

Mineralogische Chemie.

I.

Ueber die Phosphorsäure in den natürlich vorkommenden phosphorsauren Verbindungen.

Von

BOUSSINGAULT.

(Ann. de Chim. et de Phys. Fév. 1834. p. 185.)

Dr. Engelhard hat zuerst die Beobachtung gemacht, dass die Phosphorsäure, wenn sie bis zum Rothglühen erhitzt und dann in Wasser aufgelöst wird, das Eiweiss niederschlägt. Wegen dieser neuen Eigenschaft, welche sie vor dem Glühen nicht besitzt, hat man ihr den Namen Pyrophosphorsäure gegeben. Kurze Zeit nachher bemerkte Clark, dass das phosphorsaure Natron, welches bekanntlich die Silbersalze gelb färbt, nach dem Glühen, mit denselben einen weissen Niederschlag bildet.

Gay-Lussac verknüpfte diese beiden Beobachtungen, indem er zeigte, dass die Eigenschaften des geglühten phosphorsauren Natrons eine Folge der Modificationen sind, welchen die Phosphorsäure selbst unter ähnlichen Umständen unterworfen ist. In der That, durch directes Zusammenbringen von frisch geglühter Phosphorsäure mit Natron, erhielt er ein pyrophosphorsaures Salz. Essigsaures Blei durch pyrophosphorsaures Natron niedergeschlagen, gab ein phosphorsaures Blei, welches sich durch seine äussern Eigenschaften vom gewöhnlichen phosphorsauren Blei nicht unterschied, aber dessen Säure, als sie durch Schwefelwasserstoff isolirt worden war, stark die Ei-

Ann. Chem. II. 6.

346 Boussingault über die Phosphorsäure in den

weisslösung trübte und das salpetersaure Silber weiss fällte. Mit einem Worte, es war möglich, aus diesem phosphorsauren Blei eine Säure darzustellen, welche die Eigenschaften der Pyrophosphorsäure besass.

Man konnte demnach mit ziemlicher Gewissheit bestimmen, ob in einem gegebenen unlöslichen phosphorsauren Salze die Säure geglüht oder nicht geglüht worden war. Dieser Umstand erscheint von grossem Interesse für die Geognosie, weil man daraus auf den vulkanischen oder neptunischen Ursprung der in der Natur vorkommenden phosphorsauren Salze, und von diesem wieder auf den Ursprung der Gänge oder Gebirgsmassen, in welchen die Phosphate vorkommen, einen Schluss zu bilden vermag. Zu diesem Zwecke habe ich eine grosse Anzahl von phosphorsauren Salzen aus verschiedenen Bildungsperioden der Erde untersucht, und obgleich meine Voraussetzung nicht vollkommen bestätigt wurde, so mache ich doch meine Resultate bekannt, da ich hoffe, dass sie nicht ganz ohne Interesse sein werden.

Um die Phosphorsäure der in der Natur vorkommenden Verbindungen zu isoliren, gebrauchte ich folgendes Verfahren: die Bleiphosphate wurden kalt in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag gut gewaschen. Man erhielt auf diese Weise das Phosphat fein zertheilt, und konnte es schnell durch Schwefelwasserstoff zersetzen. Die von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit enthielt beinahe immer etwas Chlorwasserstoffsäure, was von einem Gehalte von Chlor herrührt, welchen die meisten untersuchten Phosphate zeigten; die Reaktion des Eiweisses wird aber durch diese Säure nicht gestört, wenn sie sehr verdünnt ist.

Das phosphorsaure Kupfer wurde, wie das phosphorsaure Blei, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und ganz gleich behandelt, nur mit dem Unterschied, dass die saure Auflösung durch ein fixes Alkali gesättigt wurde.

Das Verfahren mit dem phosphorsauren Kalke bestimmte ich erst durch mehrere Versuche, und wählte endlich folgendes: zu der Auflösung des Minerals in verdünnter Salpetersäure, setzte ich vorsichtig Ammoniak, bis dass die Auflösung etwas trübe wurde; dann wurde essigsaures Blei zugesetzt,

natürlich vorkommenden phosphorsauren Verbind. 347

worauf ein starker Niederschlag entstand. Das gebildete phosphorsaure Blei wurde dann mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Diejenigen natürlichen Phosphate, mit welchen man nicht so direct verfahren konnte, wie die Phosphate von Eisen, Mangan, und die Uranglimmer von Autun und Cornwallis, wurden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, Ammoniak zugesetzt und der erhaltene Niederschlag mit Schwefelwasserstoffammoniak digerirt. Das phosphorsaure Ammoniak wurde dann in phosphorsaures Blei verwandelt, und dieses nach dem oben angegebenen Verfahren behandelt.

Als ich diese Untersuchungen machte, glaubte ich dass die in krystallinischen Gesteinen vorkommenden Phosphate, welchen man jetzt grösstentheils einen vulkanischen Ursprung zuschreibt, wohl Pyrophosphorsäure geben würden. Im Gegentheil erwartete ich blosse Phosphorsäure in den Phosphaten der neuern Bildung. Die Versuche haben es aber nicht bestätigt, denn in allen untersuchten Phosphaten konnte ich nur Phosphorsäure finden. Folgendes sind die Phosphate, welche ich untersucht habe, und welche Hr. Brongniart die Güte hatte mir zukommen zu lassen:

Aus ältern Gebirgsarten:

Phosphorsaures Blei von Zschopau (Sachsen), 2¹ von Huelgoat (Bretagne), 3¹ von Leadhills (Schottland), von Pontgibaut (Auvergne).

Phosphorsaures Kupfer von Fireberg (Nassau Essingen).
Hureaulit (Limoges), *Uranglimmer*.

Phosphorsaurer Kalk von Arendal (Norwegen).

Aus neuen Gebirgsbildungen:

Phosphorsaures Blei von Amberg (Bayern).

Phosphorsaures Eisen von Barlington (New-Jersey).

Phosphorsaures Eisen von Prutnau, an den Ufern der Ostsee.

Phosphorsaurer Kalk von Logrono (in Estremadura).

Aus vulkanischem Gebirge:

Phosphorsaurer Kalk vom Vorgebirge Gates in Portugal.

Da der Apatit vom Vorgebirge Gates in einer Gebirgsart vorkommt, welche man als Lava betrachtet, so könnte es auffallen dass man noch Phosphorsäure darin findet. Es könnte jedoch sein, dass der Apatit, welcher oft diese ange-

348 Boussingault über die Phosphorsäure in den

liche Lava überzieht, von einer spätern Bildung, als die der Gebirgsart, herrührte oder auch dass dieses Phosphat ein Bestandtheil der Gebirge gewesen wäre, aus denen später die vulkanischen Produkte entstanden sind; in diesem Falle, wenn nämlich das Phosphat gebildet worden wäre, ehe es einem höheren Hitzgrade ausgesetzt wurde, müsste es sich natürlich in der Lava in seinem ursprünglichen Zustande vorfinden. In der That zeigen die folgenden Versuche, dass gewisse Phosphate durch die Hitze nicht modifizirt werden, wie dies bei den alkalischen Phosphaten der Fall ist.

Eine bestimmte Quantität phosphorsaures Bleioxyd wurde zum Rothglühen gebracht und darin erhalten; eine andere Quantität wurde geschmolzen, es gelang mir aber auf keine Art Pyrophosphat darzustellen. Stromeyer hatte schon dasselbe beim phosphorsauren Silber bemerkt. Um jedoch zu untersuchen ob nicht vielleicht die im Phosphat enthaltene Phosphorsäure während des Versuches modifizirt würde, behandelte ich künstlich dargestelltes pyrophosphorsaures Blei auf dieselbe Weise und erhielt Pyrophosphorsäure. Man kann demnach aus dem Vorkommen phosphorsaurer Salze keinen Einwurf gegen die Hypothese ableiten, nach welcher die Gänge, auf welchen sie vorkommen, eine Feuereinwirkung erlitten haben, da es ausser Zweifel ist, dass die unlöslichen Phosphate durch das Glühen nicht in Pyrophosphate verwandelt werden.

Wenn die unlöslichen Phosphate durch die Hitze keine Veränderung erleiden, so scheint es ebenfalls dass die unlöslichen Pyrophosphate durch die Einwirkung des Wassers nicht zu Phosphaten werden. Wird Pyrophosphorsäure in Wasser aufgelöst, so verwandelt sie sich nach einigen Tagen in Phosphorsäure; das pyrophosphorsaure Blei verändert sich selbst nach zwei Monaten unter dem Wasser nicht, es wäre auch nicht einzusehen, warum die Säure eines Salzes, auf welches das Wasser ganz ohne Wirkung zu sein scheint, sich verändern sollte.

Bei der Bildung der Phosphate, in den Gängen, gab es nur Phosphorsäure; vielleicht war die Pyrophosphorsäure, welche nothwendigerweise zur Zeit als die Erde Glühhitze besass, schon durch das Wasser verändert worden. Die Bildung der Phosphate auf den Gängen hat also wahrscheinlich erst zu einer Zeit Statt gefunden, wo die Temperatur der Erde schon

nicht mehr sehr hoch war. Die Gränze dieser Temperatur lässt sich selbst bestimmen, da sie diejenige ist, bei welcher die Phosphorsäure sich in Pyrophosphorsäure verwandelt. Dieses geschieht aber bei einer weit niedrigeren Temperatur als man gemeinlich glaubt. Ich muss die Umstände, unter welchen ich die Modification der Phosphorsäure eintreten sah, um so mehr hier anführen, da, bei meinen ersten Versuchen, diese Umwandlung so schnell und unbemerkt vor sich ging, dass ich in den natürlichen Phosphaten Pyrophosphorsäure zu finden glaubte.

Die Auflösung der Phosphate, wie sie in Folge des oben angeführten Verfahrens erhalten wurde, enthielt beinahe immer etwas Chlorwasserstoffsäure, von dem häufigen Vorkommen des Chlors in den natürlichen Phosphaten. Da ich anfangs glaubte, dass diese Säure die gesuchten Reaktionen stören würde, so verjagte ich sie durch Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis zur Trockne. Dieses geschah in einer Porzellanschale mit Hülfe einer Oellampe. Beim Wiederauflösen der trockenen Masse in Wasser erhielt ich beständig eine saure Flüssigkeit, welche mit Eiweiss einen starken Niederschlag bildete und Silbersolution weiss füllte. Diese der Pyrophosphorsäure eigenen Reaktionen zeigten sich nie vor Beendigung des Abdampfens. Da ich späterhin durch mehrere vergleichende Versuche fand, dass die verdünnte Chlorwasserstoffsäure die Reaktion der Pyrophosphorsäure auf das Eiweiss nicht merklich störe, so kam ich auf die Vermuthung, dass die Pyrophosphorsäure sich auch durch blosses Erhitzen von Phosphorsäure über einer Lampenflamme, also bei einer Temperatur, welche gewiss den Siedepunkt des Quecksilbers nicht übersteigt, bilden könne.

Um mich davon zu überzeugen nahm ich Phosphorsäure, welche mit Salpetersäure und Phosphor dargestellt worden war, und deren Auflösung das Eiweiss nicht trübte. Die saure Auflösung wurde concentrirt, und von Zeit zu Zeit mit Eiweiss probirt. Die Gegenwart von Pyrophosphorsäure gab sich zu erkennen als die Flüssigkeit Syrupconsistenz erlangt hatte. Daraus erhellt, dass die Rothglühhitze nicht unumgänglich nothwendig ist, um die Phosphorsäure zu modifiziren.

Gehen wir nun davon aus, dass die unauflöslichen Pyrophosphate sich nicht in Phosphate verwandeln, oder mit andern Worten, dass die in den Gängen befindlichen Phosphate nicht

350 Fournet über die Zersetzung der vulkanischen

das Resultat einer Modification von Pyrophosphaten sind, so ergibt sich folgendes:

1. Die Verbindung der Säure mit den verschiedenen Basen in den Phosphaten der Gänge ist bei einer Temperatur, welche den Siedepunkt des Quecksilbers nicht übersteigt, vor sich gegangen. Fournet ist durch andere Betrachtungen zur nämlichen Hypothese gelangt.

2. Die Abwesenheit von Pyrophosphaten in denselben Gängen beweist übrigens keineswegs, dass die darin vorkommenden Substanzen, nach ihrer Bildung, nicht eine hohe Temperatur erlitten haben sollten; denn wir haben gesehen, dass durch die Rothglühhitze die unauflöslichen Phosphate nicht weiter modificirt werden.

II.

Ueber die Zersetzung der vulkanischen Fossile und ihre Umwandlung in Porcellanerde.

Von

J. FOURNET,

Docteur es-sciences.

(Annal. de Chim. et de Phys. Mars. 1834. p. 225.)

I. Auseinandersetzung und Widerlegung der hauptsächlichsten Theorien über die Bildung der Porcellanerde.

Die eigenthümliche Bildung der Porcellanerde, ihre Anwendbarkeit in den Künsten, haben schon zu einer Menge von Untersuchungen Anlass gegeben. Anfangs glaubte man in Frankreich wie in Deutschland, dass sie von einer Verwitterung des Feldspaths herrühre, und wirklich ist man genöthigt dies für wahr zu halten, wenn man auf dem Platze selbst ihre innige Verbindung mit den Feldspathgesteinen beobachtet; wenn man mit ihm Glimmer und Quarz vorkommen sieht, welche den Einwirkungen, denen der Feldspath unterlegen, widerstanden haben, wenn man Porcellanerde-Massen findet, die noch ihre ursprüngliche Textur und Spaltbarkeit beibehalten haben; wenn man ferner Quarzstücken sieht, welche tiefe, vollkommen scharf-