© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ueber

einige in der Natur vorkommende Verbindungen

der Eisenoxyde.

Von

Prof. Dr. Franz v. Kobell.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ueber einige in der Natur vorkommende Verbindungen der Eisenoxyde.

Man hat sich in der neueren Zeit viel damit beschäftigt, eine Methode ausfindig zn machen, um mit Genauigkeit die Menge von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer Verbindung zu bestimmen. Die einfachste Methode ist, durch Auflösen in Salzsäure und Digestion mit Salpetersäure alles Eisen auf das Maximum der Oxydation zu bringen, das Eisenoxyd mit kaustischem Ammonium zu fällen und aus dem Ueberschusse des Gewichts die Menge des Oxyduls zu berechnen. Oder es geschieht die Bestimmung durch Reduction mittelst Wasserstoffgas, wobei die Menge des reducirten Eisens oder des gebildeten Wassers bestimmt und daraus die Menge der Oxyde berechnet wird. H. Rose *) und Berzelius haben ferner vorgeschlagen, das Eisenoxydul in einer Auflösung durch Zusatz von Natrium- oder Kalium-Goldchlorid zu oxydiren und aus dem gefällten Golde die Menge desselben zu berechnen. Die Menge des Eisenoxyds hat Rose **) auch durch Desoxydation

*) Poggendorffs Annalen. B. XV. St. 2 p. 274.
**) Ebenda p. 272.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

desselben mittelst Hydrothionsäure aus dem ausgeschiedenen Schwefel bestimmt und Berzelius *) hat hiezu metallisches Silber angewendet, welches bei längerer Digestion das Eisenchlorür reducirt und Chlorsilber bildet, so dass man aus der Gewichtszunahme des Silbers nach der Operation die Menge des Chlors findet, und daraus die Menge des Eisenoxyds berechnen kann. Alle diese Methoden setzen die höchste Genauigkeit beim Arbeiten voraus, wenn das Resultat einigermassen verlässig werden soll, und selbst bei grosser Aufmerksamkeit können sich Fehler einschleichen, welche bei einem complicirten Verfahren und bei Beachtung von vielerlei Umständen unvermeidlich sind. Einen Beweis davon geben auch die sehr abweichenden Resultate, welche zwei ausgezeichnete Chemiker, H. Rose und Mosander, bei der Analyse eines und desselben Minerals erhalten haben. Nach H. Rose **) enthält nämlich das Titaneisen von Egersund 42,70 Eisenoxyd und 13,57 Eisenoxydul, nach Mosander ***) aber 23,21 — 29,16 Eisenoxyd und 27,23 — 29,27 Eisenoxydul. Ersterer bestimmte die Oxyde mittelst Schwefelwasserstoff und Natrium-Goldchlorid, letzterer durch Reduction mit Wasserstoffgas.

Auf directem Wege hat Berthier ****) das Eisenoxyd vom Eisenoxydul auf dieselbe Weise getrennt, wie Strohmeyer Eisenoxyd und Thonerde von Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul trennt. Er setzt nämlich zur sauern Auflösung kohlensaures Ammonium in Tropfen so lange zu, bis die Flüssigkeit fast neutral ist und ihre bei anfangender Präcipitation rothe Farbe verloren hat. Ich habe dieses Verfahren geprüft und gefunden, dass es sehr befriedigend ist, wenn

*) Poggendorffs Ann. B. XX. St. 3. p. 541.

**) Ebenda B. XV. St. 2. p. 276.

***) Ebenda B. XIX. St. 2. p. 211.

****) Schweiggers Jahrbuch der Chem. und Phys. B. XIII. p. 322.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

nur kleine Mengen von Eisenoxyd gegenwärtig sind, dass aber bei grossen Mengen der Präcipitat leicht mit Oxydul verunreinigt werden kann.

Es war mir daher die Mittheilung des Herrn Hofrath Fuchs, die Scheidung mittelst kohlensauerm Kalk zu bewerkstelligen, sehr erfreulich und ich säumte nicht, das meinige zur nähern Prüfung dieser Methode beizutragen.

Ich überzeugte mich zunächst, dass das Eisenoxyd aus der salzsauern Auflösung durch kohlensauern Kalk, kohlensauern Baryt, kohlensaures Zinkoxyd, Malachit und Spatheisenstein, besonders bei einer geringen Unterstützung durch Wärme vollkommen gefällt werde *), dass dagegen in Oxydulauflösungen nur durch fortgesetztes Kochen ein Präcipitat hervorgebracht wird. Um gewiss zu seyn, dass, wo beide Oxyde zusammen aufgelöst vorkommen, sich nicht eine Verbindung derselben, z. B. oxydum ferroso-ferricum präcipitire, bereitete ich eine Auflösung von 10 Gr. Eisenoxyd und 16 Gr. reinem Spatheisenstein und fällte das Eisenoxyd mit pulverisirtem isländischem Kalkspath. Der Präcipitat wurde ausgewaschen, in Salzsäure wieder aufgelöst und mit Aetzammoniak gefällt. Ich erhielt dieselbe Quantität Eisenoxyd, welche ich zu dem Versuche angewandt hatte.

Bei einiger Uebung ist es sehr leicht, den Moment wahrzunehmen, wo alles Eisenoxyd gefällt ist. So wie die freie Säure gesättigt ist, verändert sich die Farbe der Auflösung beim weitern Zusatz von kohlensauerm Kalk. Sie wird allmählig roth und trübe, wobei sich immer etwas Eisenoxyd ausscheidet. Der grösste Theil aber

---

*) Vielleicht giebt diese Art der Präcipitation Aufschluss über die räthselhaften Afterkrystalle des Rotheisenerzes in Skalenoedern des Kalkspaths, wie sie zu Schneeberg und Iserlohn vorkommen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

scheint sich plötzlich zu fällen und dadurch entsteht ein eigenthümliches Coaguliren der Flüssigkeit, wenn die Quantität des Eisenoxyds einigermassen bedeutend ist. Die Flüssigkeit, welche bis zu diesem Punkte roth oder gelblich gefärbt war, ist nun ungefärbt, bei neuem Zusatz von kohlensauerm Kalk entsteht kein Brausen mehr und das Eisenoxyd ist vollkommen gefällt.

Da die stöchiometrischen Zahlen des Kalkes und Eisenoxyds für gleiche Sauerstoffmengen sich verhalten wie 3,56019 : 3,26142, so versuchte ich, ob man nicht durch den Verlust der Kohlensäure bei der Präcipitation die Menge des Kalkes und daraus die Menge des Eisenoxydes durch Rechnung finden könnte.

Zu diesem Zweck löste ich 12 Gr. Eisenoxyd in einem Glaskolben mit engem Halse in Salzsäure auf. Die Auflösung wurde gekocht, bis der grösste Theil der überschüssigen Säure verjagt war. Hierauf wurde sie mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt und chemisch präparirter kohlensaurer Kalk in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine röthlichgelbe Farbe annahm und sich zu trüben schien. Während dieser Operation wurde sie nicht erwärmt. Der Kolben wurde nun auf der Wage tarirt und 30 Grad kohlensaurer Kalk allmählig in kleine Dosen eingetragen und die Flüssigkeit öfters umgeschüttelt. Als kein Brausen mehr sichtbar war, wurde alles wieder gewogen und der Gewichtsverlust betrug 9,2 Gr. Es waren demnach 21,04 kohlensaurer Kalk aufgelöst worden, welche 11,84 Kalkerde enthalten. Nach dem obigen Verhältniss ergiebt sich hieraus die Menge des gefällten Eisenoxyds zu 10,84. Es gelingt demnach nicht leicht, auf diesem Wege ein genaues Resultat zu erhalten, was vorzüglich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass man einerseits keine Wärme anwenden darf, andererseits aber auch die Flüssigkeit nicht lange stehen lassen kann, um den Präcipitat vollkommen zu erhalten.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Um eine Anwendung von der angeführten Scheidungsmethode zu machen, analysirte ich die folgenden Mineralien.

1) Magneteisenerz.

Es ist bekannt, dass die Chemiker noch gegenwärtig über die Zahl der Oxydationstufen des Eisens nicht ganz einig sind, und dass das Magneteisenerz bei mehreren noch als eine Mittelstufe zwischen dem Oxydul und dem Oxyd gilt, wie dieses auch von andern Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff, z. B. vom Eisenhammerschlag, von Eisen, welches durch Wasserdämpfe im Glühen oxydirt wurde, von Aethiops martialis etc. angenommen wird.

Berzelius bestimmte zuerst die Mischung des Magneteisenerzes als eine Verbindung von 1 At. Eisenoxyd mit 1 At. Eisenoxydul und sonach enthält dasselbe in 100 Theilen

Eisenoxyd	69
Eisenoxydul	31
	100

Es war mir desshalb von Interesse, die Analyse eines solchen Magneteisenerzes zu machen, und ich wählte dazu die ausgezeichnet schönen und frischen Krystalle vom Schwarzenstein im Zillerthale, welche in Chloritschiefer eingewachsen vorkommen.

Die specif. Schwere dieser Krystalle ist 5,16 bei 10°R. — 20 Gran des feingeschlemmten Pulvers wurden mit kleinen Stückchen isländischen Kalkspaths gemengt, in einem Glaskolben mit engem Halse mit Salzsäure übergossen und in der Wärme aufgelöst. Die Auflösung erfolgte bis auf einen sehr geringen Rückstand schnell und vollkommen. Das Mengen mit Kalkspath geschah nur, um bei der ersten Einwirkung der Säure auf das Pulver eine Athmosphäre von Kohlensäure zu erzeugen. Als alles aufgelöst war, wurde sogleich

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

isländischer Kalkspath in kleinen Stücken in die Auflösung geworfen und damit fortgefahren, bis die freie Säure neutralisirt war *). Hierauf wurde fein pulverisirter Kalkspath zugesetzt, die Auflösung etwas mit Wasser verdünnt und von Zeit zu Zeit gelinde über der Weingeistlampe erwärmt. Als kein Brausen mehr statt fand, wurde die Flüssigkeit mit heissem ausgekochtem Wasser verdünnt und alles in ein Cylinderglas gespült. Hierauf wurde filtrirt, und der Präcipitat, welcher eine ockergelbe Farbe hatte, gut ausgewaschen. Während dessen wurde der Zutritt der Luft möglichst abgehalten. Der Präcipitat wurde nun in Salzsäure aufgelöst, wobei ein Rückstand blieb, welcher scharf getrocknet 0,09 Gr. wog. Er bestand nach der Prüfung vor dem Löthrohre aus Kieselerde mit unzersetztem Magneteisenerz. Aus der salzsauern Auflösung wurde das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt und wog 14,75 Gr. Zieht man die 0,09 Rückstand als unwesentlich ab, so ergiebt sich für 100 Theile

			Sauerstoffgehalt:		
Eisenoxyd	74,08	—	22,713	—	4
Eisenoxydul	25,92	—	5,902	—	1
	100,00				

Die Sauerstoffmengen des Oxyduls und Oxyds verhalten sich sehr nahe wie 1: 4, so dass man für diese Verbindung die Formel $\dot{F}^3 \dddot{F}^4$ erhält. Nach dieser Formel berechnet, ist die Mischung folgende:

Eisenoxyd	74,81
Eisenoxydul	25,19
	100,00

Es sind also in dieser Verbindung 100 Thl. Metall mit 40,2 Sauerstoff verbunden, während Berzelius für 100 Metall 39,29 Sauer-

*) Man kann auch mit Vortheil die freie Säure grösstentheils mit verdünntem kaustischem Ammonium oder Kali sättigen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

stoff angiebt. Dieser nicht sehr grosse Unterschied hätte mich veranlassen können, meine Analyse für unrichtig zu halten, wäre ich nicht von der Sicherheit der angewandten Scheidungsmethode, so wie von der Reinheit des analysirten Krystalls überzeugt gewesen. Ich wiederholte desshalb die Analyse mit 20 Gr. auf dieselbe Weise mit möglichster Sorgfalt. Der Rückstand nach der Auflösung des gefällten und ausgewaschenen Eisenoxyds in Salzsäure wog 0,18, das mit Aetzammonium gefällte Eisenoxyd 14,97. Demnach ist mit Abzug des unwesentlichen Rückstandes der Gehalt für 100 Theile

Eisenoxyd	75,52
Eisenoxydul	24,48
	100,00

Diese Analyse stimmt also im Wesentlichen mit den vorigen überein und kommt der gegebenen Formel noch etwas näher.

Ich hatte bei diesen Analysen das Eisenoxyd mit isländischem sehr reinem Kalkspath und bei der letzten mit dem Pulver eines ebenfalls sehr reinen Arragonits präcipitirt. Da aber das Pulver dieser Substanzen der Krystallisation wegen doch etwas schwerer auflöslich ist, als chemisch gefällter kohlensaurer Kalk, mithin die Präcipitation etwas langsamer von statten geht, so machte ich noch eine dritte Analyse, ebenfalls mit 20 Gran, wobei das Eisenoxyd mit chemisch präparirtem kohlensauerm Kalk gefällt wurde. Um auch eine mögliche Oxydation des aufgelösten Oxyduls beim Filtriren zu vermeiden, so filtrirte ich gar nicht. So wie der Präcipitat des Eisenoxyds mit heissem ausgekochtem Wasser übergossen wird, bekommt er ein feinflockiges Ansehen und senkt sich ebenso schnell als das mit Aetzammoniak gefällte Eisenoxyd im warmen Wasser. Ich wusch desshalb den Präcipitat mit heissem Wasser durch Sedimentiren und goss anfangs die Flüssigkeit möglichst schnell ab, selbst wenn sie etwas von dem Präcipitat suspendirt enthielt. Denn ich hatte die Bemerkung gemacht, dass sich eine Auflösung von salzsauerm Eisenoxydul

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

an der Luft ziemlich lang halten kann, bis die Oxydation in dem Grade erfolgt, dass etwas ausgeschieden wird, und dass dieses noch langsamer von statten geht, wenn kohlensaurer Kalk in einiger Menge gegenwärtig ist. Dagegen ist es nicht rathsam, eine solche Auflösung in Berührung mit kohlensauerm Kalk zu lassen, welcher gewissermassen die Oxydation und darauf folgende Ausscheidung zu disponiren scheint.

Man kann desshalb die Flocken, welche mit dem Waschwasser allenfalls abgegossen werden, in einem bedeckten Glase sich setzen lassen, dann wieder abgiessen und mit dem Hauptniederschlag vereinigen. Das Waschen geschieht sehr leicht, da man nur das aufgelöste Eisenoxydul zu entfernen hat, während man auf den dem Präcipitat noch adhärirenden salzsauern Kalk nicht Rücksicht zu nehmen braucht.

Der Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst, wobei 0,1 Rückstand blieb, welcher aus Kieselerde bestand mit schwachen Spuren von Titanoxyd und Eisenoxyd, welche vor dem Löthrohre erkannt wurden. Das mit Aetzammonium gefällte Eisenoxyd wog 14,98 Gr. Daraus ergaben sich für 100 Theile:

Eisenoxyd	75,27
Eisenoxydul	24,73
	100,00

Um einen möglichen Gehalt von Manganoxyd aufzufinden, brachte ich die Auflösung, welche das Eisenoxyd enthielt, durch Abdampfen in die Enge, und oxydirte das Oxydul durch Zusatz und Digestion mit Salpetersäure. Hierauf wurde sie in einen Kolben gegossen, das Eisenoxyd mit kohlensauerm Kalk gefällt, der Präcipitat ausgewaschen und die Flüssigkeit zu einem schicklichen Volumen abgedampft. Es entstand durch Zusatz von hydrothionsauerm Ammonium kein

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Präcipitat, wodurch also die gänzliche Abwesenheit des Mangans erwiesen ist.

Da das Magneteisenerz von Schwarzenstein in vollkommen ausgebildeten Krystallen vorkommt, welche einzeln in Chloritschiefer eingewachsen sind, und da die Analysen mit drei verschiedenen Krystallen angestellt wurden, so ist keine Ursache vorhanden, eine zufällige Einmengung von Eisenoxyd anzunehmen, und ich halte desshalb die gefundene Zusammensetzung $\dot{F}^3 \dddot{F}^4$ für wesentlich. Es war mir auffallend, zu sehen, dass in dem magnetischen Titaneisen von Egersund nach der Analyse von H. Rose dasselbe Verhältniss in der Menge von Eisenoxyd und Eisenoxydul vorkommt, wie in dem Magneteisenerz von Schwarzenstein. Gerne würde ich das schwedische Magneteisenerz untersucht haben, wären mir hinlänglich reine Krystalle zu Gebote gestanden. Uebrigens ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die Mischung $\dot{F} + \dddot{F}$ in der Natur vorkomme.

2) Martit.

Unter den Mineralien, welche die Herrn v. Spix und v. Martius von ihrer Reise nach Brasilien mitgebracht haben, befindet sich eine ansehnliche Menge eines Eisenerzes, welches ohne besondere Voraussetzungen nur schwer unter die bekannten Species eingereiht werden kann.

Breithaupt *) hat dieses Eisenerz zuerst näher untersucht und als eine eigene Species aufgestellt oder vielmehr anhangsweise zu seiner Species caminoxenes Eisenerz unter dem Namen Martit gesetzt. Die Krystalle sind octaëdrisch und man erkennt sehr deutliche Blätterdurchgänge nach den Flächen des Octaëders, sie sind häufig zu derben, sehr grosskörnigen Massen verwachsen und zeigen in einzelnen Individuen

*) Schweiggers Jahrbuch der Chem. und Phys. B. XXIV. p. 158.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

viel Frische und Zusammenhang. Das spec. Gewicht fand Breithaupt = 4,800 — 4,832. Ihr wesentliches physisches Unterscheidungskennzeichen vom Magneteisenerz ist eine stahlgraue Farbe, ein bräunlichrother Strich und keine Wirksamkeit auf die Magnetnadel, wenn sie reni sind.

Da noch keine Analyse davon bekannt ist, so unternahm ich dieselbe in der Meinung, dass vielleicht Eisenoxyd und Eisenoxydul in einem besondern Verhältnisse darin enthalten seyn könnten.

20 Gran des geschlemmten Pulvers wurden im Kolben in reiner Salzsäure aufgelöst und das Eisenoxyd mit kohlensauerm Kalk gefällt. Nach Abscheidung desselben wurde die Auflösung mit etwas Salpetersäure digerirt und dann Aetzammoniak zugesetzt. Es entstand kein Präcipitat. Auch durch blausaures Eisenkali wurde die Auflösung nicht im Geringsten gefärbt. Dieses beweist hinlänglich die Abwesenheit von Eisenoxydul. Der Präcipitat des Eisenoxyds wurde in Salzsäure aufgelöst, wobei ein Rückstand blieb, welcher scharf getrocknet 3 Gr. wog. Er bestand grösstentheils in unzersetztem Pulver mit etwas Kieselerde und abermals mit concentrirter Salzsäure behandelt löste er sich bis auf 0,2 Gr. auf. Aus der zuerst erhaltenen salzsauern Auflösung wurde das Eisenoxyd mit Aetzammonium gefällt und wog 17,2 Gr. 11 Gr. davon wurden in Salzsäure aufgelöst. Sie gaben eine vollkommen klare Flüssigkeit. Diese Auflösung wurde so stark concentrirt als möglich und dann mit viel Wasser verdünnt. Dabei trübte sie sich und schied ein weissliches Pulver aus, welches auf ein Filtrum gebracht und mit Wasser ausgewaschen wurde. Es schien sich dabei nichts aufzulösen und die Flüssigkeit lief klar ab. Das Filtrum wurde dann durchstochen und der Präcipitat mit der Spritze in ein Glasschälchen gespült, scharf getrocknet und gewogen. Er wog 0,18 Gr.

Vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz geschmolzen, löste sich das Pulver grösstentheils auf, es zeigte sich aber keine Reaction von Ti-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

tanoxyd, wie ich vermuthete. Ich rieth nun auf Zirkonerde, welche sich auf eine ähnliche Weise aus der salzsauern Auflösung scheidet und behandelte den Rest des Pulvers mit Salzsäure, wovon es bis auf einen geringen Rückstand aufgelöst wurde. Die Auflösung wurde mit Kali beinahe neutralisirt und dann eine gesättigte Auflösung von schwefelsauerm Kali zugesetzt. Es entstand eine Trübung und nach einiger Zeit setzten sich weisse Flocken ab.

Das aufgelöste Eisenoxyd fällte ich abermals mit Aetzammoniak und digerirte den Präcipitat mit kaustischem Kali. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt und kohlensaures Ammonium zugesetzt. Es entstand kein Präcipitat und auch beim Kochen wurde nichts gefällt.

Um über den räthselhaften Präcipitat bei der Auflösung des Eisenoxyds in's Reine zu kommen, löste ich 46,7 Martit in einer hinreichenden Menge Salzsäure auf. Die Auflösung wurde filtrirt und nun bei gelinder Wärme so viel wie möglich eingedampft und die überschüssige Säure verjagt. Als sie hierauf mit viel Wasser verdünnt wurde, trübte sie sich. Sie wurde noch einige Zeit gekocht und dann zum Sedimentiren hingestellt. Das Klare wurde abgegossen und dann filtrirt. Diese Flüssigkeit dampfte ich noch einmal ein und verdünnte sie wieder mit Wasser, es entstand aber keine Trübung mehr.

Der erhaltene Präcipitat in einer tarirten Glasschale getrocknet, wog 1,1 Gr. Er hatte eine weisse Farbe mit einem Stich in's Gelbe.

Der Rückstand bei der Auflösung der 46,7 Gr. wog 9 Gr. und bestand in unzersetztem Pulver mit etwas Kieselerde.

Der freiwillige Präcipitat aus der salzsauern Auflösung zeigte folgendes Verhalten:

Vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, schmolz er zu einem grünlichgrauen emailartigen Glase, welches nicht alkalisch reagirte.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Dabey färbte sich die Flamme schwach bläulich. Mit Schwefelsäure befeuchtet, ertheilte es der Flamme nicht die grüne Färbung, wie es bey phosphorsauern oder borsauern Verbindungen der Fall ist.

Im Phosphorsalz löste er sich auf und ertheilte dem Glase nur eine schwache Eisenfarbe.

Mit kohlensauerm Natrum gab er kein Metallkorn, keinen Beschlag der Kohle und reagirte auf Silber schwach hepatisch.

Einen Theil behandelte ich mit Salzsäure. Das Pulver wurde grösstentheils aufgelöst. Die Auflösung gab mit Kalilauge einen Präcipitat, welcher in Ueberschuss unauflöslich war. Mit Kalilauge beynahe neutralisirt und dann mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsauerm Kali versetzt, gab sie einen weissen flockigen Präcipitat, wie von Thonerde, der sich in Salzsäure und Schwefelsäure wieder auflöste.

Da die Schmelzbarkeit des untersuchten Präcipitats eine Verbindung mehrerer Substanzen vermuthen lässt und mir nur eine sehr geringe Menge zu Gebote stand, so lässt sich aus den angestellten Versuchen nicht wohl über das Wesen desselben ein Urtheil fällen. In keinem Falle ist er dem Martit wesentlich, wesshalb ich einstweilen die Untersuchung nicht weiter verfolgte.

Lässt man durch die Auflösung des Martits in Salzsäure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas streichen, so wird nur Schwefel gefällt, welcher beym Verbrennen einen unbedeutenden Rückstand lässt.

Es erhellt demnach aus diesen Versuchen, dass der Martit im Wesentlichen nur aus Eisenoxyd besteht und also mit dem Rotheisenerz gleiche Zusammensetzung hat. Wie sich aber hiemit das thesserale Krystallsystem verträgt, lässt sich nicht leicht erklären.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Haidinger, welcher in seiner Abhandlung über die parasitische Bildung von Mineralspecien *) auch ähnlicher Krystalle aus Brasilien erwähnt, giebt an, dass die oktaëdrischen Massen aus einer grossen Anzahl kleiner Krystalle bestehen, welche mit denen des rhomboëdrischen Eisenerzes Aehnlichkeit haben.

Er vergleicht diese Krystalle mit andern vom Vesuv, welche sich in Allans Sammlung befinden und aus deutlichen flachen Krystallen der rhomboëdrischen Species gruppirt erscheinen, deren basische Flächen von grosser Ausdehnung sind und die Lage der Flächen des Oktaëders haben. In der Mischung nimmt er die Veränderung an, dass sich das Eisenoxydul des ursprünglichen Magneteisenerzes in Eisenoxyd verwandelt habe.

Die Krystalle, welche ich untersuchte, zeigen, unter der Lupe betrachtet, keine Spur einer Zusammenhäufung von flachen Rhomboëdern, sie scheinen aber wohl stellenweise mit magnetischem Eisenerz gemengt, denn grösere Massen wirken häufig auf die Magnetnadel und zeigen sogar Polarität. Einzelne sehr frische Individuen sind aber nicht im geringsten magnetisch.

Marx hat ähnliche Krystalle in der Sammlung des Herrn v. Struve von Inficionado in Brasilien gesehen, welche bestimmtes oktaëdrisches Gefüge haben, ohne eine Spur von Zersetzung zu zeigen, und er zweifelt desshalb an ihrer Entstehung durch Umwandlung aus Magneteisenerz.

Ich meinerseits gestehe, dass mir diese Umwandlung auch wenig wahrscheinlich ist, und dass ich bey der Deutung der Krystalle des Martit eher, wenn auch ungerne, meine Zuflucht zum Dimorphismus

---

*) Poggend. Annal. XI. 173.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

nehmen muss, wonach dann dieses oktaëdrische und das rhomboëdrische Rotheisenerz ein Analogon geben zu dem thesseralen und rhombischen Eisenkies, deren Mischung auch als identisch betrachtet wird.

Nach Hr. v. Martius kommt der Martit in ungeheuern Massen in dem Gebirge Araasojava in der Provinz S. Paulo im Granit vor und scheint darin sehr mächtige Gänge zu bilden *).

Ferner findet er sich in der Serra de Sincorâ, bey Lages, Prov. Bahia, auf dem Morro do Pilar, zu Fazenda und Pires bey Congonhas do Campo in der Provinz Minas Geraës.

Ausser diesem Erze kommt übrigens in Brasilien auch wirkliches Magneteisenerz von schwarzem Striche und muschligem Bruch ohne Spuren von Blätterdurchgängen vor, häufig in losen oktaëdrischen Krystallen. So vorzüglich bey Capão und Lana auf dem Morro do Gravier und auf der Serra de Deos te livre bey Villa Rica (Cidade de Ouro Preto.) Ferner bey Congonhas do Campo, wo sich das chromsaure Bleyoxyd findet, und in dem Distrikte Diamantino an mehreren Orten. Diese Krystalle finden sich in dem Trümmergestein, welches den Namen Tapanhoacanga führt.

3. Franklinit.

Der Franklinit ist von Berthier **) analysirt worden, und dieser giebt folgende Mischung an:

Eisenoxyd	66
Manganoxyd	16
Zinkoxyd	17
	99

*) Varnhagen Beobachtungen über einen Theil der Capitanie S. Paulo in Eschwege's Journal v. Brasilien. 2. Hft. 260.

**) Annales des Mines. IV. p. 489.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Dieser Mischung entspricht die Formel $\dot{Z}n \dddot{\bar{F}}e + \dot{M}n \dddot{\bar{F}}e$ und es erscheint die Mischung des Magneteisensteins von Berzelius (des oxydum ferroso-ferricum), wenn die isomorphen Basen Zinkoxyd und Manganoxydul mit Eisenoxydul vertauscht werden. Da aber der Franklinit zuweilen ziemlich magnetisch ist, so löste ich 20 Gr. in Salzsäure auf, fällte das Eisenoxyd mit kohlensauerm Kalk und prüfte dann die Auflösung weiter auf einen Eisengehalt. Ich erhielt nur geringe Spuren davon. Das Zinkoxyd und Manganoxydul fand sich in der Auflösung. Es reicht demnach schon ein sehr geringer Gehalt an Eisenoxydul hin, um Magnetismus zu ertheilen. In der Formel des Franklinits aber ist nichts zu ändern.

4. Lievrit.

Man hat sonst häufig den Oxydationszustand des Eisens nach der Farbe eines Minerals bestimmt und dabey angenommen, dass schwarze und grüne Farben einen Gehalt an Oxydul anzeigen, rothe, braune oder auch weisse dagegen auf Oxyd schliessen lassen. Von dieser Ansicht ist zuerst Graf Trolle-Wachtmeister abgewichen, indem er bey den meisten rothen Granaten das Eisen als Oxydul, bey den grünen aber und selbst bey dem Melanit als Oxyd in Rechnung gebracht hat und damit die stöchiometrische Uebereinstimmung der Mischungen in der Voraussetzung nachwies, dass sie alle einer und derselben Species angehören. Bey andern Mineralien, deren Mischung auf eine ungezwungene Weise ohne Veränderung der obigen Ansicht in eine Formel gebracht werden konnte, hat man diese Ansicht auch beybehalten oder nur dahin abgeändert, dass man das oxydum ferroso-ferricum in Rechnung gebracht hat. Ich habe mich durch die Versuche mit dem Lievrit, Cronstedtit und Thraulit überzeugt, dass man besonders bey Silicaten a priori nichts mit Sicherheit über den Oxydationszustand des enthaltenen Eisens sagen kann.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Der Lievrit von Elba ist von Stromeyer *) analysirt worden. Das Eisen als Oxydul in Rechnung gebracht, ist das Resultat der Analyse folgendes:

Kieselerde	29,278
Eisenoxydul	52,542
Kalkerde	13,777
Manganoxydul	1,587
Thon	0,614
Wasser	1,268
	99,066

Diese Mischung giebt die Formel C Si + 3 f Si.

Da mir eine vorläufige Prüfung des Lievrits Anzeige gab, dass er neben dem Eisenoxydul auch Eisenoxyd enthalte, so stellte ich eine quantitative Untersuchung hierüber an.

22 Gr. von einem möglichst reinen Krystall wurden im Kolben gemengt mit etwas Kalkspath in verdünnter Salzsäure aufgelöst und dann die Präcipitation mit kohlensauerm Kalk bewerkstelligt. Die Kieselerde schied sich mit Eisenoxyd gemengt aus und die Flüssigkeit coagulirte, als alles abgeschieden war. Der Präcipitat wurde mit heissem gekochtem Wasser ausgewaschen, ohne filtrirt zu werden, hierauf in Salzsäure aufgelöst und langsam bis zur gelatinösen Masse abgedampft. Es schien sich viel Kieselerde aufgelöst zu haben, welche sich wieder in gelatinösen Klumpen abschied. Hierauf wurde die Masse mit Wasser digerirt, die Kieselerde durch Filtriren abgeschieden und aus der Auflösung das Eisenoxyd mit Aetzammonium gefällt. Es wog nach dem Glühen 5,15 Gr. Als es wieder in Salzsäure aufgelöst und fast bis zur Trockne abgedampft wurde, schied sich gelatinöse Kieselerde aus, welche ausgeglüht 0,2 Gr. wog. Mithin ist

*) Unters. über die Misch. der Min. I. 372.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

die Menge des Eisenoxyds nur 4,95 = 22,5 pr. Ct. Ich habe mich überzeugt, dass die Kieselerde bey gelatinirenden Silicaten durch die Analyse mit kohlensauerm Kalk nicht wohl mit bestimmt werden kann, weil immer ein Theil in der Auflösung zurückgehalten wird, wenn auch schon alles Eisenoxyd ausgefällt ist und es nicht rathsam ist, durch längeres Digeriren alle Kieselerde auszuscheiden, um den Präcipitat nicht auch mit Eisenoxydul zu verunreinigen.

Ich wiederholte diese Analyse mit 20 Gr., wobey das Eisenoxyd 4,75 wog und beym Wiederauflösen in Salzsäure 0,15 Kieselerde zurückliess, welches 4,6 oder für 100 Theile 23 Eisenoxyd giebt.

Da Stromeyer 1,587 Manganoxydul angiebt, so suchte ich dieses auch aufzufinden. Die vom Präcipitat mit kohlensauerm Kalk abgegossene Flüssigkeit wurde daher durch Abdampfen auf ein kleines Volumen gebracht, und das enthaltene Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt, hierauf in einem Kolben abermals mit kohlensauerm Kalk präcipitirt und die Auflösung nach der gehörigen Concentration mit hydrothionsauerm Ammonium versetzt. Es entstand sogleich ein weisslicher Präcipitat, welcher, nachdem er sich abgesetzt hatte, eine blasse Rosenfarbe zeigte und vor dem Löthrohr als Schwefelmangan erkannt wurde.

Corrigirt man nun mit Rücksicht auf das Eisenoxyd das Resultat der Stromeyer'schen Analyse, so ergiebt sich:

			Sauerstoffgehalt.
Kieselerde	29,278	„	15,210
Eisenoxydul	31,900	„	7,261
Eisenoxyd	23,000	„	7,051
Kalkerde	13,777	„	3,870
Manganoxydul	1,587	„	0,348
Thon	0,614		
Wasser	1,268		
	101,424		

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Man ersieht hieraus, dass, wenn man einen geringen Theil des Eisenoxyds als eingemengt abzieht, die Sauerstoffmenge der Basen von 1 At. Sauerstoff doppelt so gross ist, als die des Eisenoxyds, und dass die Sauerstoffmenge der Kieselerde der Sauerstoffmenge der Basen gleich zu setzen ist.

Demnach wird die Formel für den Lievrit folgende: $Fe\,Si + 2\left.\begin{matrix}f\\C\end{matrix}\right\}Si$

Dass aber etwas Eisenoxyd als eingemengt betrachtet werden kann, erhellt aus der Beschaffenheit der Elbaner Krystalle selbst, welche häufig zerklüftet sind und Eisenoxyd, vielleicht auch Eisenoxydhydrat eingeschlossen enthalten. Wenn die angegebene Kieselerde nicht ganz zur Sättigung der Basen ausreicht, so mag der Grund davon vielleicht darin liegen, dass die von mir analysirten Varietäten mehr Eisenoxydul enthalten, als die von Stromeyer analysirten, was bey dem vicarirenden Auftreten mit der Kalkerde leicht möglich ist. Ich werde die Untersuchung desshalb noch berichtigen, sobald ich über reinere Krystalle disponiren kann.

5. Cronstedtit.

Der Cronstedtit enthält nach der Analyse von Steinmann *):

Kieselerde	22,452
Eisenoxydul	58,853
Manganoxydul	2,885
Talkerde	5,078
Wasser	10,700
	99,968

Steinmann giebt dafür folgende Formel:

$$3\,(M\,Si^3 + 5\,Aq) + Mg\,Si^3 + 21\,(Fe^{\frac{1}{3}}\,Si)$$

*) Schweiggers Jahrbuch II. B. p. 69.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

nach Berzelius ist sie

$$\dot{M}n^9 \dddot{S}i^2 + 3\dot{F}e^9 \dddot{S}i^2 + 26\dot{H}$$

$$9\,(\dot{M}g^3 \dddot{S}i + 2\,\dot{F}e^9 \dddot{S}i^2\ 12\,\dot{H})\ \text{oder}$$

$$mn^3 Si^2 + 9\,MSi + 21\,fe^3 Si^2 + 45\,Aq$$

Da ich im Lievrit Eisenoxyd gefunden hatte, so war es mir nicht unwahrscheinlich, dass auch der Cronstedtit dasselbe enthalte.

Ich untersuchte deshalb ein fasriges Stück, welches zerrieben ein vollkommen schwarzes Pulver gab, also wenigstens nicht mit Brauneisenstein, womit der Cronstedtit auch vorkommt, verunreinigt seyn konnte.

Die Analyse mit 20 Gr. angestellt, war dieselbe wie beym Lievrit. Die Auflösung in Salzsäure erfolgte sehr leicht. Das Eisenoxyd wog 7, 17 Gr. und hinterliess beym Wiederauflösen in Salzsäure nur 0, 1 Gr. Kieselerde. Demnach ist der Gehalt in 100 Theilen = 35, 35. Da Steinmann 65, 55 Eisenoxyd erhielt, so bekommt man nach Abzug der 35, 35 und nach Berechnung des Restes zu Oxydul folgende Mischung:

			Sauerstoffgehalt
Kieselerde	22,452	„	11,663
Eisenoxyd	35,350	„	10,838
Eisenoxydul	27,112	„	6,171
Manganoxydul	2,885	„	0,633
Talkerde	5,078	„	1,966
Wasser	10,700	„	9,516
	103,577		

Da sich bey dieser Analyse ein merklicher Ueberschuss zeigt, so lässt sich die Mischung nicht wohl genau berechnen. Vielleicht dürfte sie der Formel

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$\dot{Fe}^3 \dddot{Si} + \dddot{F}\dot{H}^3$ oder

$\left.\begin{matrix} f \\ mn \\ mg \end{matrix}\right\}$ Si + F Aq am nächsten kommen und das Mineral mit etwas ausserwesentlichem Eisenoxydsilicat (Thraulit?) gemengt seyn.

6. Thraulit.

Ich habe vor einiger Zeit ein Eisensilicat von Bodenmais analysirt, welches ich Thraulit genannt habe *).

Es ergab sich folgende Mischung nach Abzug von etwas Magnetkies, womit dieses Mineral fast immer verunreinigt ist:

			Sauerstoffgehalt
Kieselerde	31,28	„	16,25
Eisenoxyd	50,86	„	15,59
Wasser	19,12	„	16,99
	101,26		

Da die Analyse eines ähnlichen Silicats (des Hisingerits) von Hisinger bekannt und darin das Eisen als oxydum ferroso-ferricum angenommen war, so berechnete ich diese Analyse in derselben Voraussetzung und erhielt also:

			Sauerstoffgehalt
Kieselerde	31,28	„	16,25
Eisenoxyd	33,90	„	10,39
Eisenoxydul	15,22	„	3,46
Wasser	19,12	„	16,99
	99,52		

*) Poggendorffs Annalen B. XIV. St. 2. pag. 465.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Nach der ersten Ansicht ergiebt sich die einfache Formel $FSi + Aq$, nach der letztern

$fSi^2 + 3FS + 5Aq$, wobey jedoch die Kieselerde nicht völlig zur Sättigung der Basen ausreicht. Die Formel des Hisingerits ist dagegen

$fSi^3 + 3FSi + 6Aq$

Um über dieses Mineral nähern Aufschluss zu bekommen, analysirte ich 25 Gr. desselben wie die vorhergehenden Silicate, indem ich das Eisenoxyd durch kohlensauern Kalk fällte und die Menge des Oxyduls, welches sich in der Auflösung befand, bestimmte. Es geschah dieses ebenfalls durch Oxydation mit Salpetersäure und Fällen mit kohlensauerm Kalk. Das Eisenoxyd wog 1,56 = 1,4 Oxydul.

Der erste Präcipitat des Eisenoxyds, welcher auch die Kieselerde enthielt, wurde in Salzsäure aufgelöst. Es blieb mit der Kieselerde ein schwärzliches Pulver zurück. Durch Kalilauge entfernte ich die Kieselerde und wog den Rückstand, welcher 0,48 betrug und in Schwefelkies bestand. Diese als unwesentlich abgezogen, erhält man 5,7 pr. Ct. Eisenoxydul, wobey aber zu bemerken ist, dass das Pulver nicht frey von Magnetkies war, wie aus etwas beym Auflösen entwickeltem Schwefelwasserstoffgas und einer geringen Menge ausgeschiedenen Schwefels zu erkennen war. Ich glaube demnach, dass dieses Silicat im reinen Zustande nichts anders als $FSi + Aq$ sey. Verhält es sich mit dem Hisingerit ebenso, so steht der Vereinigung dieser beyden Silicate zu derselben Species nichts mehr entgegen und ich nehme dann gerne den gegebenen Namen Thraulit zurück.

7. Granat.

Der Granat gehört seiner chemischen Constitution nach zu denjenigen Mineralien, bey welchen sich das Auffinden und die Bestim-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

mung isomorpher Mischungstheile von vorzüglichem Interesse gezeigt hat. Aus den genauen Untersuchungen von Trolle - Wachtmeister *) hat sich ergeben, dass bey einer qualitativen und quantitativen bedeutenden Verschiedenheit der Granatmischungen die stöchiometrischen Verhältnisse doch überall dieselben sind, und da diese Untersuchungen mit einer grossen Zahl von Varietäten angestellt wurden, so haben selbst einige derjenigen Mineralogen, welche eine Species gewöhnlich nur nach den physischen Verhältnissen bestimmen, auch nicht Anstand genommen, ohngeachtet der Differenz von 0,8 in der specifischen Schwere doch nur eine Species des dodekaëdrischen Granats anzuerkennen. Gleichwohl beruhte die aufgefundene stöchiometrische Einheit der verschiedenen Mischungen bis jetzt nur auf einer Hypothese, nämlich darauf, dass das Eisen und Mangan immer diejenige Oxydationsstufe habe, welche von der Formel $\dot{R}^3 \ddot{S}i + \dddot{R} \ddot{S}i$ jedesmal gefodert wird; ich sage Hypothese, weil in den meisten Fällen der wirkliche Oxydationszustand des Eisens und Mangans durch die Analyse selbst nicht auszumitteln war. Bey Granaten, welche, wie der von Fahlun, welchen Hisinger analysirte, 44,2 p. Ct. Eisenoxyd gaben, liess zwar der Ueberschuss der Analyse darauf schliessen, dass das Eisen als Oxydul enthalten sey, bey vielen andern aber, wo die Differenz im Sauerstoffgehalt von Oxyd und Oxydul nicht 1 pr. Ct., häufig nicht $\frac{1}{2}$ pr. Ct. ausmachte, blieb die genaueste Analyse hierin ohne Entscheidung, um so mehr, als gerade bey solchen Granaten die Menge verschiedener Mischungstheile die grösste ist. Rechnet man noch dazu, dass, wo beyde Oxydationsstufen anzunehmen waren, durchaus kein bestimmtes Verhältniss derselben unter sich statt fand und dass den Annahmen häufig die Farben der Mineralien nach den gewöhnlichen Ansichten entgegen waren, so konnte nur die auffallende Uebereinstimmung, welche sich bey Anwendung des Gesetzes zeigte, dass die Basen von 3 Atomen Sauerstoff im

*) Poggendorffs Annalen. B. II. p. 1.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Granat dieselbe Sauerstoffmenge geben, wie die von 1 Atom Sauerstoff, dass die Kieselerde für beyderley Basen gleich zu vertheilen sey etc., nur diese Uebereinstimmung konnte die Vereinigung aller granatartigen Mineralien zu einer Species rechtfertigen.

Da eine genaue Kenntniss der chemischen Constitution des Granats auch desshalb von Interesse ist, weil sie Aufschluss über analog gebildete Mineralien, wie z. B. den Epidot und im Allgemeinen über solche giebt, wo mehrere isomorphe Basen auftreten, wie z. B. beym Augit und Amphibol, so unternahm ich einige Versuche, wovon ich einen bestimmten Aufschluss erwarten konnte.

Ich wählte dazu Granatvarietäten, worin das Eisenoxyd oder Oxydul einen wesentlichen Mischungstheil ausmacht.

Da die Granaten für sich von Säuern nicht zersetzt werden und ein Aufschliessen mit Kali eine nicht zu bestimmende Veränderung des Oxydationszustandes des Eisens veranlassen konnte, so blieb nichts übrig, als das Aufschliessen durch Schmelzen zu bewirken und so genau wie möglich den Gewichtsunterschied nach dem Schmelzen zu bestimmen, um eine mögliche Veränderung des Oxydationszustandes wahrnehmen zu können.

Die analysirten Varietäten sind folgende:

a. Granat (Almandin) vom Greiner im Zillerthale.

Dieser Granat kommt bekanntlich in vollkommen ausgebildeten, mitunter sehr grossen Krystallen vor, welche in Glimmerschiefer oder Chloritschiefer eingewachsen sind. Da schon von ältern Mineralogen *) die Bemerkung gemacht wurde, dass die Granaten auf die Magnetnadel wirken und da Saussure **) eines schönen reinen syri-

*) Brugmann Lithologia Groningana juxta ord. Wallerii digesta. Groningae 1781. p. 50.

**) Saussure Voyage dans les alpes. vol. I. p. 60.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

schen Granats erwähnt, welcher noch in der Entfernung von zwey Linien die Magnetnadel merklich in Bewegung setzte, so prüfte ich dieses Verhalten bey einigen Krystallen. Ich fand, dass sie eine empfindliche Nadel allerdings beunruhigten, und dass dieses an einigen Stellen auffallender war, als an andern. Als ich einen grossen Krystall zerschlug und Stücke, welche zum Theil durchscheinend und von einer schönen rothen Farbe waren, der Magnetnadel näherte, wurde sie sehr auffallend in Bewegung gesetzt und bey einer genauen Betrachtung erkannte ich kleine sehr deutlich ausgebildete Oktaëder von Magneteisenerz, welche mitten in vollkommen frischen Granat eingewachsen waren. Die Eigenschaft, magnetisch zu seyn, scheint daher bey manchen Granaten von diesem sonderbaren Vorkommen und einer innigen Einmengung des Magneteisenerzes herzurühren. In einem andern Krystalle fand ich mitten in frischer Masse deutliche Krystalle der Varietät von Amphibol eingewachsen, welche man sonst Calamit genannt hat.

Ich untersuchte daher die Stücke, welche ich zur Analyse bestimmte, sehr genau, und wählte von einem schönen Krystall nur solche, welche durchscheinend und von schöner rother Farbe waren. 143 Gr. wurden in der Rothglühhitze geglüht und verloren dabey 0, 13 an Gewicht. Hierauf wurden sie in einem kleinen tarirten Platintiegel geschmolzen. Dieser Tiegel wurde in einen andern Platintiegel und beyde in einen hessischen Tiegel eingeschlossen, welcher schon einigemal im Feuer gewesen, aussen verglast und ohne Sprünge war. Der Deckel wurde mit gutem Thon so aufgekittet, dass eine Desoxydation durch einströmendes Kohlengas nicht zu fürchten war. Das Schmelzen geschah vor einem guten Gebläse in Zeit von einer Viertelstunde. Der Gewichtsverlust war nur noch 0, 03 = 0, 02 pr. Ct.

Das Glas war vollkommen dicht, von schwarzer Farbe und ausgezeichnet muschligem Bruch und hatte ganz das Ansehen von Obsidian. An den Kanten war es durchscheinend von lichte bräun-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

licher Farbe. Die Oberfläche wirkte etwas auf die Magnetnadel, Stücke aus dem Innern aber waren ohne alle Wirkung.

Magnus *) hat kürzlich darauf aufmerksam gemacht, dass der Vesuvian nach dem Schmelzen ein merklich geringeres specifisches Gewicht habe, als im natürlichen krystallisirten Zustande. Beym Vesuvian von Egg war das Gewicht vor dem Schmelzen = 3,45, nach dem Schmelzen = 2,957, bey einer Varietät aus Siberien zeigte sich ein ähnlicher Unterschied, bey einem grönländischen rothbraunen Granat war das Gewicht vor dem Schmelzen 3,9, nach dem Schmelzen aber 3,05. Er betrachtet als die Ursache dieses auffallenden Unterschieds den durch das Schmelzen bedingten Uebergang von dem krystallisirten Zustand in den nicht krystallisirten, und diese Ansicht wird dadurch bestätigt, dass Mineralien, welche aus dem Schmelzflusse wieder ohne wesentliche Formänderung krystallisiren wie z. B. Realgar, Flussspath etc., keine Veränderung des specifischen Gewichts erleiden. Ich habe die nämliche Ansicht schon vor mehreren Jahren **) in einer andern Beziehung aufgestellt. Ich erklärte nämlich das Gelatiniren der Granaten nach dem Schmelzen dadurch, „dass durch das Schmelzen die Attractionskraft der verschiedenen Salze der Mischung und ihrer Bestandtheile zu einander mit der Aufhebung des krystallinischen Zustandes zugleich aufgehoben werde.“ Dass einem solchen nicht krystallinischen, gleichsam opalartigen Formationszustande auch ein geringeres specifisches Gewicht entspreche, ist leicht erklärbar.

Der von mir geschmolzene Granat wog vor dem Schmelzen 4,04, nach dem Schmelzen aber nur 3,12, eine Differenz, welche

---

*) Poggendorffs Annalen B. XX. St. 3. p. 477.

**) Kastners Archiv. B. V. pag. 165.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

hren Grund nicht wohl in einer chemischen Veränderung haben kann, da das absolute Gewicht sich nicht merklich verändert hatte.

25 Gran des Pulvers von ausgewählten, auf die Magnetnadel nicht wirkenden Stücken wurden im Kolben mit etwas Kalkspath gemengt mit Salzsäure behandelt. Die Auflösung fand bis auf Ausscheidung einiger Flocken von Kieselerde leicht und vollkommen statt. Die freye Säure wurde, um einen Verlust möglichst zu vermeiden, grösstentheils mit verdünnter Kalilauge gesättigt und dann mit kohlensauerm Kalk präcipitirt. Der Präcipitat, welcher etwas röthlich gefärbt war, wurde mit heissem ausgekochtem Wasser ausgewaschen, ohne filtrirt zu werden. Hierauf wurde er mit Salzsäure behandelt und die Kieselerde auf die gewöhnliche Weise abgeschieden. Die Auflösung wurde mit Aetzammonium versetzt und die Thonerde des Präcipitats vom Eisenoxyd mit Kalilauge geschieden, dieses wieder in Salzsäure aufgelöst und mit Aetzammonium präcipitirt. Es wog nach dem Glühen 1,5 Gr.

Die Auflösung, welche das Eisenoxydul enthielt, wurde auch auf einen Mangangehalt untersucht. Es ergab sich ein Gehalt von 0,2 Manganoxydul.

Obwohl ich schon früher einen ähnlichen Granat aus dem Zillerthal analysirt hatte, so hielt ich es doch für nothwendig, dieselbe geschmolzene Masse, deren Gehalt an Eisenoxyd bestimmt wurde, genau zu analysiren, da Granaten von verschiedenen Fundorten, wie es deren im Zillerthale mehrere giebt, häufig in der Zusammensetzung von einander abweichen.

Es wurden daher 25 Gran zersetzt und die Mischungstheile auf die gewöhnliche Weise geschieden. Als ich die Gallerte der salzsauern Auflösung einige Zeit mit Salpetersäure in Berührung liess, bekam sie eine schwärzlichbraune Farbe, was von der Zersetzung der Salpetersäure herrührte und als ein Zeichen gilt, dass der grösste Theil des Eisens als Oxydul aufgelöst war.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	9,78
Thonerde	5,27
Eisenoxyd	9,10
Kalkerde	1,44
Manganoxydul	0,20
	25,79

Nach der nöthigen Reduction des Eisenoxyds erhält man:

			für	100		Sauerstoffgehalt	
Kieselerde	9,78	„	39,12	„	20,322		
Thonerde	5,27	„	21,08	„	9,844	11,683	
Eisenoxyd	1,50	„	6,00	„	1,839		
Eisenoxydul	6,82	„	27,28	„	6,211	8,004	
Manganoxydul	0,20	„	0,80	„	0,175		
Kalkerde	1,44	„	5,76	„	1,618		
	25,01		100,04				

Diese Analyse passt nicht auf die oben angeführte Granatformel angenommen, dass diese allgemein gültig sey. Sie giebt die Formel

$$\left.\begin{matrix} f \\ C \end{matrix}\right\} S + 1\tfrac{1}{2} \left.\begin{matrix} A \\ F \end{matrix}\right\} S$$

Da sie mit der grössten Sorgfalt angestellt worden war, so kann diese Abweichung nur ihren Grund in einer Einmengung von AS und FS haben. Ich analysirte desshalb noch eine andere Varietät des Thoneisengranats.

b. Granat (Almandin) aus Ungarn (?)

Diese Varietät findet sich in vollkommen ausgebildeten Trapezoëdern von einer schönen colombinrothen Farbe. Die Krystalle sind lose, sehr frisch und durchscheinend.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ohngeachtet sie vollkommen auskrystallisirt und nicht viel über erbsengross sind, so zeigten sie doch nicht den Grad der Reinheit, welcher zu erwarten war. Beym Zerschlagen fand sich in vielen ein Kern, welcher aus einer quarzigen mit schwarzen Glimmerschuppen gemengten Masse bestand.

Ich wählte die reinsten Stücke aus und behandelte sie wie die vorige Varietät.

20 Gran der geschmolzenen Masse gaben 1 Gr. Eisenoxyd.

Die Analyse von 23 Gr. gab

			für 100
Kieselerde	9,33	„	40,56
Thonerde	4,74	„	20,61
Eisenoxyd	9,53	„	41,43
Manganoxydul	0,34	„	1,47
	23,94	„	104,07

mit der nöthigen Reduction des Eisenoxyds also:

			Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	40,56	„	21,07	
Thonerde	20,61	„	9,62	11,15
Eisenoxyd	5,00	„	1,53	
Eisenoxydul	32,70	„	7,44	7,76
Manganoxydul	1,47	„	0,32	
	100,34			

Man sieht, dass diese Mischung der vorigen ziemlich nahe kommt, mit dem Unterschied, dass hier die fehlende Kalkerde durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Wenn auch durch diese Analyse eine Verschiedenheit des Almandins von den Granaten der Formel $\dot{R}^3 \ddot{\dot{S}}i + \overset{\cdots}{\dot{R}} \ddot{\dot{S}}i$ angedeutet

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

wird, so möchte ich doch den Unterschied eher für zufällig, als wesentlich halten. Hiezu bestimmt mich die Erfahrung, dass gerade die Thoneisengranaten sehr häufig fremdartige Mineralien einschliessen, und obwohl an den analysirten Stücken hievon nichts zu bemerken war, so konnten sie dennoch verunreinigt seyn. Eine wesentliche Veränderung des Oxydationszustandes des Eisens konnte zwar durch das Schmelzen nicht stattgefunden haben, es bedarf deren aber auch nicht, um der Formel eine etwas andere Gestalt zu geben. Ein colombinrother Granat, der zuletzt analysirten Varietät ganz ähnlich, von 48,33 Gr. verlor beym Rothglühen 0,04 an Gewicht. Nach dem Schmelzen hatte er wieder um 0,04 zugenommen, obwohl die Oberfläche magnetisch geworden war. Sonach kann im Innern der Masse eine höhere Oxydation des Eisens statt gefunden haben, welche in jedem Fall soviel betrug, als der Verlust des reducirten Eisenoxyduls der Oberfläche. Dass aber durch eine solche Oxydation nicht ein bedeutender Verlust an Wasser oder andern flüchtigen Substanzen gedeckt wurde, davon überzeugte ich mich durch die Gewichtsbestimmung nach dem Rothglühen.

Mit Bestimmtheit lässt sich hierüber nur entscheiden, wenn mehrere auf eine ähnliche Weise angestellte Analysen reiner Thoneisengranaten vorhanden seyn werden.

c. Granat (Melanit) von Frascati.

Diese ausgezeichnete Granatvarietät ist von Klaproth *) und Vauquelin **) analysirt, die Analysen geben

---

*) Beyträge Bd. 5. p. 170.

**) Journ. de physique. Vol. L. p. 94.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

	nach Klaproth:		nach Vauquelin:
Kieselerde	35,50	„	34,0
Thonerde	6,00	„	6,4
Eisenoxydul	24,25	„ Oxyd	24,0
Kalkerde	32,50	„	33,0
Manganoxydul	0,40	„	1,5
	98,65	„	98,9

Der bisher angenommenen Theorie nach muss in dieser Mischung das Eisen als Oxyd enthalten seyn, wenn der Melanit ein Granat seyn soll. Es war mir daher diese Varietät von besonderm Interesse und ich wählte einige schöne Krystalle von Frascati zur Untersuchung.

193 Gr. wurden in einem tarirten Platintiegel der Rothglühhitze ausgesetzt. Sie verloren 0,07 an Gewicht. Hierauf wurden sie mit der gehörigen Vorsicht geschmolzen. Der Gewichtsverlust war nun 0,3 Gr.

Die geschmolzene Masse bestand in einem schwärzlichgrünen theilweise porösen Glase, welches auf der Oberfläche und im Innern an manchen Stellen kleine Krystalle zeigte. Die grössern dieser Krystalle waren leicht als Oktaëder zu erkennen, deren Flächen sehr zart, theils in einer Richtung parallel mit einer Kante gestreift waren, theils eine gestrickte Oberfläche oder auch eine Zeichnung ähnlich Fig. 1. zeigten. Mehrere hatten eingesunkene Flächen, so dass sie gleichsam das Skelet eines Oktaëders darstellten, wie dieses häufig an Krystallen von Alaun, arsenichter Säure etc. vorkommt.

Einige Drusenräume waren bedeckt mit einer Menge kleiner Krystalle, an welchen vorzüglich eine hexagonale gestreifte Fläche zu erkennen war, ähnlich Fig. 2. Der Mittelpunkt dieser Fläche war zum Theil zu einer sehr stumpfen Ecke hervorgehoben, wo alsdann die gestreiften Dreyecke eine Art von hexagonaler Pyramide bildeten. Diese sonderbaren Krystalle scheinen aus einer Verbindung mehrerer

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Oktaëder entstanden zu seyn, welche nach einem bestimmten Gesetze statt findet. Wenn sich nämlich sechs auf einer Fläche ruhende Oktaëder so aneinander reihen, dass jedes derselben gegen das vorhergehende um 60° gedreht ist (s. Fig. 3), so schliesst sich das sechste Individuum genau wieder an das erste an. Durchdringen sich dabey diese Oktaëder, auf eine ähnliche Art, wie es bey Zwillingen häufig vorkommt, bis die parallelen Kanten zusammenstossen, so entsteht ein regelmässiges Hexagon, und die verschiedenen Individuen, welche es bilden, werden aus den besondern Streifungen erkannt. Dass das Centrum des Hexagons etwas hervorgehoben ist und also die Flächen der einzelnen Individuen nicht vollkommen in einer Ebene liegend erscheinen, hat wahrscheinlich seinen Grund nur in der drusigen Oberfläche der Individuen. Das Gesetz dieser Anordnung, dass ein Individuum gegen das andere um 60° gedreht ist, kommt bey Hemitropieen und Durchkreuzungszwillingen des thesseralen und rhomboëdrischen Systems häufig vor, doch haben im Uebrigen selten die Individuen die beschriebene Stellung gegen einander.

Wiewohl Oktaëder in der Krystallreihe des Granats möglich sind, so hat man sie in der Natur bis jetzt nicht beobachtet und es scheint diese Krystallisation des geschmolzenen Melanits auf eine veränderte Anordnung der Mischungstheile und auf die darauf sich gründende Empfänglichkeit für die Einwirkung von Säuren hinzudeuten.

Auffallend ist die Uebereinstimmung dieser Krystalle mit denen, welche Klaproth vom Vesuvian vom Vesuv erhalten hat. Er sagt: „Im Kohlentiegel dem stärkern Feuergrade des Porcellanofens ausgesetzt, schmilzt der Vesuvian zum dichten, klaren, stark glänzenden, fast farblosen Glase, mit einer etwas trüben und aus sehr kleinen, niedrigen, mit 4 dreyseitigen, höchst fein gestreiften Flächen zugespitzten Erhöhungen drusig gebildeten Rinde.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das feine Pulver des geschmolzenen Melanits hat eine gelblichgrüne Farbe. 25 Gr. davon wurden im Kolben aufgelöst und auf die gewöhnliche Art mit kohlensauerm Kalk gefällt. Da sich viel Eisenoxyd ausschied, so forschte ich nur nach der Quantität des enthaltenen Oxyduls. Ich erhielt aus der oxydirten, von dem Präcipitat mit kohlensauerm Kalk getrennten Auflösung, noch 0,35 Eisenoxyd, welche also 1,25 pr. Ct. Eisenoxydul entsprechen.

Da die vorhandenen Analysen des Melanits sehr gut übereinstimmen und nicht wohl ein Zweifel über die Identität der von mir untersuchten Krystalle mit den von Klaproth und Vauquelin analysirten statt finden kann, so hielt ich eine Wiederholung dieser Analysen für überflüssig. Nach der nöthigen Correction erhält man also für den Melanit nachstehende Zusammensetzung.

	An. von Klaproth:				An. von Vauquelin:			
			Sauerstoffgehalt.				Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	35,50	„	18,44	„	34,00	„	17,66	
Thonerde	6,00	„	2,80	„	6,40	„	2,98	9,91
Eisenoxyd	25,62	„	7,85	„	22,60	„	6,93	
Kalkerde	32,50	„	9,13	„	33,00	„	9,27	9,88
Eisenoxydul	1,25	„	0,28	„	1,25	„	0,28	
Manganoxydul	0,40	„	—	„	1,50	„	0,33	
	101,27				98,75			

Diese Mischung stimmt also mit der eines Granats von der Formel $\left.\begin{matrix}F\\A\end{matrix}\right\}Si + \left.\begin{matrix}C\\f\\mn\end{matrix}\right\}Si$ überein.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften - Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1832

Band/Volume: 1

Autor(en)/Author(s): Kobell Franz von

Artikel/Article: Ueber einige in der Natur vorkommende Verbindungen der Eisenoxyde. 137-170