Die Auffindung des Fluors in dem Vesuvian vom Vesuv.

Von

Paul Jannasch in Göttingen.

Eine längere Beschäftigung mit Vesuvian hat mich zur Auffindung und Ausbildung einer analytischen Methode geführt, welche der sie bietenden rationellen und technischen Vortheile wegen wohl jeder Zeit dem bisher üblichen Verfahren (Aufschliessung mit Soda, gesonderte Alkalibestimmung etc.) vorgezogen zu werden verdient. Sie basirt auf der schon lange bekannten Thatsache der Auflöslichkeit des vor dem Löthrohr geschmolzenen Minerals in verdünnter Salzsäure. Ihre Ausführung geschieht, wie im Folgenden des Näheren beschrieben ist. Man schmilzt 1—2 g des gepulverten Minerals* einfach im Platintiegel vermittelst der Gebläseflamme zusammen, was sehr leicht und in kürzester Zeit ($\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Minute) bei Anwendung einer 2—3 Zoll hohen, senkrecht von unten auf den Tiegel gerichteten Spitzflamme erfolgt. Nach dem Erkalten giebt man den Haupttheil der Schmelze in eine geräumige Platinschale, indem man das Herausfallen der Masse aus dem Tiegel durch vorsichtiges Drücken desselben und besonders vortheilhaft durch leichtes Beklopfen seines Bodens mit einem Platinspatel befördert. Die in der Platinschale befindliche Schmelze wird nun annähernd mit

* Das Pulver braucht hierzu nicht besonders fein zerrieben zu sein, auch kann die Glühverlustbestimmung der Schmelze vorangehen.

70—100 Cc. verdünnter Salzsäure (1 : 3) überschüttet und auf dem Wasserbade unter fleissigem Umrühren (mit einem Platinspatel) erwärmt, wobei die vollständige Lösung der grössten Stücke in 5—10 Minuten erfolgt. Die so erhaltene Lösung ist zunächst vollkommen klar, gelatinirt aber bald durch die Ausscheidung gallertförmiger Kieselsäure. Den noch kleine Antheile der Schmelze enthaltenden Platintiegel füllt man etwa zur Hälfte mit Salzsäure, erwärmt ihn ebenfalls einige Zeit auf dem Wasserbade und vereinigt diese Lösung mit der Hauptmenge.

Die Auflöslichkeit des geschmolzenen Vesuvians in Säuren ist bereits einmal von Gustav Magnus analytisch verwerthet worden. Magnus kannte aber damals noch nicht den verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunkt des Silikates; er schmolz daher dasselbe in einem gut ziehenden Schmelzofen „bei einer Hitze, bei welcher sich an einigen Stellen das Platin mit der geschmolzenen Masse vereinigt hatte.“ * Wohl nur einzig und allein dieser Umstand hat es verhindert, der eleganten Aufschliessungsmethode mit Salzsäure allgemeineren Eingang zu verschaffen; in der Literatur über Vesuvian-Analysen wenigstens finden sich nirgends Angaben, oder auch nur Andeutungen über eine Anwendung der Magnus'schen Methode, ebensowenig wie in unsern Lehrbüchern der analytischen Chemie. Die neuesten Analytiker des Vesuvians haben denselben mit Alkalicarbonat und zum Zweck der Alkali-Bestimmung mit Fl H und Schwefelsäure aufgeschlossen.** — In derselben bequemen und einfachen Weise, wie der Vesuvian, lässt sich auch der Granat analysiren. Allein nicht alle Granaten besitzen die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich nach dem Schmelzen leicht und vollständig in Salzsäure zu lösen. Soweit meine bislang bei einer grösseren Anzahl von Granaten angestellten Aufschliessungs-Versuche allgemeinere Schlüsse erlauben, gehört in die Löslichkeitsreihe wahrscheinlich die ganze Gattung der Kalk-Thonerde-Granaten, während die

---

* Pogg. Ann. Jahrg. 1831, Bd. 21, 55 und 20, 478. Als Schmelzgefäss benutzte Magnus zwei durch eine Magnesiaschicht von einander getrennte, in einen hessischen Tiegel gesetzte Platintiegel.

** Ludwig und Renard: Bulletin du Musée Royal d'histoire naturelle de Belgique. 1882. Tome I, und Korn: Zeitschrift f. Krystallogr. (Groth) VII, 4. Heft 374.

mangan- und eisen-haltigen Granaten eine vollkommene Ausnahme zu bilden scheinen. So fand ich mehrere reichlich eisen- und manganhaltige Granaten aus Tirol und Norwegen nach dem Schmelzen so gut wie unlöslich in Salzsäure * und das gleiche bei einem zusammen mit Turmalin vorkommenden Eisen und Mangan enthaltenden Granaten vom Hörlberg. ** Über das Verhalten anderer Granat-Arten in der bezüglichen Richtung stehen mir noch keine Erfahrungen zur Seite.

Entsprechend diesen Beobachtungen haben wir also zwei verschiedene Arten von Granaten, nach dem Schmelzen in Salzsäure lösliche und unlösliche, zu unterscheiden, eine Thatsache von Interesse und schon deshalb recht bemerkenswerth, weil sie auf eine, in der grossen und allgemein verbreiteten Familie der Granaten bestehende, ungemein charakteristische, aber ohne Weiteres theoretisch nicht erklärbare, chemische Verschiedenheit hindeutet.

Fluor-Bestimmung. Das Fluor habe ich nach der von H. Rose*** ausgearbeiteten Methode bestimmt. Da die Auffindung kleinerer Fluormengen nach diesem Verfahren nicht unwesentlich von der gewissenhaften Einhaltung einiger leicht zu übersehender Vorsichtsmassregeln abhängt, so gestatte ich mir hier eine gedrängte Beschreibung der von mir gewählten Ausführungsweise der Bestimmung. Zur Aufschliessung wurde das fein gepulverte Mineral genau mit der 6fachen Menge Dikaliumcarbonat innig gemischt und darauf nur vermittelst einer einfachen Gasbrennerflamme, aber nicht vor dem Gebläse geschmolzen †; es genügt ein 15—20 Minuten dauerndes Glühen, um einer vollständigen Zersetzung des Silikates sicher zu sein. Tritt

---

* In dem salzsauren Auszuge der Schmelze fand sich nur eine geringe Menge von Eisen mit Mangan, dagegen nicht die Spur Kieselsäure vor.

** Ich werde später Näheres über dieses interessante Zusammenvorkommen, welches mich schon seit einiger Zeit beschäftigt, zur Mittheilung bringen. Den Bemühungen unseres Göttinger Mineralienhändlers Kemna verdanke ich speciell die Besorgung eines schönen und reichhaltigen Materials.

*** Pogg. Ann. Jhrg. 1850, Bd. 79, 115, 116, 125 u. 126.

† Man bediene sich hierzu eines etwas grösseren Tiegels von c. 35—40 g Gewicht und lasse ihn nur bis zur Mitte in Rothgluth kommen.

bei der Übergiessung der Schmelzmasse mit Wasser durch vorhandenes Kaliummanganat Grünfärbung der Flüssigkeit* auf, so setzt man kurz vor dem Abfiltriren eine kleine Menge Methylalkohol zu, welcher eine sehr rasch erfolgende Entfärbung der Lösung bewirkt. Das alkalische Filtrat dampft man nach dem Zusatz eines reichlichen Überschusses an Ammoncarbonat fast bis zur Trockne ab, fügt noch einmal H_2O und wenig Ammoncarbonat hinzu und wiederholt die Concentration; man muss nun, nach der entsprechenden Verdünnung mit Wasser, die Flüssigkeit vor dem Abfiltriren mindestens 12 Stunden in der Kälte stehen lassen, um eine möglichst vollständige Fällung der Kieselsäure zu erreichen. Das Filtrat von der Kieselsäure wird zuerst mit Salzsäure schwach übersättigt und dann von Neuem durch Sodalösungzusatz stark alkalisch gemacht. Die Ausführung dieser Operation lässt sich sehr bequem übersehen, wenn man einen schmalen Streifen Lackmuspapier in die Platinschale wirft, welcher in der schwach sauer werdenden Flüssigkeit an die Oberfläche derselben steigt und weiter das Vorhandensein des nöthigen Sodaüberschusses durch Wiederuntersinken und Liegenbleiben auf dem Boden des Gefässes anzeigt. Erscheint nach dem Sodazusatz die Flüssigkeit milchig trübe, so erwärmt man sie kurze Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Trübung zu filtrirbaren Flöckchen zusammengeht. Das von der Kieselsäure befreite klare Filtrat wird mit einem grossen Überschuss von neutraler eisenfreier Chlorcalciumlösung versetzt und nach dem Umrühren bis zum Krystallinischwerden und Absetzen des Niederschlages mindestens 12 Stunden stehen gelassen; erst darnach filtrirt man, verascht das Filter nach Bunsen'scher Manier,** glüht schliesslich nur schwach, löst das erkaltete Calciumcarbonat in Essigsäure, dampft die Lösung zur Trockne und nimmt den Rückstand in Wasser, dem man ohne Gefahr wieder einige Tropfen Essigsäure zufügen darf, auf. Man vermeide es, das so dargestellte Calciumfluorid im Platintiegel zu heftig zu glühen. Das vorliegende Präparat habe ich stets durch gelindes Erwärmen mit

* Zum Auflösen, Eindampfen etc. dürfen nur Platinschalen genommen werden.

** Ann. der Chem. u. Pharm. 148, 269; Zeitschrift f. analyt. Chem. (Fresenius) 8, 174 u. 19, 138.

concentrirter Schwefelsäure auf seinen Fluorgehalt geprüft; auch wurde dasselbe in 3 Fällen zur Controle quantitativ in Calciumsulfat übergeführt und dieses gewogen (cf. die Zahlenangaben).

Glühverlustbestimmungen. Die Glühverlustbestimmungen sind nur durch einfaches Glühen des Mineralpulvers in einem c. 20 g schweren Platintiegel ausgeführt worden, nachdem ich durch eine Reihe von Versuchen die Erfahrung gewonnen, dass hierzu keineswegs so aussergewöhnlich hohe Temperaturgrade, wie sie Magnus annimmt*, erfordert werden; es spielt vielmehr die Zeitdauer bei diesem Glühprocess die Hauptrolle. Bei Anwendung von 0.4—0.6 g Mineral braucht man mindestens $1\frac{1}{2}$—2 Stunden, bei 0.8—1.00 g Substanz sogar bis zu 3 Stunden lebhaften Glühens zur Erreichung seines Zweckes. — Um das in meinem Vesuvian muthmasslich vorhandene sogenannte Constitutionswasser einmal zu sehen, habe ich das fein gepulverte Mineral in einem Kugelrohr aus böhmischem Glase anhaltend und kräftig erhitzt, dabei aber in dem vorgelegten Chlorcalciumrohr nie mehr als einen leichten Wasseranflug (durchschnittlich 0.5 %; — cf. die analyt. Resultate) beobachten können. Diese Thatsache bestätigte sich auch, als ich das von dem vorigen Experiment herrührende Material $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde in einer Kugelröhre aus Platin** der gleichen Glühhitze aussetzte; der Gewichtsverlust des Platinapparates betrug hierbei für 0,5301 g Substanz nur 0.0032 g, also 0.6 %. Gerade die letzten Versuche bestätigten recht klar, dass das, was fortgeht, nicht bloss Wasser sein kann, denn ein auf Stunden vertheiltes Entweichen, oder Entstehen von Wasser bei Hochglühhitze, ist sicherlich mehr als unwahrscheinlich. Die directen Wasserwägungsversuche, welche Magnus anstellte, sind der Complicirtheit seines Apparates und der Anwendung enormer Glühtemperaturen wegen, wenig beweisender Natur;*** das Erhitzen des Minerals behufs Wasser-

---

* Schmelzpunkt des Silbers und des Minerals selbst. — Vergl. Pogg. Annalen 1855. B. 96, 347.

** Von Heraeus in Hanau construirt. Auf die specielle Beschreibung und Anwendung des Apparates komme ich in einer späteren Arbeit über die Wasserbestimmung im Klinochlor von der Mussa-Alp zurück.

*** Ich erwähne hier, dass sich meine Bemerkungen nur auf den Vesuvian vom Vesuv beziehen, denn ich habe noch keine Gelegenheit nehmen

austreibung in einem Porzellanrohr* bis zum Weichwerden der Glasur und dem Anschmelzen des mit der Substanz gefüllten Platinschiffchens an das Porzellan, dürfte wohl jetzt kein Analytiker mehr überhaupt noch unter die brauchbaren Methoden rechnen. Ganz unbegreiflich ist endlich das von Magnus wahrgenommene, erst bei Hochgluth erfolgende Auftreten von Kohlenstoffdioxyd bei einem Mineral, in welchem nur zufällige Beimengungen von Calcium-, Eisen-, oder Mangancarbonat etwa denkbar wären. Sehr schön aber erklärt sich die von ihm erhaltene „starke Trübung" des dem Chlorcalciumrohr vorgelegten Barytwassers durch die Bildung von Kieselfluorbaryum aus bei dem Glühprocess entweichendem Siliciumfluorid. — Dass bei lebhaftem anhaltenden Glühen des von mir untersuchten Vesuvians in der That das Fluor ausgetrieben wird, habe ich durch folgende zwei Versuche unzweifelhaft dargethan. 0,7590 vollständig ausgeglühter, geschmolzener und wieder gepulverter Vesuvian lieferten, nach der weiter oben beschriebenen Rose'schen Methode sorgfältigst auf Fluor geprüft, nicht die geringste Spur von Calciumfluorid; das im Gange der Analyse erhaltene fragliche Endproduct wog 0,0030 g, entsprechend 0.0014 Fl, entwickelte aber mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt keine Fluorwasserstoffbläschen, oder den stechenden Geruch darnach; es erwies sich somit als Calciumsilikat; in gleicher Weise erhielt ich bei einer zweiten Fluorbestimmung von 0.9192 ausgeglühter Substanz nur 0,0020 g Rückstand, 0.0009 Fluor entsprechend, der mit demselben negativen Erfolge die Prüfung auf Fluorgehalt bestand.

Was den allgemeinen Gang der Analyse anlangt, so will ich hier nur ergänzend erwähnen, dass bei Analyse III (neues Verfahren) sämmtliche Bestimmungen mit ein und derselben abgewogenen Substanzmenge ausgeführt wurden, selbstverständlich mit Ausnahme der Fluor-, sowie der Eisenoxydulbestimmungen,** wozu ja besondere Mengen genommen werden müssen.

---

können, auch andere Vesuviane auf Fluorgehalt zu untersuchen, und behalte mir daher spätere Angaben darüber vor.

* In einem Windofen, dessen Hitze durch Anwendung eines starken Gebläses gesteigert wurde.

** Nach Pebal-Dölter: cf. Tschermak's mineral. u. petrogr. Mittheil. 1880. III, 97.

— Da die Hauptmenge des regelmässig in dem Vesuvian angetroffenen Mangans in dem mit Ammon gefällten Eisen-Aluminiumniederschlage enthalten ist, so löse ich den letzteren wieder in verdünnter Schwefelsäure auf und nehme nun die Trennung mit Natriumacetat vor; in Schwefelsäure löse ich deshalb auf, weil die aus einer solchen Lösung gefällten basischen Eisen-Aluminiumacetate sich ungleich rascher und besser filtriren und auswaschen, als die aus ursprünglich salzsaurer Flüssigkeit ausgeschiedenen. Die bei der Fällung von Aluminium und Eisen mit Ammoniumhydroxyd gelöst gebliebenen geringeren Mangan-Antheile habe ich erst nach Fällung des Kalkes und Fortjagung der Ammonsalze bei der darnach zurückbleibenden Magnesia berücksichtigt. Das in essigsaurer Lösung niedergeschlagene Calciumoxalat schliesst nur Spuren von Mangan ein, welche bei Behandlung des erhaltenen Ätzkalkes mit verdünnter Essigsäure in der Kälte zurückbleiben. — Lithium war in den dargestellten gemischten Alkalisulfaten stets vorhanden und bestimmt nachweisbar; die Lithiumlinie trat im Spectroscop neben denen des Kaliums und Natriums intensiv und bleibend auf. Ich habe mich wiederholt bemüht, das Lithium aus der geringen vorhandenen Alkalimenge durch das Äther-Alkohol-Extractionsverfahren abzuscheiden, musste aber jedesmal die Erfahrung machen, dass nur Spuren davon (mit Kali verunreinigt) in Lösung gingen, während andererseits das schliesslich gewonnene Natriumsulfat im Spectral-Apparat noch deutlich die Lithiumlinie zeigte.

Eine auffällige Thatsache hatte ich bei der Trennung von Eisen und Aluminium vermittelst der Natronschmelze zu beobachten Gelegenheit, indem das auf diesem Wege dargestellte Eisenoxyd mehrere Male 2—3 % Thonerde, welche erst durch eine zweite Schmelze in Lösung gebracht werden konnten, enthielt. Titansäure war in dem fraglichen Gemische nicht nachweisbar. Ob die Gegenwart geringer Mengen einer der selteneren Erden die glatte Löslichkeit in schmelzendem Natron beeinträchtigt, oder ob andere Ursachen hieran die Schuld tragen, muss einer späteren speciellen Untersuchung vorbehalten bleiben*.

* cf. hiermit die Bemerkung Rammelsberg's (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. Berlin 1873 XXV, 425) über die grossen Schwankungen des Thonerdegehaltes in einzelnen Vesuvianen. Ich behalte mir übrigens die Untersuchung der Vesuvian-Thonerde auf eine etwaige Gegenwart seltener Erden vor.

Übersichtliche Zusammenstellung der Resultate.

I. Analyse.

Aufschliessung mit Natriumcarbonat.

1.4666 angew. Mineralpulver gaben 0.5400 SiO_2; 0.2409 Al_2O_3; 0.0778 Fe_2O_3; 0.0105 Mn_3O_4 = 0.0097 MnO; 0.5313 CaO und 0.0886 $Mg_2P_2O_7$ = 0.0319 MgO.

FeO-Best. nach Pebal-Dölter. 0.4938 g erforderten bei der Titrirung 1.5 Cc. Kaliumpermanganatlösung von 0.00532 Eisengehalt pro Cc., entsprechend 0.01026 FeO und 0.01140 Fe_2O_3; berechnet für 1.4666 g angew. Subst. = 0.0338 Fe_2O_3; mithin 0.03042 FeO neben 0.0440 Fe_2O_3 vorhanden.

Glühverlust im Pt-Tiegel. 0.6926 g gaben 0.0196 g Verlust.

Alkali-Best. Aufschliessung mit FlH und H_2SO_4. — 1.6074 g lieferten 0.0052 Li_2SO_4 = 0.0014 Li_2O; eine Spur Kali u. 0.0158 Na_2SO_4 = 0.0068 Na_2O.

Fl-Best. 0.8276 g gaben = 0.0182 $CaFl_2$ = 0.0088 Fl.

II. Analyse.

Aufschliessung mit Natriumcarbonat.

0.6319 g gaben 0.2341 g SiO_2.

1.7253 angew. Mineralpulver gaben 0.2908 Al_2O_3; 0.0934 Fe_2O_3; 0.0085 Mn_3O_4 = 0.0079 MnO; 0.6090 CaO und 0.1366 $Mg_2P_2O_7$ = 0.0492 MgO.

FeO-Best. 0.5572 g brauchten beim Titriren 1.6 Cc. Ka-Permanganatlösung (1 Cc. = 0.00532 Fe), entsprechend 0.010944 FeO = 0.01216 Fe_2O_3; berechnet für 1.7253 angew. Subst. = 0.0377 Fe_2O_3; daher 0.03393 FeO neben 0.0557 Fe_2O_3 gefunden.

Glühverlust im Pt-Tiegel. 1.1168 g ergaben beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0.0112 g.

Alkali-Best. Aufschliessung mit FlH und H_2SO_4. — 0.9092 g lieferten = 0.0100 (lithion- und kalihaltiges) Na_2SO_4 = 0.0043 Na_2O.

Fl-Best. 0.8950 gaben 0.0210 $CaFl_2$ = 0.0102 Fl.

III. Analyse.

Aufschliessung durch HCl.

1.0368 g angew. Mineral (gröbliches Pulver) gaben 0.0273 g Glühverlust (im Pt-Tiegel); nach der Lösung der Schmelze in Salzsäure etc. = 0.3803 SiO_2; 0.1745 Al_2O_3; 0.0517 Fe_2O_3; 0.0068 Mn_3O_4 = 0.0063 MnO; 0.3681 CaO; 0.0821 $Mg_2P_2O_7$ = 0.0259 MgO und 0.0106 $Na_2(Li_2\text{-}Ka_2)SO_4$ = 0.0046 Na_2O.

FeO-Best. 0.4740 g erforderten 1.4 Cc. Kaliumpermanganatlösung (1 Cc. = 0.00532 Fe), entsprechend 0.009576 FeO und 0.01064 Fe_2O_3;

für 1.0368 g angew. Subst. berechnet = 0.0232 Fe_2O_3; folglich 0.0208 FeO neben 0.0285 Fe_2O_3 vorhanden.

Fl-Best. 0.6358 g gaben 0.0140 $CaFl_2$ = 0.0068 Fl.

Directe Wägung des Wassers (im Chlorcalciumrohr), erhalten durch Glühen des Mineralpulvers im Kugelrohr aus böhm. Glas.

0.5436 lieferten = 0.0023 H_2O = 0.42 %.

Gesondert ausgeführte Glühverlustbestimmungen (im Platintiegel — zum Schluss unter Schmelzung des Pulvers vor der Gebläseflamme).

1) 0.5364 g	ergaben	= 0.0150 g	Glühverlust	= 2.79 %	
2) 0.5553 g	„	= 0.0143 g	„	= 2.57 %	
3) 0.7508 g	„	= 0.0208 g	„	= 2.77 %	
4) 0.6850 g	„	= 0.0210 g	„	= 3.06 %	Grosse, sehr dunkel gefärbte Krystalle einer Stufe.
5) 0.5611 g	„	= 0.0176 g	„	= 3.13 %	
6) 0.4524 g	„	= 0.0144 g	„	= 3.18 %	
7) 0.8476 g	„	= 0.0260 g	„	= 3.06 %	
8) 0.5308 g*	„	= 0.0142 g	„	= 2.67 %	

Directe Wägung des beim Glühen des feinen Mineralpulvers in einer böhmischen Kugelröhre entweichenden Wassers (im Chlorcalciumrohr).

1) 0.5619 g	lieferten	= 0.0034 H_2O	= 0.60 %
2) 0.5760 g	„	= 0.0038 „	= 0.65 %
3) 0.6500 g	„	= 0.0036 „	= 0.55 %
4) 0.6504 g	„	= 0.0045 „	= 0.69 %
5) 0.5436 g	„	= 0.0023 „	= 0.42 %

Fluor-Bestimmungen.

1) 0.8276 g	gaben	= 0.0182 $CaFl_2$	= 0.0088 Fl	= 1.06 %	(gehört z. An. I.)
2) 0.8950 g	„	= 0.0210 „	= 0.0102 „	= 1.13 %	(geh. z. An. II.)
3) 1.1882 g	„	= 0.0324 „	= 0.0157 „	= 1.32 %	(Material v. einer neuen Stufe; mehr dunkel gefärbte Krystalle.)
4) 0.6358 g	„	= 0.0140 „	= 0.0068 „	= 1.06 %	(geh. z. An. III.)
5) 1.0174 g	„	= 0.0294 „	= 0.0143 „	= 1.40 %	Material von einer besonderen Stufe, mit grossen sehr dunkel gefärbten Krystallen.
6) 0.6156 g	„	= 0.0199 „	= 0.0096 „	= 1.55 %	
7) 0.6644 g	„	= 0.0204 „	= 0.0099 „	= 1.49 %	
8) 0.7910 g*	„	= 0.0203 „	= 0.0098 „	= 1.23 %	

Überführung von erhaltenem Calciumfluorid in Calciumsulfat und Wägung desselben zum Zweck der Controle.

1) 0.0140 $CaFl_2$	(Anal. 4.)	gaben = 0.0241 $CaSO_4$;	d. Theorie verl.	= 0.0244
2) 0.0199 „	(Anal. 6.)	„ = 0.0349 „	„ „ „	= 0.0347
3) 0.0203 „	(Fl-Best. 8)	„ = 0.0346 „	„ „ „	= 0.0353

* Mit Klein'scher Lösung behandeltes Material (cf. Schluss der Abh.).

Bestimmung des Spec. Gew.

1. 1.8875 g verdrängten im Pyknometer bei 16° C. = 0.5536 g H_2O, aus welchen Zahlen sich das Spec. Gew. zu **3.409** ergiebt.

2. 1.4626 g von kleinen besonders klaren Krystallen verdrängten im Pyknometer bei 15° = 0.4212 H_2O = **3.472** Spec. Gew.

3. 1.8271 g gröbliches Mineralpulver von ziemlich dunkel gefärbten Krystallen verdrängten bei 17° 0.5369 Wasser = **3.403** Spec. Gew.

4. Spec. Gew.-Bestimmung des mit Klein'scher Flüssigkeit behandelten Materials von 3 (cf. Schluss der Arbeit).

1.7444 g Subst. verdrängten bei 17° = 0.5058 H_2O = **3.448** Sp. G.

Analysenübersicht nach den Wägungsresultaten.

	I. Analyse. Aufschliessung mit Soda.	II. Analyse. Aufschliessung mit Soda.	III. Analyse. Auflösung in Salzsäure.
SiO_2 . . . =	36.81 %;	37.04 %;	36.68 %
Al_2O_3 . . . =	16.42 „	16.85 „	16.83 „
Fe_2O_3 . . . =	3.00 „	3.22 „	2.74 „
FeO . . . =	2.07 „	1.96 „	2.01 „
MnO . . . =	0.66 „	0.45 „	0.60 „
CaO . . . =	36.22 „	35.29 „	35.50 „
MgO . . . =	2.17 „	2.85 „	2.84 „
Glühverlust im Pt-Tiegel =	2.82 „	1.00 „	2.63 „
Li_2O . . . =	0.08 „	} Spur	} Spur
Ka_2O . . . =	Spur		
Na_2O . . . =	0.42 „	0.47 „	0.44 „
Fl . . . . =	1.06 „	1.13 „	1.06 „
	101.73 %	100.26 %	101.33 %

Aus vorstehender, übersichtlicher Zusammenstellung der gefundenen Procentverhältnisse ergiebt sich unter Berücksichtigung der Thatsache, dass der vorhandene Glühverlust aus Wasser und Siliciumfluorid besteht, die wahre Zusammensetzung des analysirten Vesuvians wie folgt:

	I.	II.	III.
SiO_2 . . . =	36.81 %	37.04 %	37.08 %
Al_2O_3 . . . =	16.42 „	16.85 „	16.83 „
Fe_2O_3 . . . =	3.00 „	3.22 „	2.74 „
FeO . . . =	2.07 „	1.96 „	2.01 „
MnO . . . =	0.66 „	0.45 „	0.60 „
CaO . . . =	36.22 „	35.29 „	35.50 „
MgO . . . =	2.17 „	2.85 „	2.84 „
H_2O . . . =	1.57 „	1.00 „	1.38 „
Fl . . . . =	1.06 „	1.13 „	1.06 „
Li_2O . . . =	0.08 „	} Spur	} Spur
Ka_2O . . . =	Spur		
Na_2O . . . =	0.42 „	0.47 „	0.44 „
	100.48 %	100.26 %	100.48 %

Bei Analyse III ist der durch das vorangegangene Glühen der Substanz erlittene Verlust an Silicium berechnet und wieder zuaddirt worden. Bei dem Glühverlust von Analyse II durfte nichts abgezogen werden, weil diese Bestimmung unter den gewöhnlichen Verhältnissen, wobei kein Fluor fortgeht, ausgeführt wurde. Analysen I und II beweisen, dass die Gegenwart kleiner Mengen Flusssäure in der salzsauren Lösung der Sodaschmelze beim Verdampfen keinen Verlust an Kieselsäure zu verursachen braucht.

Am Schluss der vorstehenden Abhandlung liegt mir noch ob, über einige Versuche zu berichten, welche ich auf besonderen Wunsch von Professor Klein unternahm, um auch von einem exacten mineralogischen Standpunkte aus den überzeugenden Beweis der Homogeneïtät des zur Analyse ausgesuchten Materials* zu liefern. Vor allen Dingen galt es hier, bestimmt jede Beimengung von Flussspath, des eventuellen Begleiters der Vesuvmineralien, als sicher ausgeschlossen hinzustellen. Zu diesem Zweck erhitzte ich wiederholt grössere Mengen feingepulverten Vesuvians (0,5—1,0 g) gelinde im Wasserbade und stärker über freier Flamme mit concentrirter Schwefelsäure und fand, dass sich hierbei nicht die geringste Spur von Siliciumfluorid bildete; eine Entwickelung dieses Gases trat aber reichlich auf, als ich 0,9 g Mineralpulver mit 0,02 g Calciumfluorid, der dem Fluorgehalt des Vesuvians durchschnittlich entsprechenden Quantität, vermischte und nun damit genau in der gleichen Weise verfuhr. Ein analoges Experiment mit Humit hielt ich für überflüssig, da entsprechende Verunreinigungen mit einem nur 2,5—5,0 % Fluor enthaltenden Silicat zu grosse Massen davon voraussetzen. — Den Hauptschwerpunkt aber der zu lösenden Aufgabe legte ich in den experimentellen Nachweis der Einheitlichkeit des spec. Gew. der analysirten Krystalle. Hierzu bediente ich mich der D. Klein'schen Flüssigkeit (Cadmium-Boro-Wolframat) von einem über 3,25 hinausliegenden spec. Gew., auf welcher Fluorit, ebenso

* Die von den betreffenden Stufen so gesteinsfrei wie nur möglich losgelösten Krystalle wurden nach dem Zerstossen in kleine Trümmer durch ein Zeit und Geduld in Anspruch nehmendes, gewissenhaftes Auslesen unter der Loupe von mechanischen Beimengungen, sowie von allen nicht normal durchscheinenden Antheilen vollkommen befreit.

wie Humit vom Vesuv und Chondrodit von Pargas schwammen. Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise. Etwa 2 g Material vom spec. Gew. 3,403 in passender Korngrösse wurden mit der Cadmium-Boro-Wolframatlösung in einem mit einer Glasplatte bedeckten, abgeschliffenen Glashahntrichter unter zeitweilig erfolgender leichter Bewegung der Flüssigkeit 3—6 Stunden stehen gelassen und darnach das in der Trichterröhre befindliche Material von den im oberen Trichterraum gebliebenen Antheilen getrennt.* Von einem derartig gereinigten Material, dessen spec. Gew. sich hierbei auf 3,448 erhöht hatte, führte ich nun mit aller erdenklichen Sorgfalt eine Fluorbestimmung aus; das Resultat derselben war**, wie nicht anders erwartet werden konnte, vollkommen identisch mit dem meiner früheren Bestimmungen. —

Die im hiesigen Mineralogischen Institut in Dünnschliffen untersuchten Krystalle von einer Stufe, von welcher die Hälfte des Materials zur Analyse gedient hatte, erwiesen sich als frei von Einschlüssen anderer Mineralien.

Ich glaube, meine Analysen im Verein mit den am Schluss mitgetheilten Versuchen dürften genügen zur wissenschaftlichen Begründung und Aufrechterhaltung der bei der chemischen Untersuchung des Vesuvians vom Vesuv erhaltenen Resultate.

Erst nachträglich lese ich, dass auch von Rammelsberg die Mehrzahl seiner Vesuvian-Analysen (Poggend. Ann. 94, 92; Jahrg. 1855) durch Auflösen von geschmolzenem Material oder ausgeglühtem Pulver in Salzsäure bewerkstelligt worden ist; allein nirgends finde ich in seiner Arbeit eine Angabe, dass er gröb-

* Die eigentlich nur an den Rändern des Trichters mechanisch haften gebliebene Menge betrug 0,0630 g; sie blieb beim längern Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure so gut wie vollständig intact; in der darauf verdünnten und abfiltrirten Flüssigkeit trat nach dem Versetzen derselben mit Ammoniak und Ammonoxalat erst nach längerem Stehen eine Trübung von Calciumoxalatspuren ein. Der durch das Erwärmen mit der Säure bei dem Krystallpulver hervorgerufene Verlust belief sich nur auf 0,0084 gr.

** Siehe Fluorbestimmung 8, Glühverlustbestimmung 8 und Überführung von Calciumfluorid in Calciumsulfat 3 im analytischen Zahlenangaben-Theil der Abhandlung.

liches Vesuvianpulver im einfachen Platintiegel vor der Gebläseflamme momentan zusammengeschmolzen, worauf ich bei meiner Methode das Hauptgewicht lege. Ich glaube, dass keiner der bisher in dieser Richtung eingeschlagenen Wege rascher zum Ziele führt, als der eingangs von mir beschriebene. — Auch dürfte schliesslich noch die Mittheilung Interesse erregen, dass der Vesuv-Vesuvian mit seinem Fluorgehalt keineswegs vereinzelt dasteht. Von drei anderen inzwischen auf Fluor untersuchten Vesuvian-Vorkommnissen lieferten zwei ein positives Resultat und zwar wie folgt:

I. Vesuvian von Egg bei Christiansand in Norwegen (grosse dunkelbräunliche Krystalle mit grünlichem Reflex).

1. 0.8368 Subst. gaben 0.0212 $CaFl_2$ = 0.0103 Fl = **1.23** %; das in Calciumsulfat übergeführte Calciumfluorid wog 0.0362, während der Theorie 0.0369 entsprechen.

2. 0.8672 g (neues Material) lieferten 0.0214 CaFl = 0.0104 Fl = **1.19** %.

Der Gesammtglühverlust der Krystalle betrug 3.14 %.

II. Vesuvian vom Wilui-Fluss in Sibrien (sogen. Wiluit).

1. 0.8157 g. geben 0.0040 $CaFl_2$ (als $CaSO_4$ gewogen = 0.0060, berechnet 0.0069 g) = 0.0019 Fl = **0.23** % Fl.

Das dargestellte Calciumfluorid entwickelte, mit conc. Schwefelsäure erwärmt, stechendriechende, glasätzende Fluorwasserstoffgasbläschen.

2. Glühverlust. 0.7418 verloren nach im Ganzen zweistündigem Glühen (zum Schluss vor der Gebläseflamme bis zur Gewichtsconstanz) 0.0076 g = 1.02 %.

III. In dem kürzlich von Ludwig und Renard untersuchten Vesuvian von der Testa Ciarva aus dem Ala-Thal habe ich kein Fluor auffinden können. Die Krystalle verloren aber schon bei mässiger Glühhitze ($2\frac{1}{2}$ Zoll hohe Gasflamme) in 20 Minuten 2.22 %, bei einem Gesammtglühverlust von 2.98 %.

17) Bolletino del R. Comitato geologico d'Italia. 8⁰. Roma. [Jb. 1883. II. -137-]

1883. 2 ser. Vol. IV. No. 5. 6. Maggio e Giugno. — Lotti: Appunti di osservazioni geologiche nel promontorio Argentario, nell' isola del Giglio e nell' isola di Gorgona. 109—128. — Niccoli: La frana di Mondaino 129—135. (Tav.) — Estratti e riviste, Notizie bibliografiche. 135—156.

1883. 2 ser. Vol. IV. No. 7. 8. Luglio e Agosto. — Baldacci: Alcune osservazioni sul terremoto avvenuto all' Isola d'Ischia il 28 Luglio 1873. 157—166. (Tav.) — Cortese: L'interruzione dell' Appennino al sud di Catanzaro. 166—178. (Carta e Tav.) — Estratti e Riviste, Notizie bibliografiche. 178—196.

Druckfehler.

Seite 22 Zeile 6 v. o. lies Han-ho statt Hun-Kiang.
„ 130 „ 4 „ u. muss es heissen statt 0.0259 MgO — 0.0295 MgO;
„ 132 „ 13 „ „ „ „ „ „ 37.08 % SiO_2 — 37.51 %:
„ 132 „ 6 „ „ „ „ „ „ 1.57 % H_2O — 1.38 %;
„ 132 „ 6 „ „ „ „ „ „ 1.38 % H_2O — 1.17 %;
„ 132 „ 1 „ „ „ „ „ „ 100.48 — 100.29 u. 100.70.
„ 133 „ 6 „ o. „ „ „ „ Analysen I u. II beweisen — Analyse II mag beweisen.
„ 133 „ 8 „ „ „ „ „ „ keinen Verlust — keinen entsprechenden Verlust.
„ -273- „ 13 von unten der Ref. lies Embryonalwindung statt Embryonalmündung.
„ -283- „ 19 von oben lies gelegen statt gebogen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1883

Band/Volume: 1883_2

Autor(en)/Author(s): Jannasch Paul Ehrhardt

Artikel/Article: Die Auffindung des Fluors in dem Vesuvian vom Vesuv 123-135