Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu **München.**

Jahrgang 1864. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

Herr von Kobell trug vor:

„Ueber den Aedelforsit und Sphenoklas“.

1.

Unter dem Namen Aedelforsit sind zwei Mineralien bekannt, welche beide zu Aedelfors in Schweden vorkommen und von Hisinger und Retzius analysirt wurden. Retzius selbst hat das von ihm untersuchte Mineral zu Hisinger's Mehlzeolith gestellt. Er giebt an, dass es mit Salpetersäure gelatinire und schreibt für die Mischung die mineralogische Formel $CS^3 + 3\,AS^3 + 4\,Aq.$ Die Analyse gab:

Kieselerde	60,280
Thonerde	15,416
Kalkerde	8,180
Eisenoxyd	4,160
Talkerde und Manganoxyd	0,420
Wasser	11,070
	99,526.

(Schweigger's N. Jahrbuch f. Chemie und Physik. Bd. 27. 1819. p. 392.)

Das von Hisinger untersuchte Mineral habe ich meines Wissens zuerst nach dem Fundorte Aedelfors benannt und will es hier unter diesem Namen weiter besprechen. Hisinger hat es nach seiner Analyse wesentlich als $\dot{C}a\dddot{S}i$ bestimmt mit eingemengtem Silicat von Thonerde, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxyd. Er fand nämlich:

Kieselerde	57,75
Kalkerde	30,16
Talkerde	4,75
Thonerde	3,75
Eisenoxyd	1,00
Manganoxyd	0,65
	98,06.

(Kongl. Vetenskaps-Academiens Handlingar, För AR 1838.)

Er rechnete damals die Sauerstoffmenge der Talkerde nicht zu der der Kalkerde, sondern zu der der Thonerde. Dass ich dasselbe Mineral vor mir hatte, beweist ausser der übereinstimmenden Beschreibung auch dessen von Hisinger angegebene Eigenschaft, beim Erwärmen mit grünlichgelbem Lichte stark zu phosphoresciren.

Dieses Mineral kommt in derben Massen vor, welche ausgezeichnet kleinsplitterigen Bruch zeigen. Unter der Lupe erkennt man krystallinische, sehr feinkörnige, mitunter auch in's verworren Faserige übergehende Structur. Die Farbe ist gelblich-graulichweiss, es ist an den Kanten durchscheinend. Die Härte steht der des Orthoklas ziemlich nahe und das specifische Gewicht fand ich = 3,0 (Hisinger giebt es nur zu 2,584 an).

Vor dem Löthrohre schmelzen feine Splitter = 4, einzelne Blasen entwickelnd zu einem glänzenden grünlichen, halbdurchsichtigen Glase. Beim Erhitzen eines grösseren Stückes kann man schon am Tageslicht das Phosphoresciren bemerken. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Mineral nur sehr wenig angegriffen. Da es mit Calcit verwachsen ist, so wurde das zur Analyse verwendete Pulver zuvor durch schwache Salzsäure von diesem gereinigt und mit Kalilauge aufgeschlossen. Die Trennung der Basen $\dddot{R}$ und $\dot{R}$ geschah durch Neutralisiren der sauren Auflösung mit doppelt kohlensaurem Natron und wurde am Präcipitat, welches wieder in Salzsäure gelöst wurde, wiederholt und dadurch noch etwas Kalk und eine merkliche Menge Talkerde abgeschieden.

Die Analyse gab:

			Sauerstoff.	
Kieselerde	61,36	.	32,72	
Thonerde	7,00	.	3,27	
Kalkerde	20,00	.	5,71	9,75
Talkerde	8,63	.	3,45	
Eisenoxydul	2,70	.	0,59	
Spur v. Manganoxydul				
	99,69			

Obwohl der Eisengehalt sehr gering ist, so stellte ich doch einen Versuch an, dessen Oxydationszustand zu bestimmen. Ich erhitzte etwa 2,5 Grm. des Mineralpulvers mit dem 5-fachen Gewicht feingeriebenen Boraxglases gemengt in einer kleinen gläsernen Retorte, deren Rohr in eine Flasche eingefügt war, in welcher Kohlensäure entwickelt wurde. Als die Retorte nach längerem Glühen durch Verstärkung der Gasflamme zu schmelzen begann, schlug ich den Hals ab und liess den Kolben in einem bedeckten Gefässe erkalten. Ich zerrieb dann den zum Theil nur zusammengesinterten Inhalt, ohne das etwa anhängende Glas zu entfernen, und kochte das Pulver in einem Glaskolben mit verdünnter Salzsäure, unter Hinzufügen einiger kleinen reinen Calcitkrystalle. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und ich bewerkstelligte dieses in einer Atmosphäre von Kohlensäure in der Art, dass ich in das Filtrum, welches gross genug war, die Flüssigkeit auf einmal zu fassen, einen kleinen Calcitkrystall warf und ebenso Calcit in das Cylinderglas brachte, welches das Filtrat aufnahm. Die sauere Flüssigkeit entwickelte so im Trichter, welcher mit einer Glasplatte bedeckt wurde, Kohlensäure und das Filtrat befand sich auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Natürlich ist dieses einfache Verfahren nur anwendbar, wo es sich nicht um die gesammte zu filtrirende Flüssigkeit, sondern nur um einen beliebigen Theil derselben handelt, denn ausserdem würde das Brausen

und Spritzen im Trichter, ungeachtet der aufgelegten Glasplatte, doch einen Verlust herbeiführen. Nachdem das Filtrat erkaltet war, titrirte ich dasselbe durch eine Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd. Nach Beendigung der Oxydation kochte ich die rosenrothe Flüssigkeit in einem Kolben mit einem Ueberschuss von reinem Zink, stellte dann das ursprüngliche Volumen durch verdünnte Salzsäure wieder her und titrirte abermals. Der Verbrauch der Manganlösung war in beiden Versuchen so gleich, dass kein Zweifel blieb, das Eisen als Oxydul in Rechnung zu bringen.

Ich ziehe für dergleichen analytische Untersuchungen eine Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd [1]) der gewöhnlichen Chamäleonlösung vor, weil die Rosenfarbe, welche die Probeflüssigkeit nach Beendigung der Operation annimmt, sich längere Zeit ganz unverändert erhält, während sie von der Chamäleonlösung in wenigen Minuten sich bleicht und verschwindet. Wenn man ein Volumen concentrirter Salzsäure mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und einen Theil davon durch Zutropfen von Chamäleonlösung, einen andern ebenso durch phosphorsaures Manganoxyd deutlich roth färbt, so kann man sich leicht von dem Unterschiede in der Haltbarkeit der Farbe überzeugen; dass man aber bei der constanten Farbe sicherer ist, dass die verlangte Oxydation gehörig geschehen, als bei der wieder verschwindenden, ist für sich klar. Nur bei stärkerer Verdünnung ist auch die Farbe der Chamäleonlösung länger haltbar.

Die Sauerstoffmengen der angeführten Analyse des Aedelforsit zeigen das Verhältniss $\dddot{Si} : \ddot{R} : \dot{R} = 30 : 3 : 9$, oder $10 : 1 : 3$.

---

1) Vergl. meine Abhandlung hierüber in Gelehrten Anzeigen der k. bayr. Akademie d. Wissenschaften. 1859. Nro. 47 u. 48. Jahrb. für pract. Chemie LXXVI. 415.

Die Formel ist daher:

$$\overset{\cdots}{\ddot{R}}\,\overset{\cdots}{\dot{S}i} + 9\,\dot{R}\overset{\cdots}{\dot{S}i}, \text{ oder } \overset{\cdots}{\ddot{Al}}\,\overset{\cdots}{\dot{S}i} + 9\left\{\begin{matrix}\dot{C}a\\ \dot{M}g\\ \dot{F}e\end{matrix}\right\}\overset{\cdots}{\dot{S}i}.$$

2.

Das Mineral, welches ich Sphenoklas nenne, von den keilförmigen Bruchstücken, welche beim Zerschlagen häufig erhalten werden (*σφήν*, der Keil, und *κλάω*, zerbrechen), findet sich zu Gjellebäck in Norwegen. Ich erhielt es von Dr. Krantz in Bonn mit der Bezeichnung Kalktrisilikat. Ein solches Silicat von dem genannten Fundorte wird von Hisinger angegeben (Jahresbericht von Berzelius IV. 1825. p. 154). Ich muss bezweifeln, dass das von mir untersuchte Mineral dasselbe sei, welches Hisinger analysirt hat, denn seine Mischung ist von einem Kalktrisilikat weit entfernt und kommt mit keinem der bekannten Silicate überein.

Das Mineral bildet parallele dünnere und dickere Lagen in einem bläulichen körnigen Calcit. Die Farbe ist blassgraulichgelb, es zeigt splittrigen Bruch und beim Kerzenlicht einen Schimmer, welcher auf krystallinisch-blättrige Structur hinweist, es ist an den Kanten durchscheinend und nahe von der Härte des Orthoklas.

Das specifische Gewicht einer von Calcit und etwas eingemengtem Pyrit durch Salpetersalzsäure gereinigten Probe (in Pulverform) ergab sich = 3,2.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral leicht = 3 und vollkommen ruhig zn einem dichten, glänzenden, grünlichen Glase, im Kolben giebt es kein oder nur eine Spur von Wasser. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es wenig angegriffen, nach dem Schmelzen aber wird es von Salzsäure zersetzt und scheidet die Kieselerde in gallertartigen Klumpen ab. Es wurden 2,5 Grm. des gereinigten

Pulvers mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, nach Abscheidung der Kieselerde, die Thonerde mit dem Eisenoxyd durch Neutralisiren der salzsauren Lösung mit doppelt kohlensaurem Natrum gefällt, das Filtrat eingeengt und mit einer Lösung von chlorsaurem Kali in heisser concentrirter Salzsäure versetzt und unmittelbar durch Aetzammoniak das Manganoxyd präcipitirt, weiter der Kalk durch kleesaures Ammoniak und die Talkerde durch phosphorsaures Natrum und Ammonik.

Das Mittel zweier nahe übereinstimmender Analysen war:

			Sauerstoff.	
Kieselerde	46,08	.	24,57	 4
Thonerde	13,04	.	6,10	 1
Kalkerde	26,50	.	7,57	11,81 . 2
Talkerde	6,25	.	2,50	
Eisenoxydul	4,77	.	1,06	
Manganoxydul	3,23	.	0,68	
	99,87			

Das Sauerstoffverhältniss von $\dddot{Si}$, $\ddot{\text{H}}$ und $\dot{R}$ ist offenbar 4 : 1 : 2, wonach sich die Formeln $\ddot{\text{H}}\,\dddot{Si} + 3\,\dot{R}^2\,\dddot{Si}$, oder auch $\ddot{\text{H}}\,\dddot{Si}^2 + 2\,\dot{R}^3\,\dddot{Si}$ bilden lassen.

Dass das Mangan als Oxydul enthalten, zeigte sich deutlich bei der Behandlung einer Probe mit Phosphorsäure. Die zur Syrupdicke eingekochte Masse war weuig bräunlich gefärbt, auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure kam sogleich die rosenrothe und violette Farbe des phosphorsauren Manganoxyds zum Vorschein. Eine Probe mit Boraxglas in einer Retorte aufgeschlossen und wie bei der vorigen Analyse des Aedelforsit behandelt, zeigte, dass das Eisen als Oxydul in dem Mineral enthalten sei.

Obige Formeln haben gegen die gewöhnlichen der Silicate etwas Auffallendes und Exceptionelles, es ist dieses

aber bei allem Neuen und zum erstenmal Beobachteten der Fall und lassen sich ungezwungen nicht wohl andere Ausdrücke für die Mischung geben, man müsste denn, wie aber auch nicht annehmbarer, ein Aluminat in Rechnung bringen.

Der bläuliche Calcit, welcher den Sphenoklas begleitet, phosphoresirt beim Erhitzen mit einem auffallenden röthlichgelben Lichte. Es ist ein sehr reiner kohlensaurer Kalk, ohne Talkerde, Thonerde, Fluorcalium oder dergleichen. Der von diesem Calcit gereinigte Sphenoklas phosphorescirt beim Erwärmen nur mit schwach gelblichem Schein. Ich prüfte bei dieser Gelegenheit mehrere Calcite und Dolomite auf Phosphorescenz und fand, dass auch der bläuliche Calcit von Cziklowa im Banat, welcher den bekannten Kalkgranat begleitet, ähnlich dem oben erwähnten, stark phosphorescirt. Da Grotthuss gefunden, dass vom Chlorophan, wenn er in Salzsäure gelöst wird, das Präcipitat mit Aetzammoniak ebenfalls phosphorescire, so untersuchte ich, ob es sich mit den genannten Calciten auch so verhalte. Ich löste sie in Salzsäure und fällte mit kohlensaurem Ammoniak. Das Präcipitat zeigte aber keine Spur von Phosphorescenz. Die Eigenschaft des Phosphorescirens ist also nicht unbedingt von der Art der Substanz abhängig, auch nicht von der Krystallisation, denn das Präcipitat des kohlensauren Kalkes besteht auch aus Krystallen, von denen freilich nicht immer zu sagen ist, ob sie hexagonal, oder von der Aragonitform sind. Die Aggregation solcher Krystallindividuen und die gegenseitige Spannung, welche an ihnen durch das Erwärmen des Aggregats entsteht, kann die Molecularschwingung, welche Phosphorescenz bedingt, auch nicht hervorbringen, denn fein geriebenes Pulver des norwegischen Calcit's phosphorescirt fast so lebhaft, wie ein grösseres Stück, nur ist die Farbe des Lichtes mehr roth. Diese Calcite verlieren durch Erhitzen ihre bläuliche Farbe, ich hatte aber nicht

Material genug, um zu untersuchen, woher diese Farbe ihren Ursprung habe.

Mit schönem rosenfarbenem Lichte phosphorescirt durch Erwärmen auch der feinkörnige Dolomit vom St. Gotthard, in welchem die grünen Tremolitkrystalle vorkommen, der bräunliche Dolomit aus dem Zillerthale zeigt aber keine Phosphorescenz, eben so wenig der Magnesit von Hall und aus Mähren.

Zur Vorlage kam von Herrn Mohr in Coblenz eine Abhandlung

„Ueber verbesserte Methoden in der Trennung und Bestimmung des Kupfers“.

Das Kupfer steht in den Lehrbüchern der analytischen Chemie mit dem bösen Rufe eingeschrieben, dass seine frischgefällte Schwefelverbindung sich an der Luft oxydire, und am Ende des Auswaschens wieder sich löse und in das Filtrat komme. Ich habe gefunden, dass diese üble Eigenschaft des Schwefelkupfers ganz beseitigt werde, wenn man die Fällung in der Siedhitze bewirkt. Das so gefällte Schwefelkupfer setzt sich in der Flüssigkeit, die wasserklar darüber steht, leicht ab, lässt sich durch Filtration leicht trennen und kann Tage lang feucht auf dem Filtrum stehen, ohne dass sich eine Spur desselben oxydirt und wieder durchläuft. Durch diesen Handgriff wird die quantitative Bestimmung des Kupfers ungemein erleichtert, und die Anwendungen liegen auf der Hand.

Zur Bestimmung des Kupfers und Eisens im Kupferkiese dient denn folgendes Verfahren.