

II.

*Chemische Untersuchung eines pfirsichblüthrothen
Glimmers, des Helvins und des Diploit's;*

von

Hrn. Prof. C. G. GMELIN zu Tübingen.

A.

*Untersuchung eines pfirsichblüthrothen Glimmers von Chursdorf
bei Penig in Sachsen.*

Durch die Untersuchungen von L. Cordier *) wurde es im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht, daß Glimmer und Lepidolith nur eine einzige mineralogische Gattung ausmachen. Die Auffindung des Lithions in dem Lepidolith bot eine Verschiedenheit beider Steinarten dar, die, wenn sie auch nach den Ansichten der Mineralogen keine specifische Trennung derselben begründen konnte, für den Chemiker dennoch von Interesse seyn, und zu der Erklärung der großen Verschiedenheit in Hinsicht der Schmelzbarkeit Veranlassung geben mußte. Wenn nun aber schon Lepidolith und Glimmer sowohl ihren physischen Verhältnissen als im Ganzen genommen auch ihrer chemischen Zusammensetzung nach, sehr mit einander übereinstimmen, so wird doch der Beweis einer solchen Identität durch die Auffindung eines wirklichen großblättrigen Glimmers, der in chemi-

*) Gilbert's Annalen Bd. XI. p. 250.

scher Hinsicht mit dem Lepidolith vollkommen übereinkommt, verstärkt.

Da das Lithionreichste aller bis jetzt bekannt gewordenen Fossilien, der Amblygonit, mit mehreren anderen Fossilien, wie Turmalin, Glimmer, Topas, Albit, Apatit u. s. f. in neuem Granit vorkommt, so vermuthete ich, daß sich dieses Alkali nicht ausschliessend in dem Amblygonit, sondern auch in andern damit brechenden Fossilien finden werde, wie sich dasselbe auch auf der Insel Utön in dem Petalit, Spodumen, Lepidolith, Turmalin findet, und bat daher meinen verehrten Freund, Herrn Breithaupt, mir Proben von den in der Umgebung des Amblygonits vorkommenden Fossilien mitzutheilen. Der schöne pürsichblüthrothe Glimmer fiel mir unter diesen sogleich auf, und erinnerte durch seine ausnehmend leichte Schmelzbarkeit an den Lepidolith. Durch die purpurrothe Farbe, welche ich später an der Löthrohrflamme bemerkte, in welcher dieser Glimmer geschmolzen wurde, überzeugte ich mich vollends von der Gegenwart des Lithions in diesem Glimmer und von seiner Identität mit dem Lepidolith.

a. Specifisches Gewicht dieses Glimmers.

Drei sehr reine Stücke wogen in der Luft 5,08 Gramm. Sie wurden mittelst eines befeuchteten Pinsels von der anhängenden Luft befreit, und wogen nun im Wasser von $+9\frac{1}{2}^{\circ}$ R. 3,295 Gr. Diesem nach wäre das specif. Gew. dieses Glimmers = 2,8427 bei $+9\frac{1}{2}^{\circ}$ R. Man ließ die Stücke im Wasser liegen, und fand so nach 8 Stunden das Gewicht derselben im Wasser = 3,304 Gr. Hieraus erhält man für das specif.

Gewicht 2,8603 bei $+9\frac{1}{2}^{\circ}$ R. Nach 3 Tagen, während welcher Zeit das Mineral fortdauernd im Wasser gelegen hatte, fand sich sein specif. Gew. \equiv 2,8929 bei $+10\frac{1}{2}^{\circ}$ R. Jetzt änderte sich sein Gewicht im Wasser nicht mehr merkbar. — Diese beobachteten Abweichungen in der Gröfse des specif. Gewichtes rühren offenbar von Luft her, welche der Glimmer zwischen seinen Blättchen enthält, und welche allmählig bei langem Liegen im Wasser durch Wasser verdrängt wird, wodurch sein Gewicht sich vergrößert.

b. Verhalten vor dem Löthrohre.

Dieser Glimmer ist so leicht schmelzbar, daß ganz dünne Blättchen, wenn man sie in die Flamme hält, ohne darauf zu blasen, zu einem Kügelchen zusammenschmelzen. In der angeblasenen Flamme schmelzen auch dicke Blättchen sogleich, indem sie sich aufblähen und die Flamme schön purpurroth sich färbt, zu einer blasigen farblosen Perle, welche, so wie sie aus dem Feuer genommen wird, durchsichtig ist, sehr bald jedoch opalescirt. Im Kolben giebt er wenig Wasser, welches befeuchtetes Fernambukpapier gelb färbt, mithin Flußsäure enthält; das Glas wird etwas angegriffen. — Borax löst ihn in großer Menge zu einer klaren Perle auf, die im Oxydationsfeuer amethystfarbig ist, im Reductionsfeuer sich entfärbt. — Phosphorsalz löst ihn mit Hinterlassung eines Kiesel skelets auf, die Perle wird nach völligem Erkalten etwas opalescirend, und dann tritt auch die Mangan-Reaction merkbar hervor, welche durch Salpeter noch viel deutlicher wird. — Von Soda wird er unter Aufbrausen zu einer klaren Perle gelöst, welche von Man-

gan eine Amethyffarbe hat. Mit Soda auf Platinblech zeigt sich die grüne Mangan-Reaction sehr schön. — Mit Kobaltsolution befeuchtet wird er beim Schmelzen blau.

c. A n a l y s e.

1) Bestimmung der Basen:

1,402 Gramm wurden mit dem Messer dünn gespalten, hierauf mit der Scheere in kleine viereckige Stücke zerfchnitten, und nun mit der 6fachen Menge kohlenfauren Baryts gemengt und in einem Platintiegel geglüht. Eine Stunde lang wurde der Tiegel einer mäßig starken Rothglühhitze ausgesetzt, nachher noch während einer halben Stunde das Feuer bis zum Weissglühen verstärkt. Die geglühte Masse erschien halbschmolzen, von grüner Farbe; es war in derselben noch zum Theil die Form der Glimmerblättchen erkennbar, welche nun eine satt grüne Farbe hatten.

a) Die Masse wurde in dem Tiegel, so viel es möglich war, durch Wasser aufgeweicht und in ein Glas gespritzt; die letzten Theile, welche sich auf diese Weise nicht losmachen ließen, wurden in Salzsäure aufgelöst, welche schnell erwärmt und dann sogleich wieder abgegossen wurde, damit das sich entwickelnde Chlor keine zu bedeutende Einwirkung auf das Platin ausüben möchte. Das Ganze wurde jetzt in Salzsäure aufgelöst, wobei sich eine rothe Auflösung bildete, welche in einer Porzellanschale zur völligen Trockenheit abgedampft wurde. Beim Zugießen von Wasser zu der trockenen Masse schied sich salzsaures Platin-oxyd-Kali aus. Man brachte die Kieseelerde aufs Filtrum und wusch sie mit kochendem Wasser gehörig

aus, um das salzsaure Platinoyd-Kali vollkommen aufzulösen; sie wog geglüht 0,7326 Gr. = 52,254 p. C.

b) Nach Entfernung der Kieseelerde wurde die Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt, der schwefelsaure Baryt aufs Filtrum genommen und ausgewaschen; hierauf wurde sie durch kauftisches Ammoniak präcipitirt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, und die salzsaure Auflösung mit einem Ueberschuß von kauftischer Kalilösung gekocht. Aus der von dem Niederschlag durchs Filtrum geschiedenen alkalischen Flüssigkeit wurde die Alaunerde auf die gewöhnliche Weise niedergeschlagen. Sie wog geglüht 0,3974 Gr. = 28,345 p. C. In Schwefelsäure aufgelöst und mit schwefelsaurem Kali versetzt schloß sie gänzlich zu Alaun an.

c) Das, was die kauftische Lauge nicht aufgelöst hatte, verhielt sich wie reines Manganoyd ohne merkbare Spuren von Eisen, und wog geglüht 0,057 Gr. = 4,065 p. C. Manganoyd = 3,665 p. C. Manganoydul.

d) Die Flüssigkeit (in b), aus welcher zuerst durch Schwefelsäure der Baryt, nachher durch Ammoniak die Alaunerde und das Manganoydul präcipitirt worden waren, wurde abgedampft und geglüht. Die geschmolzene Masse wurde mit Hülfe von ein paar Tropfen Salzsäure in Wasser gelöst, und die Auflösung mit Hydrothion-Ammoniak versetzt. Der sehr unbedeutende Niederschlag von Schwefelmangan wurde durch Salzsäure zersetzt, die salzsaure Auflösung durch kohlensaures Kali gefällt, und das erhaltene Manganoyd schon bei No. c in Rechnung genommen. Die von dem Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit

wurde abgedampft und der Rückstand geschmolzen; es blieben 0,394 Gr. Salz zurück. Dieses wurde in wenig Wasser gelöst und durch salzsaures Platinoxyd gefällt, wodurch ein bedeutender Niederschlag von salzsaurem Platinoxyd-Kali entstand. Die vom Kali befreite Auflösung wurde nun abgedampft und sehr heftig geglüht, das geschmolzene Salz in Wasser gelöst, um das gebildete metallische Platin zu entfernen, wieder abgedampft, geschmolzen und gewogen. So wurden 0,215 Gr. schwefelsaures Lithion erhalten = 0,067187 Gr. Lithion = 4,792 p. C. Zieht man diese 0,215 Gr. schwefelsaures Lithion von der ganzen Menge des schwefelsauren Salzes (0,394 Gr.) ab, so bleiben für das schwefelsaure Kali 0,179 Gr. = 0,096785 Gr. Kali = 6,905 p. C. — Es ist kaum nöthig zu bemerken, daß man sich durch die geeigneten Versuche davon überzeuge, daß das als schwefelsaures Lithion angesprochene Salz wirklich nichts anderes war; daß man es namentlich in kohlensaures Salz verwandelte, in welcher Verbindung das Lithion sich durch seine Schwerlöslichkeit, so wie durch das Angreifen von metallischem Platin besonders charakterisirt u. s. f.

Nach den bisherigen Versuchen besteht daher dieser Glimmer aus:

Kieselerde	52,254 (a)
Alaunerde	28,345 (b)
Manganoxydul	3,663 (c)
Kali	6,903 (d)
Lithion	4,792 (d)

95,957

2) Bestimmung der Quantität der Flusssäure.

Um die Quantität der Flusssäure zu bestimmen, wurde die von Hrn. Prof. Berzelius bei der Analyse des Topases angewendete Methode befolgt. 2,627 Gr. fein geschnittener Glimmer wurden mit dem dreifachen Gewicht von basisch kohlensaurem Natron gegläht. Es wurden 0,478 Gr. scharf getrockneter flusssäurer Kalk erhalten = 5,069 p. C. Flusssäure. Dieser flusssäure Kalk wurde durch Schwefelsäure zersetzt, die überschüssige Säure größtentheils durch Hitze verjagt, die Masse hierauf mit Alkohol digerirt, filtrirt, abgedampft und gegläht. Es blieb aber keine Spur von Phosphorsäure zurück.

Dieser pfirsichblüthrothe Glimmer besteht mithin aus:

Kieselerde	52,254
Alaunerde	28,345
Manganoxydul	3,663
Kali	6,903
Lithion	4,792
Flusssäure	5,069
Spuren von Wasser	

101,026

3) Besondere Untersuchung auf Titanoxyd.

Herr Pefchier in Genf glaubte in mehreren Glimmerarten bedeutende Quantitäten von Titanoxyd gefunden zu haben. Dafs sich aber dieser Chemiker in Hinsicht der Quantität des Titanoxyds sehr geirrt habe, ergibt sich aus den Versuchen der Herren

II. Rose und Vauquelin auf das Bestimmteste. Da jedoch auch Hr. Vauquelin in allen Glimmerarten, die er untersuchte, Spuren von Titanoxyd fand, so wollte ich auch diesen Glimmer auf Titan prüfen. Ich befolgte dabei ganz genau die von Herrn Vauquelin angegebene Methode *), welche gewiss geeignet ist, die geringsten Spuren dieses Metalls in einem Fossil erkennbar zu machen, konnte jedoch keinen deutlichen Titangehalt wahrnehmen. Die Salzsäure, mit welcher die im Wasserbade ausgeschiedene Kieseelerde gekocht wurde, hatte nichts als etwas Chlor Silber (von dem Tiegel herrührend, in welchem das Fossil mit Kali geglüht wurde) aufgenommen, welches beim Verdünnen mit Wasser zu Boden fiel, und als nun Galläpfelaufguss zugesetzt wurde, entstand kein merkbarer Niederschlag. Man sammelte jedoch das etwas gefärbte Chlor Silber und untersuchte es vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz. Es wurde ein Silberkorn erhalten, und die Perle färbte sich auch durch Zusatz von Zinn so unmerkbar röthlich, daß die Reaction nicht als entscheidend betrachtet werden konnte. Bei der näheren Prüfung der übrigen Bestandtheile dieses Glimmers fand sich keine Spur von Titanoxyd.

Was den Lithiongehalt betrifft, den Hr. Pechier in einer von ihm untersuchten Glimmerart gefunden haben will, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß sich dieser Chemiker getäuscht, und Bittererde für Lithion genommen habe, wenigstens beweisen seine Versuche das Vorhandenseyn des Lithions durch-

*) *Annales de Chimie et de Physique* par MM. Gay-Lussac et Arago, T. XXVII. p. 57.

aus nicht, sondern deuten vielmehr auf Bittererde hin. Ich habe mehrere andere Glimmerarten mit dem Löthrohr auf Lithion geprüft, und dieses Alkali nicht gefunden, unter anderem auch nicht in einem rosenrothen Glimmer von Nordamerika, den ich der gütigen Mittheilung meines Freundes, des Hrn. H. Brooke verdanke.

Es erhellt aus dem Vorhergehenden, daß der pfirsichblüthrothe Glimmer von Chursdorf nichts anderes ist, als ein großblättriger Lepidolith, und es möchte daher schicklicher seyn, die Glimmer, welche Lithion neben Kali enthalten, durch den Namen „Lithionglimmer“ von den gemeinen Glimmern zu unterscheiden. Uebrigens ergibt sich aus dieser Untersuchung, daß das Kali ein eben so wesentlicher Bestandtheil des Lepidoliths ist wie das Lithion, und daß man daher den Lepidolith nicht eben als ein Gemenge von gemeinem (Kali-) Glimmer mit Lithionglimmer zu betrachten habe. Ich habe unter den Glimmerarten, welche in derselben Gegend vorkommen, und welche ich nebst mehreren interessanten Fossilien jener Gegend der gütigen Mittheilung des Hrn. Pastor Dürr in Langenleuba verdanke, einige gefunden, welche mit dem sogenannten Lepidolith viele Aehnlichkeit haben, indem sie sehr kleinblättrig sind und in größsern Massen vorkommen; andere wiederum, im Aeußern jenen ziemlich ähnlich, enthielten kein Lithion. Höchst wahrscheinlich sind die leichtschmelzbaren Glimmer in den Dolomiten des St. Gotthards, deren Cordier in seiner Abhandlung über den Lepidolith

erwähnt, ebenfalls Lithionglimmer; ich habe nicht Gelegenheit gehabt, diese zu untersuchen.

Bemerkenswerth ist es, daß das Vorkommen des Lithions in einem Fossil eine größere Menge von Eisen auszuschließen scheint; ich habe dieses bei der Untersuchung von mehreren Turmalin-Species bemerkt, von welchen diejenigen, welche viel Eisen enthielten, nie Lithion enthielten; und auch der schwarze Turmalin, der mit dem Lithionglimmer bei Chursdorf bricht, kann wenigstens keine beträchtliche Menge von Lithion enthalten, da er die Flamme der Oellampe nicht roth färbt. Dagegen scheint das Lithion die Gesellschaft von Mangan zu lieben, wie man dieses an den Lithionhaltigen Turmalinen sowohl als an den Lithionhaltigen Glimmern sieht. Auch enthalten die Lithionglimmer eine größere Menge von Flußsäure als die gewöhnlichen Glimmer.

Das Lithion scheint in den Gebirgsformationen in der Gegend von Penig ziemlich verbreitet zu seyn. Bei Hartmannsdorf, zwischen Chemnitz und Penig, findet sich ein eigenthümlich conformirter Quarz in zusammengekitteten runden auf dem Bruche concentrisch strahligen Körnern, welcher im Serpentin bricht. Splitter dieses Quarzes färben die Flamme schwachroth, was bei einem Bergkry stall-Splitter nicht so der Fall ist. Bei der Analyse dieses Quarzes war es jedoch nicht möglich, Lithion mit Bestimmtheit nachzuweisen; ich fand in demselben 99,57 p. C. Kiesel Erde nebst Spuren von Eisen und Alaunerde, und zweifelhafte Spuren von Lithion. Mit mehr Bestimmtheit giebt sich dieses Alkali in dem Andalufit zu erkennen, der in dem Muldethale zwischen Penig und Rochsburg in

einer in Weissstein eingelagerten Granitmasse gebrochen hat. Auf das Bestimmteste aber verräth sich das Lithion in einer Substanz, welche ich in kleinen Partien an dem zuvor erwähnten Quarz ansitzend fand. Diese Substanz hat eine wachsgelbe Farbe, fühlt sich fett an, ist sehr weich, durchscheinend, und läßt sich beinahe wie Fett mit dem Messer auf Papier streichen. Sie scheint mit dem *Kerolith* des Hrn. Breithaupt identisch zu seyn, auch kommt sie unter denselben geognostischen Verhältnissen vor. Sie schmilzt nicht vor dem Löthrohr, brennt sich weiß und ertheilt der Flamme die schönste Purpurfarbe. — Bei einer andern Gelegenheit werde ich die genauere Untersuchung dieser Fossilien mittheilen.

B.

Chemische Untersuchung des *Helvins*.

Dieses höchst seltene Fossil ist ehemals auf einer eigenen Lagerformation im Urgebirge in Begleitung von brauner Blende, Flußspath, Quarz, Schieferspath, Chlorit u. s. w in der Gegend von Schwarzenberg im sächsischen Erzgebirge vorgekommen. Die erste Nachricht und vorläufige Charakteristik desselben theilte Hr. Prof. Mohs mit *), und stellte es anhangsweise zu dem gemeinen Granat, als ein unbestimmtes Mineral. Werner machte aus demselben eine eigene Gattung, die er in seinem System zwischen Colophonit und Granat aufstellte, und gab ihm wegen sei-

*) Beschreibung des von der Null'schen Mineralienkabinets,
1. Abth. S. 92.

ner ausgezeichneten gelben Farbe den Namen *Helvin* nach dem griechischen *ἥλιος*, Sonne. Herr Mohs reihte den Helvin in seinem „Grundriß der Mineralogie“ dem Geschlecht des Granats ein, unter der Benennung „tetraëdrischer Granat“; Herr Breithaupt brachte ihn unter sein Splien - Kiesel-Geschlecht, und Herr Cordier hatte ihn mit dem Crichtonit (einem Titanoxydhaltigen späthigen Magnet-Eisen) vereinigen wollen.

Wir besitzen bereits eine chemische Analyse des Helvins von Hrn. Hofrath Dr. Vogel in München *), welcher zufolge der Helvin bestehen soll aus:

Kieselerde	39,50
Alaunerde	15,65
Kalk	0,50
Eisenoxyd	37,75
Manganoxyd	3,75
<hr/>	
	97,15

Das Verhalten des Helvins vor dem Löthrohr deutet, wie schon Hr. Prof. Berzelius bemerkt hat **), bestimmt darauf hin, daß Mangan einen Hauptbestandtheil dieses Minerals ausmacht, und Eisen in geringer Menge darin enthalten ist; auch scheint die Methode, deren sich Hr. Hofrath Vogel, welchem nur eine sehr geringe Menge dieses Minerals zur Analyse zu Gebot stand, zur Trennung des Eisens und Mangans bediente, nicht hinreichend genau zu seyn.

Ich entsprach daher sehr gern dem Wunsche meines Freundes, des Herrn Breithaupt, der mir eine

*) Journal von Schweigger u. Meinelcke Bd. 29. S. 319.

**) Anwendung des Löthrohrs u. s. w. p. 296.

nicht unbeträchtliche Menge dieses seltenen Minerals mitzutheilen die Güte hatte, dasselbe einer neuen Analyse zu unterwerfen.

Specificches Gewicht des Helvins.

Ich bestimmte dieses mittelst einer äußerst empfindlichen Wage zu 3,166 bei + 6° R.; nach Hrn. Breithaupt fällt dasselbe zwischen 3,1 und 3,3.

Verhalten vor dem Löthrohr.

In Beziehung auf dieses Verhalten verweise ich auf die Untersuchung des Hrn. Prof. Berzelius *), mit welcher ich übereinstimmende Resultate erhalten habe. Das Funkenprühen, dessen Hr. Vogel erwähnt, habe ich ebenfalls sehr deutlich wahrgenommen. Vergebens bemühte ich mich aber, den Schwefelgehalt des Helvins durch Hülfe des Löthrohrs nachzuweisen; es scheint, daß die große Menge Mangan-oxydul, welche der Helvin neben Schwefelmangan enthält, die Reactionen auf Schwefel vernichte. Auf der andern Seite dürfte vielleicht die Langsamkeit, mit welcher die Mangan-Reaction durch Soda auf Platinblech erfolgt, diesem Schwefelgehalt zugeschrieben werden.

A n a l y s e

1.

Vertrauend auf die Angabe **), daß Säuren ohne Wirkung auf den Helvin seyn sollen, und da in der Abhandlung des Herrn Hofrath Vogel eines Schwe-

*) Anwendung des Löthrohrs p. 295.

**) v. Leonhard's Handb. der Oryktognosie p. 431.

felgehaltenes nicht erwähnt ist, beschloß ich, den feingeschlammten Helvin *) durch Glühen mit kohlensaurem Baryt zu zerlegen, um so einen möglicherweise vorhandenen alkalischen Bestandtheil aufzufinden.

3,712 Gramm geschlammter Helvin wurden mit dem 5fachen Gewichte von kohlensaurem Baryt gemengt und in einem Platintiegel geglüht. Es wurde eine hart zusammengebackene schwarzblaue Masse erhalten, welche an einigen Stellen geschmolzen erschien. Beim Uebergießen dieser durch Wasser aufgeweichten Masse mit Salzsäure, entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas in solcher Menge, daß man das Gefäß, in welchem die Auflösung enthalten war, aus dem Zimmer entfernen mußte; zugleich präcipitirte sich Schwefelmilch und dem Ansehen nach schwefelsaurer Baryt neben der in der Säure nicht aufgelösten Kieseelerde. Man dampfte nun die Auflösung im Wasserbade zur völligen Trockenheit ab, behandelte den Rückstand mit Salzsäure-haltigem Wasser, wusch die unaufgelöste Substanz auf dem Filtrum mit kochendem Wasser gehörig aus und glühte sie; hierauf kochte man dieselbe mit einer Auflösung von reinem basisch kohlensauren Kali, welches durch Glühen von krystallinischem kohlensauren Kali erhalten worden war, und filtrirte die Flüssigkeit kochend. Es blieb auf dem Filtrum ein weißes lockeres Pulver zurück, und beim Erkalten der Flüssigkeit, welche vollkommen klar

*) Es verdient bemerkt zu werden, daß beim Schlämmen des Helvins mit Wasser dieses vollkommen klar durchs Filtrum hindurchgeht, was bei anderen Mineralien in der Regel nie der Fall ist.

durchs Filtrum gegangen war, bildete sich in derselben eine große Menge eines gelatinösen halbdurchsichtigen Niederschlags von Kiefeleerde, der bei neuem Erwärmen der Flüssigkeit sich vollkommen wieder auflöste, und beim Erkalten sich wieder bildete *). Das auf dem Filtrum zurückgebliebene Pulver war kohlen-saurer Baryt mit Spuren von unzersetztem schwefelsauren Baryt. — Die von dem schwefelsauren Baryt und der Kiefeleerde durchs Filtrum geschiedene Flüssigkeit wurde durch kohlen-saures Ammoniak präcipitirt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt, abgedampft und geglüht. Es blieb eine in Wasser unlösliche Substanz zurück, welche brennendem Alkohol keine besondere Farbe ertheilte, und welche, da man von der Abwesenheit einer alkalischen Substanz sich überzeugt hatte, nicht weiter untersucht wurde **).

2.

Da der unter No. 1. eingeschlagene Weg zu keinem günstigen Resultat geführt hatte, so untersuchte ich vor allem, ob der Helvin durch Säuren nicht aufgeschlossen werden könne, und fand dann wirklich, daß er von Salzsäure bei mäßiger Digestion unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, und

*) Hr. Prof. C. H. Pfaff hat zuerst die Erfahrung gemacht, daß Kiefeleerde in reinem basisch kohlen-sauren Kali oder Natron in der Wärme vollkommen und sehr reichlich sich auflöst (Schweigger's Journal B. XXIX. S. 383).

**) Aus der späteren Untersuchung ergibt sich, daß diese Substanz Beryllerde war, welche sich in dem im Ueberschuß zugesetzten kohlen-sauren Ammoniak aufgelöst hatte.

dafs diese Säure beim Erwärmen sogar eine Gallerte mit ihm bildet.

a) Es wurden daher 1,927 Gramm geschlämmter und getrockneter Helvin in einer Porzellanschale mit rauchender, Schwefelsäure freier, Salpetersäure übergoßen, und dann noch eine gewisse Menge rauchender Salzsäure zugesetzt. Beim Erwärmen der Masse bildete sich eine Gallerte; man erhitzte die Flüssigkeit bis zum Sieden, und dampfte sie zuletzt bei mäßiger Wärme zur vollkommenen Trockenheit ab. Die Kieselerde schied sich ganz weiß aus, und wog gegläht 0,64088 Gramme = 53,258 p. C.

b) Nach Entfernung der Kieselerde wurde die durch die Einwirkung der Salpeter-Salzsäure gebildete Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt ausgefällt. Der entstandene schwefelsaure Baryt wog gegläht 0,7063 Gr. = 0,242755 Gr. Schwefelsäure = 0,0974418 Gr. Schwefel = 5,057 p. C. Schwefel.

c) Der in Ueberschuß zugesetzte Baryt wurde nun durch Schwefelsäure präcipitirt, und die von dem schwefelsauren Baryt durchs Filtrum geschiedene Flüssigkeit in einer Porzellanschale abgedampft. Sie wurde anfangs roth, dann grün, wobei sich salpetrige Dämpfe entwickelten. Als sie fast bis zur Trockenheit abgedampft war und Wasser zugesetzt wurde, schied sich ein weißes Pulver aus, welches durch eine größere Menge zugesetzter Schwefelsäure vollkommen aufgelöst wurde. Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde jetzt durch Ammoniak zersetzt und der Niederschlag auf ein Filtrum genommen. Die durch das Filtrum vollkommen klar hindurchgegangene Flüssigkeit trübte sich allmählig und färbte sich bräunlich; man brachte

sie durch Abdampfen in die Enge, wobei zugleich das überschüssige Ammoniak verjagt wurde, und nahm das ausgeschiedene Manganoxyd auf ein Filtrum. Es wog gegläht 0,0604 Gramme = 2,824 p. C. In der filtrirten Flüssigkeit brachte oxalsaures Ammoniak keinen Niederschlag hervor, ein Beweis der Abwesenheit von Kalk. Zugefetztes Hydrothion-Ammoniak schlug Schwefelmangan nieder, welches in Salzsäure gelöst und zu der weiter unten erhaltenen Manganauflösung gegossen wurde. Jetzt wurde die Flüssigkeit abgedampft und gegläht; es blieb aber in dem Tiegel nur ein unbedeutender Anflug von Manganoxyd zurück, der in Vitriolöl mit rother Farbe, in Salzsäure unter Chlorentwicklung sich auflöste, und dessen Auflösung ebenfalls zu der weiter unten erhaltenen Manganauflösung gegossen wurde.

d) Es ist nun noch der Niederschlag zu untersuchen übrig, den kauftisches Ammoniak in der schwefelsauren Flüssigkeit (c) hervorbrachte. Er wurde in Salzsäure gelöst, die Auflösung abgedampft, um die freie Säure zu verjagen, und der Rückstand mit einer Lösung von kauftischem Kali gekocht. Die alkalische Lauge wurde von dem braunen Niederschlag durchs Filtrum geschieden. Dieser braune Niederschlag löste sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung auf; aus der Auflösung wurde das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak präcipitirt. Es wurden 0,119 Gr. geglähtes Eisenoxyd erhalten = 5,564 p. C. Eisenoxydul.

e) Die Flüssigkeit, aus welcher das Eisen entfernt worden war, wurde nebst der (in c) durch Zersetzung des Schwefelmangans erhaltenen durch kohlensaures Kali kochend gefällt. Es entstand ein Niederschlag

von kohlenfaurem Manganoxydul, der geglüht 0,865 Gr. Manganoxydul = 0,77945 Gr. Manganoxydul = 40,449 p. C. Manganoxydul. — Wenn, was sehr wahrscheinlich ist, der in dem Helvin aufgefundenene Schwefel mit dem Mangan zu Schwefelmangan verbunden in demselben enthalten ist (da auf jeden Fall der Eisengehalt des Helvins zu gering ist, um den Schwefel zu sättigen), so müssen von den gefundenen 0,77945 Gr. Manganoxydul 0,22076 Gr. (entsprechend 0,17233 Gramm metallischen Mangans, welche die 0,0974418 Gr. Schwefel sättigen) abgezogen werden. Es bleiben dann 0,55869 Gr. Manganoxydul übrig = 28,993 p. C., und der Gehalt des Helvins an Manganoxydul wird, wenn man die unter (c) gefundene Menge dazu rechnet, zu 31,817 p. C. bestimmt. Zugleich erhält man für den Schwefelmangangehalt 0,26977 Gr. = 14,000 p. C. Schwefelmangan.

f) Die alkalische Lauge, welche von dem braunen Niederschlag geschieden worden war (d), wurde mit Salzsäure übersättigt, und die Flüssigkeit dann durch einen kleinen Ueberschuß von kohlenfaurem Ammoniak gefällt. Es fiel eine weiße Erde nieder, welche geglüht 0,1958 Gr. = 10,161 p. C. wog. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit liefs nach einiger Zeit von selbst einen weissen flockigen Niederschlag fallen; man dampfte sie daher nebst dem Abwaschwasser ab, und nahm den Niederschlag auf ein Filtrum. Er wog geglüht 0,036 Gr. = 1,868 p. C. Da sich später ergeben hat, daß sowohl dieser Niederschlag als die erwähnte Erde eine und dieselbe Substanz waren, so kommen für die erhaltene Erde im Ganzen 12,029 p. C. in Rechnung.

g) 1,039 Gramme Helvin hinterliessen nach dem Glühen 1,027 Gr.; mithin verlieren 100 Th. durchs Glühen 1,155 Th.

Ueber die *Natur* jener Erde entscheiden folgende Versuche:

Vor dem Löthrohr verändert sie sich nicht, auch wird sie beim Erhitzen nicht gelb. — Von Borax und Phosphorsalz wird sie in grosser Menge aufgelöst und bildet ein klares Glas, das durch Flattern milchweiss wird; von einem noch grösseren Zusatz dieser Flüsse wird das Glas während der Abkühlung von selbst milchweiss. — Von Soda wird sie nicht angegriffen, es bildet sich kein weisser Anflug um die Probe herum. — Mit salpetersaurem Kobaltoxyd erhitzt wird eine schwarzgraue Masse erhalten. Ihre Auflösung in Säuren wird durch kohlensaures Ammoniak gefällt; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels fast vollkommen wieder auf, mit Zurücklassung von weniger nicht ganz reiner Alaunerde, welche mit Schwefelsäure und Kali Alaun bildet; beim Kochen der ammoniakalischen Flüssigkeit scheidet sich diese Erde als ein *leichtes, lockeres* Pulver wieder aus, welches auf einem Filtrum mit kochendem Wasser vollkommen ausgewaschen, in Säuren unter *Aufbrausen* sich auflöst und mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun bildet. Auch in einer Lösung von basisch kohlensaurem Kali löst sich die Erde auf, wenn man sie aus ihren Auflösungen durch einen Ueberschuss dieses Salzes fällt und die Flüssigkeit erhitzt. Wird diese Erde aus ihren Auflösungen in Säuren durch kautschisches Ammoniak präcipitirt und dieses letztere in *sehr grossem Ueberschuss* zugesetzt, so löst

sich eine kaum merkbare Menge derselben auf, welche beim Verjagen des Ammoniaks in der Siedehitze wieder niederfällt. Mit einem Ueberschuß von Salzsäure bildet diese Erde beim Abdampfen eine undeutlich krySTALLINISCHE Masse, welche an der Luft zerfließt, und durch Glühen in salzsaures Gas und in Erde, welche zurückbleibt, zersetzt wird. Der Geschmack dieser salzsauren Erde ist in hohem Grade süß und zugleich zusammenziehend, nicht metallisch. Mit Schwefelsäure verbunden krySTALLISIRT sie beim langsamen Abdampfen, wenn man die Säure nur in der zur Auflösung der Erde nöthigen Menge zugesetzt hat. Das schwefelsaure Salz hat einen herben Geschmack und wird durch mäßiges Glühen zersetzt; der Rückstand löst sich dann in Wasser nur einem sehr geringen Theil nach auf, bei weitem der größte Theil bleibt in der Form einer schleimigen Substanz ungelöst. In Essigsäure löst sich die Erde auf, die Auflösung krySTALLISIRT beim Abdampfen nicht; bei einem ganz langsamen Abdampfen bleibt eine gummiartige durchsichtige Masse zurück, die keine Feuchtigkeît aus der Luft anzieht, Risse bekommt, und sich in Wasser von neuem löst. Bei einem schnelleren Abdampfen der Auflösung wird der Rückstand zum Theil milchweiß. Schwefelwasserstoffgas bringt in den Auflösungen dieser Erde keinen Niederschlag hervor.

Kaufisches Kali löst übrigens diese Erde auf, wie sich schon aus der Darstellung derselben ergibt.

Diese Erde ist mithin *Beryllerde*, welcher eine sehr geringe Menge von Alaunerde beigemengt ist; und der Helvin besteht der vorhergehenden Analyse zufolge aus:

		Sauerstoffgehalt.
Kieselerde . . .	33,258 (a)	16,73
Beryllerde mit etwas Alaunerde	12,029 (f)	3,75
Manganoxydul . . .	31,817 (e)	6,98
Eisenoxydul . . .	5,564 (d)	1,27
Schwefelmangan . .	14,000 (e)	
Verlust durch Glühen .	1,155 (g)	
	<hr/>	
	97,823	

Untersuchung des Helvins auf Flußsäure mit Berücksichtigung der andern Bestandtheile desselben.

a) 1,605 Gramm fein geriebener und getrockneter Helvin wurden mit dem dreifachen Gewichte von kohlensaurem Natron gemengt und geglüht. Es wurde eine schwarze zusammengeschmolzene Masse erhalten, welche am Rande einen röthlichgelben Anflug zeigte. Wasser, mit welchem diese Masse digerirt wurde, färbte sich nicht, auch nahm dasselbe keinen Geruch an; es bildete sich eine völlig farblose Flüssigkeit, und es blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches auf einem Filtrum mit kochendem Wasser ausgelaugt wurde. Die durchs Filtrum gegangene Flüssigkeit wurde in der Wärme durch kohlensaures Ammoniak etwas getrübt; man brachte diesen Niederschlag auf dasselbe Filtrum. Als hierauf die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, und nach Verdampfung der Kohlenensäure bei sehr gelinder Wärme in einem verschlossenen Gefäße mit kauftischem Ammoniak und salzsaurem Kalk versetzt wurde, so entstand kein bemerkbarer Niederschlag; ein Beweis der Abwesenheit der Flußsäure.

b) Das schwarze Pulver wurde in Salzsäure gelöst. Es entwickelte sich anfangs ein merkbarer Geruch

nach Schwefelwasserstoff, der sehr bald einem starken Geruch nach Chlor Platz machte, zugleich bildete sich auf der Flüssigkeit eine Schwefelhaut. Die salzsaure Auflösung wurde zur Trockenheit abgedampft und die Kieseelerde ausgeschieden, welche gegläht 0,5661 Gr. wog = 55,271 p. C.

c) Nach Entfernung der Kieseelerde wurde die Flüssigkeit mit einem Ueberschuß einer Lösung von kauftischem Kali gekocht, die von dem braunen Niedererschlag geschiedene alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und durch kauftisches Ammoniak präcipitirt. Die Beryllerde wog gegläht 0,1482 Gr. = 9,234 p. C. Man löste sie in Salzsäure auf und digerirte die Auflösung mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak. Es blieb eine weiße Erde ungelöst, die sich auch in einer viel größeren Menge von kohlensaurem Ammoniak nicht auflöste, und welche gegläht 0,0232 Gr. wog = 1,445 p. C. In Schwefelsäure aufgelöst und mit schwefelsaurem Kali versetzt bildete diese Erde zwei kleine Kryalle von Alaun. Dessenungeachtet verhielt sie sich nicht wie reine Alaunerde; sie gab nämlich, mit salpetersaurem Kobaltoxyd vor dem Löthrohr behandelt, nicht die schöne blaue Farbe, welche die Alaunerde charakterisirt, sondern wurde vielmehr bläulich schwarz, und diese Farbe liefs sich kaum von der unterscheiden, welche reine Beryllerde mit diesem Metallsalz giebt. Es scheint daher eine gewisse Menge von Beryllerde chemisch mit der Alaunerde verbunden von dieser letzteren zurückgehalten zu werden, wodurch die Reaction mit Kobalt fast ganz vernichtet wird. Die Erde, welche sich in dem kohlensauren Ammoniak aufgelöst hatte,

verhielt sich wie reine Beryllerde; in Schwefelsäure gelöst und mit schwefelsaurem Kali versetzt bildete sich keine Spur von Alaun. Da nun andererseits die Alaunerde in einem grossen Ueberschuß von kohlen-saurem Ammoniak etwas auflöslich ist, so scheint in dem gegenwärtigen Fall die Alaunerde durch ihre chemische Verbindung mit Beryllerde ihre Auflöslichkeit in kohlen-saurem Ammoniak ebenfalls verloren zu haben, wie sie durch ihre Verbindung mit Bittererde ihre Auflöslichkeit in kauftischem Kali wenigstens zum Theil verliert.

d) Der braune Niederschlag (in c) wurde in Salzsäure gelöst, wobei Chlor sich entwickelte. Aus dieser Auflösung wurde das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt, und 0,1425 Gr. Eisenoxyd erhalten. $= 0,12825$ Gr. Eisenoxydul $= 7,990$ p. C.

e) Nach Entfernung des Eisens wurde die Flüssigkeit mit einem Ueberschuß von basisch kohlen-saurem Kali gefällt. Es wurden 0,7267 Gr. Manganoxyd erhalten $= 0,65484$ Gr. Manganoxydul $= 40,800$ p. C. Dieses Manganoxyd wurde in Salzsäure aufgelöst, und die durch Abdampfen neutralgemachte Auflösung durch Hydrothion-Ammoniak präcipitirt. Die von dem gebildeten Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem der Ueberschuß des Hydrothion-Ammoniaks entfernt worden war, mit einer Auflösung von basisch kohlen-saurem Kali gekocht; es entstand jedoch kein Niederschlag.

f) Als das kohlen-saure Alkali der Flüssigkeit (in e) mit Salzsäure übersättigt, die Kohlen-säure durch Erhitzen verjagt, und nur kauftisches Ammoniak zuge-

setzt wurde, entstand ein sehr unbedeutender Niederschlag, der auf einem Filtrum gesammelt und gegläht 0,0038 Gr. wog = 0,237 p. C. und sich gegen salpetersaures Kobaltoxyd wie Beryllerde verhielt.

g) Der ersten Analyse zufolge enthalten 100 Th. Helvin 14 Th. Schwefelmangan, welche mithin von den gefundenen 40,8 p. C. abgezogen werden müssen, und man erhält dann als Bestandtheile des Helvins:

		Sauerstoffgehalt
Kieselerde	35,271 (b)	17,75
Beryllerde	8,026 (e u. f)	2,50
Alaunerde (Beryllerde haltig)	1,445 (c)	0,67
Manganoxydul	29,344 (e u. g)	6,43
Eisenoxydul	7,990 (d)	1,82
Schwefelmangan	14,000	
Verlust durch Glühen	1,155	

97,231

Der nicht ganz unbeträchtliche Verlust bei beiden Analysen lässt sich theils durch die geringe Menge der in Untersuchung genommenen Substanz, theils durch die Schwierigkeit rechtfertigen, die Quantität des Manganoxyduls mit gehöriger Schärfe zu bestimmen. Es ist zwar sehr wahrscheinlich, dass das Mangan in diesem Fossil als Oxydul sich befindet, schon aus dem Grunde, weil sonst keine so bedeutende Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Statt finden würde, wenn das Fossil mit Salzsäure behandelt wird; aber das durch Glühen des kohlenfauren Manganoxyduls erhaltene Manganoxyd wurde als schwarzes Manganoxyd in Rechnung genommen, was vielleicht nicht vollkommen richtig ist, indem sich unter diesen Umständen eine gewisse Menge rothes Oxyd bilden konnte, in

welchem Fall der Mangangehalt etwas zu niedrig angegeben seyn würde.

Die große Menge Manganoxydul, welche der Helvin enthält, erklärt übrigens genügend, warum der Schwefelgehalt dieses Fossils dem Herrn Hofrath Vogel entgangen ist. Beim Glühen mit Kali wird nämlich das Manganoxydul superoxydirt, und wenn dann die geglühte Masse in Salzsäure gelöst wird, so wird der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff sogleich durch das zu gleicher Zeit sich entwickelnde Chlor zersetzt. Die Resultate dieser Analysen des Helvins sind von der Art, daß man denselben künftig schwerlich mehr neben den Granat wird stellen können.

Uebrigens scheint es nicht wohl möglich zu seyn, die chemische Constitution dieses Fossils näher zu bestimmen, da kaum eine seiner Zusammensetzung analoge Verbindung in dem Mineralreich bis jetzt aufgefunden worden ist. Vielleicht dürfte der Helvin betrachtet werden als eine Verbindung von Doppelsilicaten des Manganoxyduls und der Beryllerde mit einem Oxyfulphuretum des Mangans; die Resultate, namentlich die der zweiten Analyse, sind dieser Ansicht nicht ungünstig. Ich kann übrigens diese Ansicht um so mehr bloß vermuthungsweise aufstellen, als mir die Seltenheit dieses Fossils bis jetzt nicht gestattet hat, dasselbe so ausführlich zu untersuchen, wie ich gewünscht hätte.

C.

Chemische Untersuchung des *Diploït's* *) (Breithaupt).

Dieses Mineral erhielt Herr Breithaupt von Herrn Doctor Thälacker in Herrenhut. Es findet sich auf der Insel Amitok an der Küste von Labrador, und bildet dort mit Kalkspath, Glimmer, Feldspath u. s. f. ein ungleichförmiges Gemenge, das sehr wahrscheinlich dem Urgebirge angehört.

Charakteristik nach Hrn. Breithaupt.

Glasglanz mit Neigung zum Perlmutterglanz auf der vollkommensten Spaltungsfläche.

Farbe, rosen- und pfirsichblüthroth.

Rhombisch. Derb, grob eingesprengt. Spaltbar in zwei Richtungen, die eine deutlich, die andere, minder deutliche, gegen die erste unter einem Winkel von ungefähr 95° geneigt.

*) Dieses Fossil ist ohne Zweifel dasselbe, welches Hr. Brooke (*Annals of Philosophy* 1823. Maiheft p. 383) *Latrobit* genannt hat. Da der Latrobit der Angabe des Hrn. Brooke zufolge nach 3 Richtungen spaltbar ist, so dürfte der Name Diploït, welcher sich auf die zweierlei Spaltungsrichtungen bezieht, nicht ganz passend seyn. Nach Hrn. Brooke hat dieses Fossil drei Spaltungsrichtungen parallel den Seiten- und Endflächen eines doppelt-schiefen Prismas. Die der Endfläche parallele Spaltungsrichtung ist sehr undeutlich, so daß die Winkel, welche diese Fläche mit den Seitenflächen bildet, nicht mit Schärfe sich bestimmen lassen. Sie sind ungefähr $98^{\circ} 30'$ und 91° . Die den Seitenflächen parallelen Spaltungsrichtungen bilden mit einander einen Winkel von $93^{\circ} 30'$.

Härte 6,5 bis 7.

Specif. Gew. 2,72 (nach Hrn. Brooke 2,8).

Verhalten vor dem Löthrohr.

Vor dem Löthrohr verliert der Diploit seine Farbe, wird schneeweiss, bläht sich stark auf, und sintert am Rande zu einer wenig durchscheinenden blasigen Masse zusammen. — Mit Phosphorsalz schmilzt er zu einer klaren Perle, die etwas Kiefelskelet enthält. — Mit Borax zu einem farblosen Glas. — Mit Soda schmilzt er zu einer weissen, blasigen, durchscheinenden Perle, die durch mehr Soda noch schwer-schmelzbarer wird. Auf Platinblech zeigt sich die Mangan-Reaction.

Ich begnüge mich, die Resultate zweier mit dem Diploit vorgenommenen Analysen anzugeben.

1.	2.
Die Analyse mit kohlenfaurem Baryt gab:	
Kiefelerde	44,653
Alaunerde	36,814
Kalk	8,281
Manganoxyd	3,160
Bittererde (Manganhaltig)	0,628
Kali	6,575
Wasser	2,041
	<hr/>
	102,162
die mit kohlenfaurem Kali:	
	41,780
	32,827
	9,787
	5,767
	(mit etwas Bittererde)
	6,575 (nach N.I)
	2,041
	<hr/>
	98,777

Zu der Analyse mit Baryt wurden 1,776 Gramm, und zu der mit Kali nur 0,815 Gr. verwendet. Es wurde noch überdies eine besondere Untersuchung auf Flußsäure angestellt, deren Resultat war, daß der

Diploit keine Flußsäure enthält. Da jedoch zu dieser Untersuchung nur 0,2 Gr. verwendet werden konnten, so ist dieses negative Resultat als unsicher zu betrachten.

Man könnte vielleicht für den Diploit die mineralogische Formel $\frac{K}{C} \} S + 5AS$ oder $KS + 2CS + 15AS$ aufstellen. — Uebrigens wird durch diese Analyse die Meinung des Herrn Breithaupt, daß der Diploit dem Feldspath und dem Skapolith nahe stehe, auch von der chemischen Seite her, bestätigt.
