

Aus den angeführten Betrachtungen ergibt sich auch die Möglichkeit, dass zwei isomere Körper in Folge verschiedener Molekulargestalt, sehr abweichende Adhäsionserscheinungen zeigen können. Sollte nicht die so ungemein interessante Beobachtung Kolbe's über die fermentwidrige Eigenschaft der Salicylsäure in das Bereich der Adhäsionserscheinungen gehören? Thatsache ist, dass eine gesättigte, wässrige Salicylsäurelösung (200 Cc.) wenn mit frisch coagulirtem Albumin (etwa 4 Grm. trockenem entsprechend) geschüttelt, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Säure an das Albumin abgiebt, was auch sofort an der viel schwächeren Färbung mit Eisenchlorid erkannt werden kann. Analoges Verhalten jedoch zeigen auch andre Substanzen. Interessant wäre es jedenfalls, Versuche über „specifische Adhäsion“ zu machen. Möglich, dass die mechanische Ueberlagerung der Albuminmoleküle durch die Salicylsäure, die Beweglichkeit der ersteren hemmt. Doch diess sind weiter nichts als Vermuthungen, und ich stimme darüber vollständig mit meinem hochverehrten Lehrer überein, wenn er sagt, dass die moderne Lagerungschemie dieses Räthsel nicht zu formuliren vermögen wird.

Was die Wirkung der ungeformten Fermente betrifft, so liessen sich aus Adhäsionserscheinungen wohl auch manche Anomalien erklären, nämlich dass Emulsin wohl Amygdalin und Coniferin, aber nicht myronsaures Kali zu spalten vermag. Die Wirkungen der geformten Fermente aber lassen sich einfach als chemosmotische Processe auffassen, wie ich diess früher dargelegt habe (Dies. Journ. 1871). —

Washington, 10. März 1875.

Zur Kenntniss des Cronstedtits von Präbram;

von

J. V. Janovsky.

Es sind bis jetzt zweierlei vollständige Analysen des Cronstedtits von Präbram bekannt, und zwar ist die erste

von Steinman im Schweizer-Meinecke Journ. f. Chem. u. Phys. **32**, 69—100, die zweite von d'Amour in den Ann. chim. phys. [3] **58**, 99 publicirt. Ausserdem veröffentlichte noch v. Kobell eine Eisenbestimmung (siehe Schweigger-Seidel Journ. f. Chem. Phys. **62**, 197).

Da mir nun eine grössere Partie (über 3 Grm.) zur Verfügung gestellt wurde, so übernahm ich es, eine Controle der bis jetzt erschienenen Bestimmungen vorzunehmen. Die Identität des von mir untersuchten und hier weiter zu beschreibenden Cronstedtits mit dem von Steinman und Zippe entdeckten und analysirten, welches letztere Exemplar sich in dem hiesigen mineralogischen Cabinet der k. k. Universität befindet, wurde durch Hrn. Dr. K. Veba, Assistenten daselbst, aus dessen Privatsammlung ich das Mineral erhielt, vollkommen sicher gestellt. Diese Vorsicht war darum nothwendig, da einerseits das Mineral ein sehr seltenes ist und andererseits eine Revision der bis jetzt veröffentlichten und nicht übereinstimmenden Analysen vorgenommen werden sollte.

Die Differenz zwischen den Steinman'schen Analysen und den von mir erhaltenen Resultaten ist wohl in der zu damaliger Zeit (1821) noch unvollkommenen analytischen Methode zu suchen, andererseits entspringt sie daraus, dass Steinman alles Eisen als Oxydul berechnete, obwohl der Cronstedtit nahezu gleiche Mengen bei der Oxydationsstufen enthält.

Die Methode, die Steinman bei seiner Analyse angewendete, will ich hier kurz beschreiben.¹⁾ — Die Details dieser Analyse siehe Orig.-Abh.

Den Wassergehalt der Cronstedtits bestimmte er indirect, und zwar da ihm die qualitative Untersuchung einen Gehalt von Eisenoxydul ergab, durch Ausglühen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre. Er erhielt auf diese Art 10,7 Procent Wasser. Behufs der Bestim-

¹⁾ Es sei mir gestattet, den Auszug der Steinman'schen Arbeit zu geben, da das Schweigger'sche Journal nur selten in vollständigen Exemplaren in Bibliotheken zu finden ist.

mung aller übrigen Bestandtheile schloss Steinman das Mineral mit Salzsalpetersäure auf, dampfte die Lösung ab und filtrirte die Kieselsäure; im Filtrate fällte er Eisenoxyd und Manganoxydul mit Ammoniak, löste den Niederschlag (in welchem er sämtliches Eisen und Mangan voraussetzt) in Salzsäure und trennte dann das Eisenoxyd von Manganoxydul mit bernsteinsaurem Ammon, wobei er bemerkt, dass das Mangan noch eisenhaltig niedergefallen wäre, als er es mit kohlen saurem Natrium aus dem Filtrate vom bas. bernsteinsauren Eisen ausfällte. — Die vom Eisen und Mangan ablaufende ammoniakalische Flüssigkeit dampfte er ein, verjagte die Ammonsalze, behandelte den Rückstand mit Salpetersäure und fällte die Magnesia als kohlen saure Magnesia mit kohlen. Natrium. Er erhielt auf diese Art in 100 Theilen:

Kieselsäure	22,633	22,83
Eisenoxyd	64,168 als Oxydul berechnet	57,61
Manganoxyd ¹⁾	4,100	4,10
Magnesiumoxyd	3,250	3,25
Wasser	10,700	10,70
	<hr/> 105,051	<hr/> 98,49

Die Resultate dieser Analyse sind bis auf Wasser und Kieselsäure ganz unrichtig, wie er auch selbst in der obigen Abhandlung bemerkt. Die zweite Analyse, die Steinman auf Grund der neueren Methoden durchführte, wich von der ersten sehr merklich ab. Er schloss das Mineral mit concentrirter Schwefelsäure auf, schied die Kieselsäure ab, und trennte Eisen und Mangan von Magnesia mit Schwefelammonium; auch hier bemerkte Steinman, dass etwas Mangan in's Filtrat eingegangen wäre. Die Magnesia wurde nach der damals üblichen Longchamp'schen²⁾ Methode bestimmt, welche auf der Fällung derselben mit Kaliumhydroxyd beruht. Die Trennung des Eisens von Mangan führte er nach der Pfaff'schen³⁾ Methode aus, die noch jetzt allgemein angewendet

¹⁾ Zur Erläuterung sei gesagt, dass er unter Manganoxyd eigentlich das Manganoxyduloxyd versteht.

²⁾ Ann. chim. phys. par Gay-Lussac et Arago 12, 255.

³⁾ Schweigger-Meinecke, Journ. f. Chem. u. Phys. 27, 91.

wird und auf der Bildung von löslichem Manganchlorür-Chlorammonium basirt. Das Mangan fällt er dann im Filtrate mit kohlensaurem Natrium.

Er erhielt in 100 Theilen:

	1.	2.2)	Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	22,452	22,452	11,293 — 11,293
Eisenoxyd	65,550	58,853	13,401
Manganoxyd ¹⁾	3,096	2,885	0,633
Magnesiumoxyd	5,078	5,078	1,966
Wasser aus der ersten Analyse	10,700	10,700	9,516
	106,876	99,968	

Die in obiger Zusammenstellung angeführten Zahlen sind der Originalabhandlung entnommen; es sei hier bemerkt, dass die Berechnung mit Zugrundelegung der Berzelius'schen stöchiometrischen Bestimmungen³⁾ von Steinman ausgeführt wurden.

Die Formel, die er für das Mineral aufstellte, ist: $3(\text{MS}_3 + 5\text{aq}) + \text{MnS}_3 + 21(\text{Fe}\frac{1}{3}\text{S})$, und er betrachtete den Cronstedtit als $3(\text{MS}_3 + 5\text{aq})$, welche Formel dem Meerschaum zukommt, 1 Theil Manganbisilikat und 21 Theile eines Eisensilikates, welches er in der Originalabhandlung Subsiliicias ferrosus nennt.

Im Jahre 1831 bestimmte v. Kobell⁴⁾ im Cronstedtit das Eisenoxyd und zwar nach der Fuchs'schen Methode⁵⁾, welche auf der Fällung der Oxyde von der Formel R_2O_3 mit kohlensaurem Kalk (Baryt) beruht; er erhielt dabei 35,35 pCt. Eisenoxyd; zieht man nun diese 35,35 pCt. von dem in der 2. Steinman'schen Analyse erhaltenen Gesamteisenoxyde (65,55) ab, berechnet aus dem Rest das Eisenoxydul, so ergibt sich die combinirte Analyse:

¹⁾ Manganoxyduloxyd siehe oben.

²⁾ Analyse 2 ergibt sich aus 1, wenn man alles Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd in Eisenoxydul und Manganoxydul umrechnet.

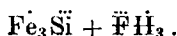
³⁾ Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. 27, Heft 2.

⁴⁾ Ebendas. 62, 197.

⁵⁾ Ebendas. 62, 184.

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	22,452	11,663	— 11,663 Si
Eisenoxyd	35,350	10,838	10,838 R
Eisenoxydul	27,112	6,171	} 8,770 R
Manganoxydul	2,885	0,633	
Magnesiumoxyd	5,078	1,966	
Wasser	10,700	9,516	9,516 H
	103,577		

Aus diesen Resultaten berechnete v. Kobell die approximative Formel



Aus Obigem erhellt, dass die Richtigkeit der Resultate a priori als zweifelhaft erscheinen muss, indem der von Steinman eingeschlagene Weg der Analyse unvermeidliche Fehlerquellen in sich schliesst. Der Gehalt an Kieselsäure ist offenbar zu hoch gefunden worden, da ja der Aufschluss mit Salzsäure oder Schwefelsäure nie ein vollständiger ist, indem immer etwas Eisen als Silikat zurückbleibt; der Eisenoxydgehalt ist ebenfalls so wie der Mangan Gehalt zu hoch; ersterer, da die Fuchs'sche Methode an und für sich mehr Eisenoxyd liefert, besonders aber dann, wenn sämtliche Operationen nicht im Kohlensäurestromen vorgenommen wurden, letzterer, weil die Ausfällung des Mangans als kohlen. Mangan selbst bei anhaltendem Waschen ein stark natronhaltiges Oxyduloxyd liefert.

Die Magnesia fällt nach der Longchamp'schen Methode immer kalihaltig nieder, es ist somit auch dieser Gehalt ein höherer als ihn die Formel verlangt. Der Wassergehalt hingegen ist jedenfalls zu niedrig gefunden worden, da der in der Röhre befindliche Sauerstoff immerhin einen nicht unbeträchtlichen Theil des Oxyduls in Oxyd verwandelt.

Das Material, welches ich erhielt, war, wie ich schon oben erwähnte, vollkommen identisch mit dem von Steinman und Zippe untersuchten. Gut ausgebildete Krystalle sind vollkommen schwarz, stark glänzend, der Strich dunkel lauchgrün, das Mineral ist ziemlich weich, haftet stark an der Reibschale und Pistill.

Im Kölbchen liefert es vollkommen neutral reagirendes Wasser, mit kohlen. Natrium giebt es eine deutliche Manganreaction, sp. G. 3,351. Die qualitative Analyse ergab: Wasser, Kieselsäure, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Magnesia und nur spektralanalytisch nachweisbare Spuren von Kalk. Behufs der Wasserbestimmung, welche

in diesem Falle besonders wichtig erschien, brachte ich das Mineral (fein gepulvert) auf einem Porzellanschiffchen in eine Glasröhre, die mit einem Chlorecalciumrohr in Verbindung stand; während der ganzen Operation, die 2 Stunden dauerte (da ich mich durch Vorversuche überzeugte, dass dann der Rückstand constantes Gewicht erhielt) leitete ich einen langsamen Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre, welcher dann mit einem Luftstrome vertauscht wurde. — Ich bestimmte somit das Wasser direct und ausserdem zur Controle der Eisenbestimmungen den Glühverlust. Ich erhielt an Wasser 11,90—12,05 Procent. Der Rückstand wurde mit Natronkali aufgeschlossen, das Eisen von Mangan und Magnesia durch zweimalige Fällung als basisches essigsäures Salz getrennt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak ausgefällt; dies ergab 64,82—64,75 Eisenoxyd. Das vom bas. essigsäuren Eisen ablaufende Filtrat versetzte ich in der Siedhitze mit Bromwasser und bestimmte somit das Mangan als Oxyduloxyd, im Reste der Flüssigkeit dann die Magnesia als Pyrophosphat.

Die Oxydulbestimmung, deren Resultate in der v. Kobell'schen und d'Amour'schen Analyse die grössten Differenzen zeigt (von 27—33,52) nahm ich maassanalytisch (mit Chamäleon) vor und zwar einmal im Aufschlusse mit Schwefelsäure im Kohlensäurestrome, das zweite Mal im Salzsäureaufschlusse, den ich in einem mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Glasrohre vornahm, und endlich drittens indirect, indem ich in der salzsauren Lösung das Oxyd titrirte und das Oxydul berechnete. In diesen drei Fällen, wo ich je 0,3—0,27 Substanz anwendete, erhielt ich 29,23, 28,96, 29,01. Die vollständige Analyse uzammengestellt folgt hier mit der von d'Amour¹⁾ ausgeführten.

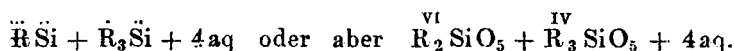
	Janovsky.	Sauerstoff.	d'Amour.
Kieselsäure	21,30	11,360	11,36
Eisenoxyd	32,34	9,527	9,53
Eisenoxydul	29,23	6,496	33,52
Manganoxydul	1,25	0,282	1,01
Magnesiumoxyd	4,51	1,804	4,02
Wasser	11,90	10,577	10,58
	100,53		98,78

Eine zweite Analyse ergab: 21,48 Kieselsäure, 4,35

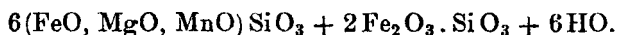
¹⁾ Aus den Ann. Chim. Phys. [3] 58, 99. — Excerpt Will Jahrb. 13, 770.

Magnesia, 1,57 Mangan. Es stellt sich somit das Sauerstoffverhältniss:

$\ddot{\text{Si}} : \ddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 1 : 0,84 : 0,76 : 0,93^1)$,
 4:3,36:3,04:3,72, was ziemlich genau mit den Werthen
 4:3:3:4 übereinstimmt, daraus ergibt sich für
 den Cronstedtit die Formel:



Der Cronstedtit ist somit eine Verbindung zweier Drittelsilikate des hexa- und quadrivalenten Eisens, welches letztere theilweise mit Mg und Mn ersetzt ist (Mg:Fe = 1:3,7). Diese Formel kommt der v. Kobell'schen am nächsten, nur wäre noch die Ansicht v. Kobell's, als käme das Eisen nicht als Silikat, sondern als Hydrat darin vor, zu begründen, und es kann in diesem Falle die Frage wohl nicht leicht entschieden werden; — dass die ältere Formel 3aq statt 4aq enthält, erhellt aus oben erwähnten Fehlerquellen. Ob d'Amour thatsächlich Příbramschen Cronstedtit gehabt und wie er die Oxydulbestimmung vornahm, ist fraglich, da die Differenz zu auffallend ist, um sie als Versuchsfehler anzusehen. Er gelangt zu einer Formel, die sehr von meiner abweichen muss, da der Sauerstoffgehalt der Basen $\dot{\text{R}}$ bedeutend höher und der $\ddot{\text{R}}$ viel niedriger ausfällt. — Die Formel, die d'Amour aufstellt, ist:



Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, meinen wärmsten Dank dem Hrn. Dr. K. Veba, Privatdoc. und Assistent an der Lehrkanzel d. Mineralogie an der hiesigen Universität, für die freundliche Bereitwilligkeit auszusprechen, mit welcher er mir ein so seltenes und geschütztes Material zur Verfügung stellte.

Aus dem analytischen Laboratorium des k. k. deutsch. Polytechnikums zu Prag, April 1875.

¹⁾ Ich nahm die Kieselsäure, da sie sich am genauesten bestimmen lässt, als Einheit an.
