hat man unterschweflige Säure, SO_2S ; durch Verbindung beider Säuren entstehen alsdann:

Die Salpetersäure, NO_3 , ist die primitive Verbindung der Säuren des Stickstoffs; um aber darin den Stickstoff durch Sauerstoff zu ersetzen, muß man ersterem einen aequivalenten Werth von 3 Aeq. Sauerstoff ($\text{N} = \text{O}_3$) geben; man hat alsdann folgende Reihe.

Wenn diese Prinzipien richtig sind, so darf man die Entdeckung mehrerer neuer Verbindungen des Schwefels, Chlors und Stickstoffs mit Sauerstoff erwarten; es werden alsdann auch andere Metalloide in die Ueberchlor- und Salpetersäure eintreten können.

(Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. VII. pag. 298.)

Analyse des Sphen; von Prof. Joh. Nep. Fuchs in München.

Vom Sphen sind drei Analysen bekannt, zwei von Klaproth, die sehr von einander abweichen, und eine von Cordier,

welche auch mit keiner von jenen ganz übereinstimmt; weshalb man keiner volles Vertrauen schenken kann. Ein Grund dieser Abweichungen mag darin liegen, daß Titansäure und Kieselerde nicht leicht vollkommen zu scheiden sind; es ist aber auch möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß nicht Alles, was zum Sphen gerechnet wird, gleiche Zusammensetzung habe und mithin nicht Alles, was man Sphen oder auch Titanit nennt, Einer Species angehöre.

Von H. Rose haben wir, wie Rammelsberg in seinem vortrefflichen Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie berichtet, eine neue Untersuchung des Minerals zu erwarten; vorläufig hält es dieser ausgezeichnete Analytiker, dem wir besonders über das Titan so viel Belehrung verdanken, für wahrscheinlich, daß der Sphen nach folgender Formel zusammengesetzt sey:

Procentgehalt danach:

Titansäure	44,73
Kieselerde	34,19
Kalk	21,08
	<hr/>
	100,00.

Die Resultate, welche ich unlängst bei Analysirung des gelben und vollkommen durchsichtigen Sphen vom Schwarzenstein im Zillerthal erhielt, dessen spec. Gewicht ich = 3,44 fand, weichen nicht sehr von dieser Formel ab, und ich mache sie bloß des neuen Weges halber, auf welchem ich dazu gelangt bin, bekannt, der vielleicht auch bei Untersuchung anderer titanhaltiger Körper, z. B. des *Aeschinitz*, mit Vortheil eingeschlagen werden könnte. Er ist mutatis mutandis derselbe, welchen ich bei Bestimmung des Eisengehalts der Eisenerze wählte, indem ich sie mit Salzsäure und regulinischem Kupfer kochte. (S. Journ. für praktische Chemie von Erdmann und Marchand — Jhrg.

1839. Bd. 17. S. 160.) Was mich aber besonders bestimmte, dieses Verfahren beim Sphen in Anwendung zu bringen, war eine etwas später gemachte Beobachtung bei titanhaltigen Eisenerzen, daß sie nämlich bei länger fortgesetztem Kochen mit Salzsäure und Kupfer rothe, mehr oder weniger in's Violblaue sich ziehende Auflösungen geben; woraus zu schliessen war, daß unter diesen Umständen die Titansäure zu Titanoxyd reducirt und dieses nebst einem äquivalenten Theil Kupfers in Salzsäure aufgelöst oder Titan- und Kupferchlorür gebildet wird. Darüber habe ich in dem nämlichen Jahrgang des genannten Journals (Bd. 18. S. 495) eine kurze Notiz gegeben, wobei ich bemerkte, daß diese Methode auch zur quantitativen Bestimmung verschiedener anderer Metalle dienen kann, indem das sich auflösende Quantum von Kupfer dem in der Auflösung befindlichen Metall proportional seyn muß. *)

(Das Kupfer, was in schmalen und etwas gewundenen Streifen in Anwendung kommt, wird vor und nach der Operation genau gewogen; der Abgang nach der Operation ist gleich dem aufgelösten Quantum desselben.)

Demnach glaubte ich annehmen zu dürfen, daß sich auf diese Weise die Titansäure des Sphen ohne Schwierigkeit werde bestimmen lassen, und es war zu hoffen, daß sie sich nach der Umwandlung in Titanoxyd völlig von der Kieselerde werde los machen und diese dann ganz rein zu erhalten seyn; allein es ging doch nicht so leicht, als ich mir vorstellte, und es verunglückten mir mehrere Versuche. Anfangs digerirte ich da feine Pulver des Minerals mit ziemlich concentrirter Salzsäure, um es erst vor der Anwendung des Kupfers möglichst zu zersetzen,

*) Daß auch das in Salzsäure aufgelöste Kupfer mittelst regulinischem Kupfer quantitativ bestimmt werden kann, habe ich in der erst erwähnten Abhandlung (S. 770 — 771) angegeben; und daß der Sauerstoffgehalt der Mangannerze mittelst Kupfer zu bestimmen ist, hat F. C. Fikentscher ebendasselbst S. 173 — 175 gezeigt.

dann kochte ich es $\frac{3}{4}$ Stunden lang mit Kupfer, wobei die Flüssigkeit eine sehr schöne und gesättigte violblaue Farbe annahm; allein die Zersetzung war nicht total erfolgt, wie die ausgeschiedene Kieselerde bewies, welche sich nicht vollkommen in Kalilauge auflösen liefs. Ein wiederholter Versuch, wobei das Kochen etwas länger fortgesetzt wurde, gab kein besseres Resultat. Nun schlofs ich das pulverisirte Mineral mit Aetzkali auf und verfuhr dann wie vorher; allein der Erfolg war nicht viel besser.

Durch diese und noch ein Paar andere mißlungene Versuche liefs ich mich jedoch nicht abschrecken, sondern veranstaltete noch einen mit der letzten Portion des mir zu Gebote gestandenen Minerals, wobei ich nicht Siedehitze, sondern blofs Digestionswärme einwirken liefs, und zwar aus dem Grunde, weil beim Sieden die Titansäure gröfstentheils aus der Auflösung abgeschieden wird und sich so wahrscheinlich der Einwirkung des Kupfers zum Theil entzieht.

Zu diesem Versuche schlofs ich zuvörderst einen Theil Sphen durch Glühen mit 3 Theilen Kali auf und kochte die geglühte Masse mit Wasser aus, um das überschüssige Kali wegzunehmen, worin sich ein kleiner Theil Kieselerde auflöste, welche auf gewöhnliche Weise abgeschieden und mit der nachher erhaltenen vereinigt wurde. Das so vorbereitete Mineral brachte ich in einen kleinen Glaskolben und übergofs es mit ziemlich concentrirter Salzsäure, worin es sich mit Brausen und unter Erwärmung auflöste. Der Kolben wurde hierauf bis an den Hals mit Salzsäure angefüllt, bis auf ungefähr 40° R. erwärmt, und nachdem 4 Kupferstreifen, welche vom Boden bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reichten, hineingebracht waren, mit einem, mit Wachs getränkten Korkstöpsel genau verschlossen und hinter den Stubenofen gestellt, wo die Temperatur zwischen 40° und 20° wechselte. Die Kieselerde schied sich bald gallertartig aus und erfüllte anfangs den ganzen Raum; später, nachdem sie öfters stark geschüttelt worden war, zog sie sich ungefähr auf die

Hälfte zurück. Die Flüssigkeit fing schon nach wenig Stunden an, sich violett zu färben, und am dritten Tage war die Farbe so gesättigt, daß man den Prozeß vielleicht für beendet hätte halten können; ich liefs jedoch Sicherheit halber den Kolben noch 3 Tage uneröffnet hinter dem Ofen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit, während welcher an der Intensität der Farbe keine Zunahme mehr wahrzunehmen war, wurde alles aus dem Kolben in eine Schale gebracht, das Kupfer herausgenommen, sorgfältig abgewaschen, gut getrocknet und gewogen und der Abgang bestimmt. Die Flüssigkeit kam dann sogleich mit der Kieselerde auf ein Filtrum, und diese wurde mit heissem Wasser ausgesüßt. Da sie, nachdem sie schon völlig ausgesüßt war noch eine röthliche Farbe hatte, so liefs man zuletzt noch sehr verdünnte Salpetersäure durch sie laufen, welche etwas Kupfer daraus auflöste. Mit der vorher schon erhaltenen vereinigt, machte sie 32,52 Procent aus. Sie war rein weifs und löste sich vollkommen in Kalilauge auf.

Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit, die inzwischen eine rothe Farbe angenommen hatte, wurde nebst dem ersten Aussüßwasser zur Trockne abgedampft, die dabei erhaltene grüne Salzmasse mit Ammoniak behandelt, schnell filtrirt und der Rückstand auf dem Filtrum (Titansäure) mit Ammoniak und etwas Salmiak abgespült, bis er ganz weifs war. Die so erhaltene und ausgeglühte Titansäure betrug 43,65 Procent. Es fanden sich darin noch Spuren von Kupfer- und Manganoxyd.

Aus der ammoniakalischen, Kalk- und Kupferoxydhaltigen Auflösung wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das Präcipitat gelinde ausgeglüht und aus dem dabei erhaltenen kohlensauen Kalk der Kalkgehalt berechnet, welcher = 24,18 Procent gefunden wurde.

Das bei der Digestion der ursprünglichen salzsauren Auflösung aufgelöste Kupfer betrug auf 100 Theile Spheu 33,95, was

ein Aequivalent ist von 43,21 Titansäure, wie nachstehende Rechnung zeigt:

M. Gew. des	M. Gew. der	
Kupfers.	Titansäure.	
3,957	: 5,0367	= 33,95 : x; x = 43,21.

Der so bestimmten Titansäure gebe ich den Vorzug vor der unmittelbar gewogenen, weil diese, wie gesagt, nicht ganz rein war.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind mithin:

Titansäure	43,21
Kieselerde	32,52
Kalk	24,18
	<hr/>
	99,91.

Diesen Ergebnissen entspricht ziemlich gut folgende Formel:

d. i. 15 Atome Titansäure, 10 Atome Kieselerde und 12 Atome Kalk; wonach sich der Procentgehalt von diesem Sphen berechnet wie folgt:

Titansäure	42,91
Kieselerde	32,80
Kalk	24,29
	<hr/>
	100,00.

Da die von H. Rose dafür aufgestellte Formel weit einfacher ist, so hat sie viel für sich; es mag daher einstweilen dahin gestellt bleiben, ob diese oder jene die richtigere ist. Ich würde die Analyse wiederholt haben, wenn es mir nicht an Materiale dazu gebrochen hätte.

Schließlich muß ich noch bemerken, daß, wie leicht einzusehen ist, die Titansäure unter den angegebenen Umständen an das Kupfer nur $\frac{1}{2}$ M. Gew. Sauerstoff abgibt und das dadurch entstehende Titanoxyd mit $\text{Ti}_2 \text{ O}_3$ bezeichnet werden kann; wonach sich folgender Procentgehalt desselben ergibt:

Titan	66,94
Sauerstoff . .	33,06
	<hr/>
	100,00.

Höchst wahrscheinlich ist der blaue *Anatas* so zusammengesetzt; und wenn die gelben, rothen und braunen Varietäten dieses Minerals die Zusammensetzung des Rutil haben, wie Vauquelin gefunden hat, so möchte daraus zu schließsen seyn, dafs sie durch Aufnahme von Sauerstoff in Titansäure umgewandelt worden; was um so wahrscheinlicher ist, weil das Titanoxyd den Sauerstoff sehr begierig anzieht.

Chemisch-mineralogische Untersuchungen; von Dr. Carl Schaffhüttl,

Professor der Geognosie, Berg- und Hüttenkunde an der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

I. Chromglimmer.

In meiner Abhandlung über ein bisher noch nicht analysirtes Mineral, in Bd. XLIV. S. 40 dieses Journals, *) wofür ich den Namen „*Fuchsit*“ vorschlug, beschrieb ich das „Vorkommen“ desselben zwischen zweiachsigem Glimmer von *Schwarzenstein* in *Tyrol* Ich fand ein ausgezeichnetes Exemplar obigen Mine-

*) In diesem Aufsätze haben sich nachstehende, sinnstörende Druckfehler eingeschlichen:

- S. 28 Z. 12 statt Muscheln l. Würfeln.
- S. 28 „ 20 „ hervorgegangen l. vorgegangen.
- S. 33 „ 6 „ kalt gerösteten l. todter gerösteten..
- S. 33 „ 17 „ Eisenoxydul l. Eisenoxyd.
- S. 33 „ 21 „ nicht gewaschen l. gut gewaschen.
- S. 40 „ 7 „ von einander l. weit von einander.
- S. 40 „ 13 „ ihre Bewegung l. ihrer Bewegungen.
- S. 48 „ 19 „ Kalium l. Kali.