

Zur analytischen Chemie, in mineralogischer und technischer Hinsicht.

I.

Vermischte chemische, mineralogische und krystallographische Bemerkungen,

vom

Professor Dr. FR. VON KOBELL.

1) Ueber die Scheidung des Eisenoxyds vom Eisen- oxydul durch kohlensauren Kalk.

Bei den Analysen der in der Natur vorkommenden Verbindungen des Eisenoxyds und Eisenoxyduls, welche ich nach der Methode des Herrn Professor Fuchs angestellt habe, gäßen mir zwei Beobachtungen, welche ich öfters wiederholte, als Belege, dass die Scheidung durch kohlensauren Kalk ein genaues Resultat gebe, und in vieler Hinsicht, sowohl der von Rose als der von Berzelius vorgeschlagenen Methode vorzuziehen sei. Diese Beobachtungen waren, einmal, dass durch kohlensauren Kalk das Eisenoxyd aus der salzsauren Auflösung vollkommen ausgefällt wird und dann, dass eine reine Oxydulauflösung, sogar bis zum Kochen damit erhitzt, keinen Präcipitat giebt und erst bei längerem Kochen ein geringer Niederschlag gebildet wird.

Ein synthetischer Versuch, wobei eine gewogene Menge von Eisenoxyd in einer Atmosphäre von kohlensaurem Gas aufgelöst, mit einer reinen Oxydulauflösung vermischt und wieder mit kohlensaurem Kalk geschieden wurde, überzeugte mich, dass bei gehörigem Verfahren die Menge des Oxydes während des Auswaschens nicht vermehrt und auch keine Verbindung beider Oxyde gefällt werde, und somit glaubte ich keinen

beachtenswerthen Umstand vernachlässigt zu haben, welcher meine Arbeit hätte trüglich machen können.

Berzelius *) sieht jedoch diese Methode als unzuverlässig an, weil meine Analysen des Magneteisenerzes bei zwei Wiederholungen um $1\frac{1}{4}$ p. C. in der Bestimmung des Eisenoxyds von einander abweichen. Er schreibt den Unterschied zwischen seinen und meinen Resultaten dem Umstande zu, dass bei meinen Analysen bei der Auflösung und Fällung eine höhere Oxydation des Eisenoxyduls nicht gehörig verhindert worden sei.

Dagegen muss ich erinnern, dass die Auflösung beim Ausschlusse der atmosphärischen Luft geschah, indem das Pulver des Minerals zugleich mit kohlensaurem Kalk in der Wärme aufgelöst und dann sogleich die Präcipitation vorgenommen wurde.

Was aber den Unterschied von $1\frac{1}{2}$ p. C. in den Resultaten der drei Analysen betrifft, so schrieb ich ihn theils einer geringen Verschiedenheit der drei Krystall-Individuen zu, welche ich untersuchte, theils dem Umstande, dass bei der einen mit isländischem Kalkspath, bei der andern mit Arragonit, bei der dritten aber mit chemisch präparirtem kohlensaurem Kalk präcipitirt wurde, theils dem möglichen Fehler der Beobachtung selbst.

Gegen die Aeusserung von Berzelius: ich hätte mich durch die gleiche Krystallisation des Magneteisenerzes, mit dem (als $\text{ZnFe} + \text{MnFe}$ angenommenen) Franklinit erinnern lassen sollen, dass das Magneteisenerz auch eine analoge Zusammensetzung habe, — erlaube ich mir zu bemerken: dass mir diese Gleichheit der Krystallisation allerdings bekannt war, dass mir aber auch bekannt war, dass der ebenfalls isomorphe Spinell, nach Berzelius's eigener Angabe damals noch als Mg Al_2 , dass der Gahnit als $\left. \begin{matrix} \text{Zn} \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{Al}_2$

galt, und dass der Hausmannit, ohngeachtet seiner dem oxydum ferroso-ferricum analogen Mischung $\text{Mn} + \text{Mn}$ nicht zum tesseraleen, sondern zum quadratischen System gehört.

Dass ganz verschieden zusammengesetzte Mineralien des tesseraleen Systems gleiche Form, selbst Spaltungsform besitzen, ist eine längst bekannte Sache; ich habe aber auch

*) Jahresbericht XII. S. 180.

nachgewiesen *), dass selbst in anderen Krystallsystemen der geltende Satz: dass analog zusammengesetzte vicarirende Mischungen gleiche Form haben — nicht zu dem Schlusse berechtigt: dass desshalb auch gleich krystallisirte Mineralien analoge Zusammensetzung haben.

Von dieser Seite konnte ich also keinen Grund nehmen, die Abweichung der von mir gefundenen Resultate von den von Berzelius angegebenen auf die Unsicherheit der Scheidungsmethode zu schreiben, und da diese Resultate die Formel $\text{Fe}^3 \text{Fe}^4$ gaben, so sprach ich die Vermuthung aus: dass die Zusammensetzung wesentlich sein könne, ohne im Geringsten damit bezweifeln zu wollen, dass nicht auch ein $\text{Fe} + \text{Fe}$ existire, wie es Berzelius gefunden hat.

Um jedoch der Ansicht von Berzelius die gebührende Aufmerksamkeit zu schenken, so habe ich mir Mühe gegeben, durch Wiederholung der früheren und durch einige neue Ver

*) S. Schw.-Sdl. Jahrb. 1832. H. 7. S. 410 u. f. Glocker (mineralogisches Jahreshft für 1831 u. 1832) scheint diesen Aufsatz missverstanden zu haben. Dass ich den Ausdruck isomorph hier lediglich in Ansehung einer gleichen Krystallisation (wofür man doch nicht heteromorph sagen kann) gebrauchte und das *Vicariren* nicht mit in Beziehung bringen wollte, ist wohl deutlich genug ausgesprochen. Wenn man aber bisher unter gleicher Krystallisation, wie Glocker zu glauben scheint, nur diejenigen Formen verstanden hätte, welche absolut identisch sind, so würde man schwerlich etwas von *Krystallreihen* wissen, und wenn er es nicht geeignet findet, ein abgeleitetes quadratisches Oktaëder des Anatases mit dem primitiven des Apophyllits zu vergleichen, so möchte man wohl fragen, warum denn gerade das Oktaëder von 121⁰ beim Apophyllit das primitive sein muss? —

Dass man zur Wahl der Grundgestalt oder Stammform einer Krystallreihe vorzüglich Spaltungsformen berücksichtige, damit bin ich vollkommen einverstanden; doch kann es nur geschehen, wenn diese geschlossene, bestimmbare Gestalten sind. Im entgegengesetzten Falle würde man bei Vergleichen, wie ich sie anstellte, eine Menge von Mineralien für gleich krystallisirt nehmen müssen, die es nicht sind.

Uebrigens ist es sehr wahrscheinlich und wird durch die von G. Rose gegebene Zusammenstellung der sogenannten isomorphen d. h. *vicarirenden* Mischungen fast erwiesen, dass *Verbindungen, welche verschiedene Spaltungsformen zeigen, nicht vicariiren, auch wenn sie sonst gleich krystallisirt sind*; wiewohl auch dieser Satz nicht umgekehrt gilt, dass Verbindungen von gleicher Krystallisation und Spaltungsform vicariiren müssen.

84 von Kobell über Scheidung des Eisenoxyds

suche aufzufinden, welche Umstände bei der Scheidung mit kohlensaurem Kalk auf die Zuverlässigkeit der Resultate von Einfluss sein können.

Zunächst war zu bestimmen: ob eine Eisenoxydul-Auflösung beim Kochen mit concentrirter Salzsäure höher oxydirt werde; dann: ob sich eine Oxydulauflösung so schnell an der Luft oxydire, dass während des Auswaschens das Präcipitat vom Eisenoxyd dadurch merklich vergrössert werden könne; und endlich: was geschehe, wenn eine Oxydulauflösung mit kohlensaurem Kalk und zugleich ausgefälltem Eisenoxyd noch weiter fortgekocht wird.

Die hierüber angestellten Versuche waren folgende:

1) Es wurden 60 Gr. eines wenig gelblich gefärbten Spatheisensteins in heisser Salzsäure aufgelöst und das wenige Eisenoxyd mit kohlensaurem Kalk ausgefällt. Dabei wurde die Flüssigkeit abgekühlt, indem der Kolben während des Sättigens mit kohlensaurem Kalk in kaltes Wasser gestellt wurde. Nach geschickener Sättigung wurde die Flüssigkeit vom Bodensatz abgegossen und in einen Kolben gebracht, welcher kochende Salzsäure enthielt. Hier wurde nun sogleich kohlensaurer Kalk und zwar so lange eingetragen, bis das unterbrochene Kochen wieder statt fand und dann wurde dieses eine Viertelstunde lang fortgesetzt; denn länger braucht man diess wohl nie, um geschlämmtes Magneteisenerz oder Titaneisenerz in Salzsäure aufzulösen. Nun wurde die Säure abermals mit kohlensaurem Kalk gesättigt und dabei die Flüssigkeit wie oben abgekühlt. Der Kalk hatte seine Farbe nicht merklich verändert und als er hierauf möglichst schnell in einem bedeckten Gefässe mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in Salzsäure aufgelöst und die Auflösung mit Aetzammoniak versetzt wurde: so zeigte sich eine so geringe Menge von Flocken von Eisenoxyd, dass man den daher rührenden Fehler wohl vernachlässigen kann. Uebrigens hat jede der bisherigen Bestimmungsmethoden auf nassem Wege diesen kleinen Fehler gemein, die von Berzelius angewandte Bestimmung durch Oxydation ausgenommen, welche aber kaum anderswo, als beim Magneteisenerz, oder bei sehr einfachen Verbindungen anwendbar ist, und auch da die grösste Genauigkeit im Arbeiten erfordert.

2) Eine reine concentrirte Oxydulauflösung, deren freie Säure

mit kohlensaurem Kalk neutralisirt worden war, wurde in zwei Cylindergläser gleich vertheilt und in dem einen mit luftfreiem kaltem, in dem andern aber mit kochend heissem Wasser verdünnt. Hier zeigte sich ein Unterschied im Verhalten, indem die heisse Flüssigkeit sich bald gelblich färbte, trübte und etwas Oxyd fallen liess, während die kalte nur auf der Oberfläche ein röthliches Häutchen erhielt. In luftdicht verschlossenen Gefässen war der Unterschied weniger merklich und während fünf Stunden nur ein Opalisiren der Flüssigkeit wahrzunehmen; nach 24 Stunden hatte aber die mit heissem Wasser verdünnte Auflösung etwas mehr Oxyd abgesetzt, als die mit kaltem Wasser verdünnte.

3) Eine Auflösung von Eisenoxyd und Oxydul, ungefähr zu gleichen Theilen, wurde mit kohlensaurem Kalk in Ueberschusse versetzt und, als das Oxyd ausgefällt war, noch eine Zeitlang gekocht. Die Flüssigkeit trübte sich sehr bald und der Präcipitat nahm anfangs eine grauliche, später eine schwarze Farbe an. Als er sich nicht mehr zu verändern schien, wurde Alles in ein Cylinderglas gegossen, das Präcipitat ausgewaschen und dann allmählig verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis der kohlensaure Kalk aufgelöst war. Es blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches stark vom Magnete gezogen wurde, schon ohne vorher getrocknet worden zu sein. Nach dem Trocknen zeigte es vollkommen schwarze Farbe. Durch Glühen wurde es bräunlich, manchmal auch bräunlichroth gefärbt; doch war es nach dem Glühen ebenso magnetisch, wie vorher. Dieses Präcipitat ist daher eine Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul ähnlich derjenigen, welche man nach Liebig und Wöhler durch Fällen einer Magneteisenerzauflösung mit Aetzammoniak erhält.

Ich habe diesen Versuch mehrmals wiederholt, doch nicht immer ganz dieselben Resultate erhalten. Es bildete sich nämlich zuweilen nur eine sehr geringe Menge des magnetischen Präcipitats, während er unter scheinbar gleichen Umständen ziemlich häufig erhalten wurde. Ohne Zweifel ist der Zustand, in welchem das Oxyd anfangs niederschlägt, hier von Einfluss, und dass dieser nicht immer derselbe ist, beweist schon die äussere Erscheinung, indem man zuweilen flockiges, zuweilen pulverförmiges Präcipitat erhält, welches auch in der Farbe

etwas verschieden ist. Immer erhielt ich aber die Verbindung, wenn einer mit kohlensaurem Kalk zum Kochen erhitzten Oxydulauflösung allmählig Oxydauflösung zugesetzt und das Präcipitat nun einige Zeit gekocht wurde. Auf diese Weise gelang es auch, alles Oxydul der Auflösung auszufüllen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man bei der Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul mit kohlensaurem Kalk am sichersten verfährt, wenn die Präcipitation ohne Einwirkung der Wärme vorgenommen, und der Niederschlag mit ausgekochtem, in verschlossenen Gefässen erkaltetem Wasser ausgewaschen wird. Da ich bei meinen frühern Analysen, aus Furcht vor der höhern Oxydation des Oxyduls, das Auswaschen dadurch zu beschleunigen strebte, dass ich ausgekochtes heisses Wasser anwendete: so mochte es wohl geschehen sein, dass sich (zufolge des Versuches 2. u. 3.) die Menge des gefällten Eisenoxyds um etwas vergrösserte, obwohl, wie gesagt, die Bildung von Oxydoxydul erst beim Kochen der Flüssigkeit eintritt und ich ein solches stets sorgfältig vermieden habe.

Um mich daher zu überzeugen, in wieferne meine frühern Analysen einer Correction bedürfen, unternahm ich zwei neue Analysen von Magneteisenerz von Schwarzenstein, wobei ich alle mir mögliche Sorgfalt anwendete. Hierbei wurde die Auflösung, während des Sättigens mit chemisch präparirtem kohlensaurem Kalk, durch allmähliges Verdünnen mit kaltem ausgekochtem Wasser abgekühlt und das Oxyd ohne alle Beihülfe der Wärme gefällt. Es geschieht dieses fast eben so schnell, wie wenn man Wärme einwirken lässt, nur muss man die Flüssigkeit öfters mit dem etwas im Ueberschusse zugesetzten kohlensauren Kalk umschütteln.

Das Auswaschen geschah ebenfalls mit kaltem ausgekochtem Wasser, und zwar in einer mit eingeschliffenem Glasstöpsel wohl verschliessbaren Flasche. Die klare Flüssigkeit wurde jedesmal mit einem Heber abgenommen und das Präcipitat von 25 Gr. war in Zeit von $2\frac{1}{2}$ Stunden vollkommen ausgewaschen, während welcher Zeit die Oxydulauflösung kaum eine merkliche Trübung zeigte. Es wurde im Mittel 75 p. C. Eisenoxyd *) erhalten, wie es auch die frühern Versuche gegeben haben.

*) Es versteht sich von selbst, dass es sorgfältig auf Kieselerde, Thonerde und Kalkerde geprüft wurde.

Dass also das Magneteisenerz von Schwarzenstein nach der Formel $\text{Fe}^3 \text{Fe}^+$ zusammengesetzt sei, dürfte wohl keinem Zweifel mehr unterliegen; von genauen Analysen mehrerer Varietäten muss aber die Beantwortung der Frage abhängen: ob diese Uebereinstimmung mit der chemischen Proportionslehre eine wesentliche ist, oder ob der Ueberschuss von Eisenoxyd in dieser Varietät nur als Einnengung betrachtet werden darf.

In jedem Falle dürfte es nicht zwecklos sein, auf solche Uebereinstimmungen, wo sie sich ungezwungen ergeben, aufmerksam zu machen.

2) Ueber das Titaneisen aus dem Spessart*)

Dieses Erz, welches zuerst von dem Fürsten Dimitri von Gallitzin unweit Aschaffenburg aufgefunden wurde, ist von Klaproth analysirt worden, welcher auch eine Beschreibung seiner physischen Eigenschaften gegeben hat**).

Klaproth bestimmte das Eisen als Oxydul und nahm den Verlust für Titansäure.

So erhielt er in 100 Theilen:

Titansäure	22
Eisenoxydul	78
	<hr/> 100

Das von mir analysirte Mineral ist nach allen Kennzeichen dasselbe, welches Klaproth analysirte. Die meistens plattenförmigen Stücke zeigen einen versteckten Blätterdurchgang in einer Richtung, gewöhnlich nach den breiten Flächen der Platten; ihre Farbe ist eisenschwarz, das Pulver schwarz; die Härte ungefähr wie Orthoklas. Das spezifische Gewicht fand ich bei $16^0 \text{ R.} = 4,78$. Die Stücke wirken auf die Magnetnadel und zeigen Polarität, doch nicht immer in gleichem Grade. Das Pulver wird nicht von Magnet gezogen.

Bei der Analyse wurde verfahren, wie bei der frühern des Titaneisens von Egersund***)) und des Kibdelophans****)). Das Resultat war:

*) Aus den *bayerischen Annalen* No. 110 u. 113 im Auszug.

**) Beiträge. Bd. II. S. 232.

***)) N. Jahrb. 1832. IV. 59.

****)) N. Jahrb. Ebend. 245.

		Sauerstoffgehalt:
Titansäure	14,16	- 5,62
Eisenoxyd	75,00	- 22,99
Eisenoxydul	10,04	- 2,28
Manganoxydul	0,80	- 0,17
	100,00	

Dieses Resultat differirt merklich von dem von Klaproth erhaltenen; doch ist die Differenz nur scheinbar und beruht auf der von Klaproth unrichtig angenommenen Oxydationsstufe des Eisens. Berechnet man das von Klaproth angegebene Oxydul als Oxyd, so beträgt die Menge desselben 86,9 und berechnet man das von mir gefundene Eisen als Oxyd, so ist die Menge 86,2. Da Klaproth ebenso, wie ich, die Titansäure aus dem Verlust bei der Analyse bestimmte, so verringert sich nach der gemachten Correction natürlich auch ihr Gehalt auf den von mir angegebenen.

Was die Aufstellung einer chemischen Formel für diese Mischung betrifft, so ist man damit in derselben Verlegenheit, wie bei den von Mosander analysirten Arten. Es lässt sich vielleicht $\text{Fe Ti} + 3\text{Fe}$ schreiben *).

Das Titaneisen von Aschaffenburg nähert sich in seiner Zusammensetzung am meisten den von Cordier **) analysirten Arten von Niedermennich, vom Puy, von Teneriffa, vom Vesuv, vom Aetna u. s. w., auch dem körnigen von Klaproth analysirten Titaneisen vom Ufer der Ostsee. Diese Arten, welche Breithaupt unter seiner Species *trappisches Eisenerz* begreift, gehören aber zum tesseralen Krystallsysteme, zeigen keine Spaltbarkeit und zeichnen sich durch starken Magnetismus aus. Das Titaneisen von Aschaffenburg hat man zwar noch nicht mit äusseren Krystallflächen gefunden; doch lässt sich die Spaltung nur in einer Richtung, wenn gleich nicht sehr deutlich, wahrnehmen und schon daraus schliessen, dass die Krystallisation nicht tesseral sein kann. Es hat in dieser Hinsicht mehr Aehnlichkeit mit dem Menakan, Ilmenit und Kibdelophan, von welchen es sich aber durch einen weit geringern Gehalt an Titansäure unterscheidet.

*) Dabei ist etwas Eisenoxyd und Titansäure als eingemengt zu betrachten. Für letzteres spricht das Vorkommen des Minerals mit Rutil.

**) Cordier hat das Eisen als Oxyd bestimmt. (*Journal des Mines* XXI. p. 249—260.)

Aus diesen Gründen dürfte es als eine eigenthümliche Species zu betrachten sein; doch lässt sich erst mit Sicherheit darüber entscheiden, wenn die Krystallisation und das Verhältniss des Wechsels von Ti^2 und F in ähnlichen Verbindungen ausgemittelt sein wird.

3) Ueber den körnigen Porcellanspath von Passau*).

Der Porcellanspath, welcher im Passauischen das ursprüngliche Material für die dort vorkommende Porcellanerde ist, wurde bis jetzt nur in Krystallen, in körnigem Orthoklas eingewachsen, gefunden. Diese Krystalle, welche mit Beibehaltung der Form nicht selten zur Porcellanerde verwittert sind, bestehen im frischen Zustande, nach der Analyse des Herrn Professor Fuchs**)) aus:

Kieselerde	49,30	}	$\text{N Si}^3 + 3 \text{C Si}^2 + 9 \text{Asi}$
Thonerde	27,90		
Kalkerde	14,42		
Natrum mit einer Spur von Kali	5,46	}	
Wasser	0,90		
	<u>97,98</u>		

Es finden sich daselbst aber auch derbe körnige Massen, von welchen ich mich überzeuge, dass sie Porcellanspath sind. Nach einer damit angestellten Analyse ergab sich:

Kieselerde	50,29
Thonerde	27,39
Kalkerde	13,53
Natrum	5,92
Kali	0,17
	<hr/> 97,30

Was den Verlust betrifft, welcher nahe an 3 p. C. beträgt, so konnte ich die Ursache desselben nicht ausmitteln. Ich stellte mehrere Versuche an, um eine flüchtige Säure, namentlich Flusssäure aufzufinden, doch vergebens. Herr Prof. Fuchs giebt einen ähnlichen Verlust bei der Analyse an; er ist der Meinung, dass derselbe von Wasser herrühre, welches das Mineral vielleicht erst beim Schmelzen vollständig verliere,

*) Im Auszug aus den *bayerischen Annalen*.

**)) Denkschriften der Münchner Akademie der Wissenschaften. Bd. VII. p. 65 ff.

und bemerkt, dass dieses wahrscheinlich das vor dem Löthrohre bemerkbare Aufwallen verursache. Wiewohl wir Hydrate kennen, welche das Wasser beim Glühen sehr hartnäckig zurückhalten, so ist doch unter den vielen bekannten Hydrosilicaten keines, welches nicht in starker Glühhitze seinen Gehalt an Wasser abgäbe. Jedoch erhielt Professor Fuchs dadurch nur 0,9 p. C. und das von mir geglühte reine Pulver verlor nur 0,8 p. C. Es scheint daher die Ursache in etwas Anderem, als im Wassergehalte zu liegen und ist wahrscheinlich dieselbe, welche das Sprudeln des Skapoliths, Vesuvians und ähnlicher wasserfreier Mineralien beim Schmelzen bedingt, wenn man nicht annehmen will, dass dieses bloss eine Folge der Umlagerung der Krystallatome sei.

Unter den bekannten Mineralien steht der Porcellanspath dem Skapolith oder Wernerit am nächsten. Die Blätterdurchgänge, welche er zeigt und welche sich rechtwinklich schneiden, scheinen von gleicher Art zu sein, und die äusseren Flächen der prismatischen Krystalle stehen in ihrer Neigung zu einander dem rechten Winkel ebenfalls so nahe, dass die von Professor Fuchs bemerkte Abweichung (92° annähernd) leicht in der Unebenheit der Flächen begründet sein mag. Das Verhalten vor dem Löthrohre, das eigenthümliche Aufwallen und Sprudeln ist bei beiden dasselbe, ebenso das Verhalten zu den Säuren. Auch die Eigenschaft, in der Wärme zu phosphoresciren, besitzt der Wernerit (ich prüfte eine frische Varietät von Arendal) in demselben Grade, wie der Porcellanspath. Indessen ist die chemische Zusammensetzung des Wernerits nach der Annahme von Hartwall $= \frac{C}{N} \left\{ Si_2 + 2 Asi \right.$ und es kann diese Formel, ohne dass eine merkliche Beimengung von Thonsilicat angenommen wird, nicht gut auf den Porcellanspath übertragen werden.

Und so dürfte der Porcellanspath für jetzt wenigstens als eine eigenthümliche Species anzusehen sein, bis uns künftige Analysen reiner Abänderungen von Wernerit vielleicht über die Identität belehren.

4) Unterscheidung von schwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Baryt.

Um schwefelsauren Baryt und Cölestia vor dem Löthrohre

zu unterscheiden, hat ein geübter Bläser nur auf die Färbung der Flamme zu achten, welche von ersterem blassgrünlich, von letzterem purpurroth ist. Für diejenigen, welchen diese Reaction nicht deutlich genug scheint, mag folgendes Verfahren zur Unterscheidung der beiden Mineralien dienen. Man glüht oder schmilzt etwas lange Splitter der Probe einige Zeit in der Pinzette oder auf der Kohle im Reductionsfeuer. Dann lässt man einen Tropfen Salzsäure auf die Probe fallen, und hält sie so befeuchtet an den blauen Saum der Lichtflamme, ohne darauf zu blasen. Ist die Probe schwefelsaurer Strontian, so wird die Flamme sehr deutlich purpurroth gefärbt; ist sie Baryt, so entsteht keine Färbung. Es versteht sich von selbst, dass man auf diese Weise kohlensauren Strontian und Witherit ohne vorheriges Glühen augenblicklich unterscheiden kann. — Kalkverbindungen geben eine dem Strontian ähnliche, doch bei weitem weniger ausgezeichnete Färbung. —

5) *G a d o l i n i t.*

Die Erscheinung mancher Verbindungen, bis zu einem gewissen Grade erhitzt, ein eigenthümliches Erglühen oder Verglimmen zu zeigen, hat die Aufmerksamkeit der Chemiker um so mehr erregt, als mit diesem Verglimmen gewöhnlich eine Veränderung des chemischen Verhaltens eintritt. So verlieren z. B. dadurch die Zirkonerde, das Chromoxydul, die Titansäure etc. ihre Empfänglichkeit für die Einwirkung der Säuren. Professor Fuchs hat über dieses Phänomen die Ansicht aufgestellt, dass es wahrscheinlich eine Folge des Ueberganges einer Substanz aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit (Amorphismus) in den der Gestaltung (Krystallisation) sei*). Derselbe hat die interessante Bemerkung beigefügt, dass bei der Auflösung, sowie bei jeder chemischen Synthesis das Uebertreten aus dem Zustande der Gestaltung in den der Gestaltlosigkeit vermittelnd eintreten müsse, indem die Krystallisation wie eine repulsive Kraft der chemischen Verbindung der Körper entgegenwirke und daher aufgehoben werden müsse, wo jene sich zeigen soll.

Der Gadolinit zeigt die eigenthümliche Erscheinung des

*) Vgl. N. Jahrb. Bd. VII. S. 418—434.

92 von Kobell über Naumanns Bezeichnung

Verglimmens in einem vorzüglichen Grade und wird nach dem Verglimmen nicht mehr, wie vorher, von Säuren leicht und zur Gallerte aufgelöst, sondern nur langsam zersetzt. Es schien mir daher von Interesse, das specifische Gewicht desselben nach dem Glühen zu bestimmen. Da ihn Professor Fuchs nämlich für amorph hält, so war, im Falle einer eintretenden Krystallisation, eine Erhöhung des specifischen Gewichtes wahrscheinlich, wiewohl wir auch Substanzen, wie z. B. das Wasser, kennen, welche im krystallisirten Zustande leichter sind, als im amorphen. — Die Differenz war jedoch nicht sehr auffallend.

Von dem ungeglühten Mineral (Varietät von Finbo, welche sehr deutlich verglimmte) wurden 42,07 Gran gewogen. Die Wägung geschah in einem Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel. Es wurde luftfreies Wasser angewendet und die an den Stücken anhängenden Luftblasen durch Auspumpen unter der Luftpumpe entfernt. Die Wägung wurde jedesmal, nachdem die Probe 12 Stunden lang im Wasser gelegen hatte, wiederholt. Drei Versuche gaben im Mittel bei 14°R. = 4,25

In der Weissglühhitze ausgeglüht hatten diese Stücke nur 0,09 an Gewicht verloren. Sie waren glanzlos und undurchsichtig geworden, zerklüftet, und theils von graulichweisser, theils licht grünlichgrauer Farbe. Es wurden 40 Gran als Pulver gewogen. Das specifische Gewicht war bei 14°R. = 4,31.

Das Verhalten der Yttererde in sauern Auflösungen zum kohlen-sauren Kalk entspricht ihrer muthmasslichen Zusammensetzung. Sie wird nämlich dadurch nicht gefällt und nur, wenn sie sehr eisenhaltig ist, scheint mit dem Eisenoxyd ein Theil davon niederzufallen. Dieses Verhalten dürfte für meine Vermuthung über die analoge Zusammensetzung der Beryllerde sprechen, welche ebenfalls, wenn sie rein ist, durch kohlen-sauren Kalk nicht gefällt wird*).

6) Ueber Naumanns Bezeichnung der verticalen Prismen im diktinoëdrischen System.

Um die Gleichartigkeit von Krystallflächen zu erweisen, hat man zweierlei Verhältnisse zu beachten, nämlich ihre ma-

*) Vgl. N. Jahrb. Bd. IV. S. 191–192.

thematische und ihre physikalische Bedeutung. — Würde die Natur in den Krystallen immer Individuen darstellen, so liesse sich die Gleichartigkeit von Flächen in den meisten Fällen ohne Rücksicht ihrer physikalischen Bedeutung erweisen. Dieses ist aber nicht der Fall. Es kommen z. B. keine oder nur in höchst seltenen Fällen Hexaëder vor, wie wir sie mathematisch construiren und im tesserale System beschreiben; wir können daher an einem Krystalle, welcher aus sechs sich rechtwinklich schneidenden Flächen besteht, durch Abmessung der Kantenlängen nicht bestimmen, wie dieses nach der Theorie leicht wäre, ob wir es mit einem Hexaëder, oder mit einem quadratischen Prisma ($\propto P. oP$) oder mit einem rectangulären ($\propto \bar{P} \propto. \propto \check{P} \propto. oP$) zu thun haben. Denn da die Individuen das Bestreben haben, sich beim Krystallisiren aneinander zu schliessen, und da dieses Anschliessen nur in seltenen Fällen symmetrisch nach allen Richtungen geschehen kann: so erscheinen uns sehr häufig die Hexaëder als quadratische oder rectanguläre Prismen und umgekehrt die Prismen als Hexaëder, oder ein quadratisches Prisma als ein rectanguläres u. s. w. Nur in den Fällen, in welchen sich eine Gestalt durch die Neigungswinkel allein, von ihrer absoluten Grösse abgesehen, bestimmen lässt, ist es möglich, ohne andere Rücksicht die wahre Form des Individuums zu erkennen.

Wo wir also mit der mathematischen Bestimmung nicht ausreichen, da müssen wir zur physikalischen unsere Zuflucht nehmen. Da nämlich ganz allgemein das Gesetz gilt: *dass Krystallflächen, welche sich an einem und demselben Individuum *) physikalisch nicht gleichartig verhalten, auch krystallographisch nicht gleichartig sind*: so werden wir in den oben angeführten Fällen sehr oft über die Form entscheiden können und z. B. durch den Glanz, die Härte, die Spaltbarkeit, durch Streifung, Dichroismus u. s. w. uns von den dreierlei Arten der Flächen des rectangulären, von den zweierlei Arten der des quadratischen Prismas und von der Gleichartigkeit der Hexaëderflächen überzeugen, und somit die Gestalt selbst, ohne Beihülfe einer geeigneten Combination, bestimmen können.

*) In der gewöhnlichen Bedeutung, denn eigentliche Individuen sind wohl nur ideal.

94 von Kobell über Naumanns Bezeichnung etc.

Es ist nun ein grosser Vorzug einer Krystallbezeichnung wenn sie ausser dem mathematischen Bilde von der Lage der Flächen, auch in einer gewissen Art das Bild ihrer physikalischen Bedeutung giebt und in dieser Hinsicht zeichnen sich die Methoden von Mohs und Naumann vor andern aus.

Ich will aber hier auf einige Fälle aufmerksam machen, wo diese Bezeichnung gegen die Anforderung, die physikalische Bedeutung zu berücksichtigen, anzustossen scheint.

Naumann bezeichnet im rhombischen System ganz zweckmässig die verticalen rhombischen Prismen durch ∞P und ∞P_n . Diese Bezeichnung unmittelbar auf das diklinoëdrische System übertragen, entspricht nicht mehr der zu beobachtenden physikalischen Beschaffenheit des Prismas ∞P , wenn man den von Naumann bestimmten Charakter von P in beiden Systemen berücksichtigt. Nach seiner Annahme ist nämlich die Grundgestalt des diklinoëdrischen Systems, die diklinoëdrische Pyramide, aus viererlei Flächen zusammengesetzt, und erhält also das Zeichen P' . Entwickelt man nun die Hauptreihe des Systems, so erhält man für das positive Gränzglied das Zeichen $\infty P'$, welches mit ∞P , wie Naumann schreibt, nicht gleichbedeutend sein kann. Das Zeichen $\infty P'$ giebt zwar mathematisch ein rhombisches, physikalisch aber ein rhomboidisches Prisma, wenn dieser Ausdruck erlaubt ist; denn es sind nur immer zwei gegenüberliegende Flächen von gleicher Art und überdiess jede einzelne Fläche als aus P und P oder P' und P , zusammengesetzt zu betrachten. Im monoklinoëdrischen System bemerkt Naumann, dass, da von jeder Pyramide die positive oder negative Hälfte für sich auftreten könne, auch das Prisma ∞P als $+\infty P$ oder $-\infty P$ zwar immer auf dieselbe Weise, aber doch mit Flächen von verschiedener Bedeutung erscheine.

Wenn man aber auch diese Ansicht für die Ableitung von ∞P im diklinoëdrischen System zu Grunde legt, so ist klar, dass man dennoch immer Prismen mit ungleichartigen Seitenflächen erhalten wird, indem sie entweder $\infty P'$ oder ∞P sind.

Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass eine solche Verschiedenartigkeit der Flächen in den verticalen rhombischen Prismen des diklinoëdrischen Systems existirt.

7) *Nickelglanz.*

G. Rose *) führt unter den Mineralien des tesseralen Systems, welche zu der parallellflächigen hemiëdrischen Abtheilung gehören, auch den Nickelglanz an und bemerkt, dass man zwar die Flächen des Pyritoëders oder Pentagondodekaëders noch nicht an ihren Krystallen gefunden habe, dass sie aber wahrscheinlich vorkommen, da alles darauf hindeute, dass diese Specien mit dem Kobaltglanz isomorph seien. — Breithaupt **) bezweifelt das Vorkommen hemiëdrischer Gestalten am Antimonnickelkies oder Nickelantimonglanz, weil er an einer Varietät von Ebersdorf im Reuss-Lobenstein'schen eine Combination des Oktaëders und Hexaëders mit den Flächen des Rhombendodekaëders wahrgenommen hat.

Ich habe indessen an Krystallen von daher, nämlich von Sparnberg, welche ich als *Nickelglanz* (Nickelarsenikglanz) bestimmte, die Flächen des Pentagondodekaëders in Combination mit dem Oktaëder beobachtet. Diese Flächen sind zwar sehr klein, doch liess sich unter der Lupe mit dem Reflexionsgoniometer sogar der Winkel von $126\frac{1}{2}^{\circ}$ annähernd messen.

Wenn man den Nickelglanz mit Salpetersäure zersetzt und die Auflösung mit Aetzammoniak im Ueberschusse versetzt, so zeigt sich nicht immer die dem reinen Nickeloxyd eigenthümliche sapphirblaue Färbung der ammoniakalischen Flüssigkeit, sondern sie erhält eine grünliche oder bräunliche Farbe. Auch mancher Nickelantimonglanz verhält sich so. Der Grund davon ist ein Gehalt dieser Erze an Eisen und Arsenik. Es bildet sich bei der Auflösung arsenichtsaurer Eisenoxydul, welches in Ammoniak auflöslich ist und die Färbung des Nickeloxys verändert. Man kann aber die blaue Färbung leicht hervorbringen, wenn man der sauren Auflösung so lange eine Auflösung von Chlorkalk zusetzt, bis ein Präcipitat zu entstehen anfängt und dann mit Aetzammoniak in Ueberschuss fällt. Es entsteht dann ein Niederschlag von arseniksaurem Eisenoxyd und die ammoniakalische Flüssigkeit zeigt die Reaction des eisenfreien Nickeloxys.

*) Elemente der Krystallographie. S. 144 u. 158. 4

**) Schw.-Sdl. Jahrb. Bd. VIII. H. 8. 1833.