,00
ZnO	15,77	15,69	15,57	14,56
SO ^s	—	—	—	39,00.

Bei der Annahme, diese Krystalle wären das Lefort'sche Doppelsalz, in welchem 4 Mol. Wasser durch 4 Mol. schwefelsaures Ammoniumoxyd ersetzt wären

würden erforderlich seyn :

CuO	40,0	5,00
3 ZnO	121,5	15,16
4 AmO	104,0	12,98
8 SO ^s	320,0	39,92
24 aq.	216,0	26,94
	<hr/> 801,5	<hr/> 100,00.

Die Krystallisationen I, II und III wurden umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle gaben :

CuO	0,97 pC.
ZnO	18,30 „

Somit müßte, bei der Annahme, die zur Wiederauflösung verwendeten Krystalle wären ein Doppelsalz gewesen, gleichfalls eine Zersetzung desselben eingetreten seyn.

Karlsruhe, im Juli 1854.

Notiz über die Zusammensetzung einiger Gneise; von Franz Schönfeld und H. E. Roscoe.

Dr. A. Streng hat in seinem „Beitrag zur Theorie der vulkanischen und plutonischen Gesteinsbildungen“ *) gezeigt,

*) Pogg. Annalen [3] XXX, 103.