

*Mineral-chemische Untersuchungen.*

Von Franz Ullik,

Assistenten der Chemie an der technischen Hochschule zu Gratz.

**I. Über einige Cölestine und ihre Zersetzungsproducte.**

Das Mineralien cabinet des hiesigen landsch. Joanneum's besitzt, vielleicht als Unicum, ein Exemplar eines cölestinähnlichen Mineral, welches aus Tirol, und zwar vom Greiner im Zillerthal stammt, und durch sein ganz ungewöhnliches Vorkommen auffällt. Es findet sich eingewachsen im Talkschiefer, in welchem nebstbei noch Krystalle von Dolomit, und die bekannten ausgezeichneten Spargelsteine eingebettet liegen. Haidinger erwähnte zuerst jenes Mineral in den Berichten der Freunde von Naturwissenschaften in Wien 3. Bd. 1848, S. 104, wo er es als Cölestin anführt. Unter demselben Namen ist dessen Vorkommen angegeben in „Liebener und Vorhauser, Mineralien Tirols“ und in Zepharovich' mineralogischem Lexikon S. 117. Der Mangel jedweder, der Bestimmung als Cölestin zu Grunde liegenden Daten, so wie das ungewöhnliche Vorkommen veranlaßten Herrn Oberbergrath, Professor v. Zepharovich zu einer näheren Untersuchung des Mineral; er fand das specifische Gewicht desselben in zwei Bestimmungen zu 4.096 und 4.092 also zu hoch für Cölestin, und die Winkel der Spaltungsflächen zwischen jenen des Cölestins und des Schwerspathes stehend. Zu dem constatirte Herr Professor Dr. Gottlieb durch spectralanalytische Untersuchung einen hohen Barytgehalt, so daß durch diese Untersuchungen die Verschiedenheit dieses Minerals von Cölestin dargethan war. Eine Analyse desselben zur Ermittlung der näheren chemischen Verhältnisse erschien daher wünschenswerth. Nebst dem eben erwähnten Mineral befindet sich in derselben Sammlung noch eine Suite ebenfalls im Talk vom Greiner eingewachsener Massen, die zu erstem in der innigsten Beziehung stehen. Das äußere Asehen läßt dieselben deutlich als Zersetzungsproducte erkennen; es sind zer-

fressene, zellige Massen von theils weißer, theils schmutzig bräunlich-gelber Farbe, mit in den Richtungen der Spaltbarkeit des Cölestins liegenden Zellwänden. Letztere sind bei einigen Exemplaren papierdünn und die Zellen mehr oder weniger mit einer erdigen weißen Substanz erfüllt, bei einem Exemplar jedoch ziemlich dick und fest und die Zellräume hohl ohne bemerkbare Ausfüllung. Diejenigen mit den dünnen Zellwänden sind daher auch mürbe und leicht zerreiblich. Diese Massen weisen sich als Produkte der Zersetzung jenes oben angeführten angeblichen Cölestins dadurch aus, daß an einzelnen Stellen des letzteren der unmittelbare Übergang in erstere deutlich sichtbar ist.

Es schien nun die Ermittlung der chemischen Natur auch dieser Zersetzungsproducte von Interesse zu sein, hinsichtlich der daraus zu schöpfenden Erkenntniß des Vorganges, welcher bei der Zersetzung stattgefunden hat.

Das reine unzersetzte Mineral ist deutlich krystallinisch, zeigt, wie schon erwähnt, nahezu die Spaltbarkeit des Cölestins, ist durchscheinend und besitzt Glasglanz. Es besteht aus schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Strontian nebst ganz geringen Mengen unwesentlicher Beimengungen. Da die Trennung des Strontians vom Baryt bekanntlich zu den mißlichen Aufgaben der quantitativen chemischen Analyse gehört, so erachte ich es für nothwendig, einiges über die Methode, nach welcher jene Trennung ausgeführt wurde, anzugeben. Als die einzige, brauchbare Methode, welche zu befriedigenden Resultaten führt, erwies sich die von H. Rose, die sich auf das verschiedene Verhalten von schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Strontian zu einer Lösung von kohlensaurem Ammon gründet. Da durch Letztere das Barytsalz bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleibt, der schwefelsaure Strontian aber nach kurzer Einwirkung in kohlensaures Salz verwandelt wird, so läßt sich dann leicht mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure der Strontian vom unveränderten schwefelsauren Baryt trennen. Die Methode ist namentlich dann ziemlich zuverlässig, wenn sie in der Weise ausgeführt wird, daß man die Salze zunächst in lösliche Form bringt, die Lösung mit einem Ueberschuß von schwefelsaurer Ammonlösung, der man zweckmäßig etwas schwefelsaures Kali zugesetzt hat, und dann mit einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon versetzt. Das Ganze läßt man dann unter häufigem Umrühren 6 bis 8 Stunden

stehen. Ich habe mich von der Genauigkeit des Verfahrens wiederholt überzeugt durch Untersuchung der bei den verschiedenen Analysen erhaltenen getrennten Basen, die als schwefelsaure Salze gewogen und dann in Chlorverbindungen überführt wurden, vor dem Spectralapparate. Damit bei vorherrschender Menge des einen nicht etwa die Reaction einer geringen Menge des anderen verdeckt würde, behandelte ich die trockenen Chloride mit absolutem Alkohol. Beim Barytsalz wurde das in Alkohol Gelöste auf Strontian geprüft, während das Strontiansalz mit einer unzureichenden Menge Alkohols behandelt wurde, um einen kleinen Rückstand zu erhalten; dieser, in welchem sich also die Baryumverbindung concentrirt haben mußte, wurde dann auf Baryt untersucht. Unter den ziemlich häufig angestellten Versuchen kamen nur zwei Fälle vor, wo ich bei dem Barytsalz im Spectralapparate eine Strontianreaction erhielt, aber so schwach, daß nur eine äußerst geringe Menge Strontian darin enthalten sein konnte; in allen übrigen Fällen erwiesen sich die getrennten Salze als rein. Das unzersetzte Mineral wurde zur Analyse mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen. Strontian und Baryt wurden nach H. Rose's Methode getrennt, aus der salzsauren Lösung des Strontians, in der sich auch das Eisenoxyd, die Thonerde und Magnesia befanden, mittelst Schwefelsäure der Strontian gefällt. Im Filtrate wurden, nachdem Eisenoxyd und Thonerde zuvor vorsichtig mit Ammon abgeschieden waren, die noch gelösten geringen Mengen von schwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Kalk durch oxalsaures Ammon ausgefällt. Zur Bestimmung des Kalkes neben dem Strontian diente die indirecte Methode. Beide wurden als Oxyde gewogen, dann unmittelbar im Tiegel mit etwas Schwefelsäure übergossen, der Überschuß letzterer vorsichtig verjagt, geglüht und abermals gewogen. Bei so geringen Mengen läßt sich der kohlensaure Strontian leicht vor dem Gasgebläse in Strontian verwandeln. Die indirecte Methode ist zwar sonst sehr unzuverlässig, in diesem Falle aber ganz gut anwendbar, da für's erste die Oxyde als solche gewogen werden und dann bei der Überführung in schwefelsaure Salze keine Zwischenoperationen nöthig, also Fehlerquellen ausgeschlossen sind. Das zum Aufschließen verwendete kohlensaure Natron habe ich mir eigens zu diesem Zwecke im chemisch reinen Zustande dargestellt.

Es wurden gefunden:

Baryt . . . . .	32·115	Schwefels. Baryt . .	48·906
Strontian . . . . .	28·265	„ Strontian	50·091
Kalk . . . . .	0·264	„ Kalk . .	0·639
Schwefelsäure . . . .	38·979	Eisenoxyd u. Thonerde	0·157
Eisenoxyd u. Thonerde	0·157	Magnesia . . . . .	0·101
Magnesia . . . . .	0·101	Kieselsäure . . . . .	0·190
Kieselsäure . . . . .	0·190		<hr/>
	<hr/>		100·084
	100·071		

Eine zweite Analyse gab folgende Resultate:

Baryt . . . . .	31·178	Schwefels. Baryt . .	47·480
Strontian . . . . .	28·833	„ Strontian	51·097
Kalk . . . . .	0·226	„ Kalk . .	0·549
Schwefelsäure . . . .	39·198	Eisenoxyd u. Thonerde	0·220
Eisenoxyd u. Thonerde	0·220	Magnesia . . . . .	0·192
Magnesia . . . . .	0·192	Kieselsäure . . . . .	0·302
Kieselsäure . . . . .	0·302		<hr/>
	<hr/>		99·840
	100·149		

Das Mineral gab selbst bei andauerndem Glühen vor dem Gasgebläse bei mehreren Versuchen nicht den mindesten Gewichtsverlust.

Es ist bisher kein Mineral bekannt geworden, welches aus nahezu gleichen Mengen von schwefelsaurem Baryt und Strontian besteht, wie jenes im Talk von Greiner eingewachsene. Schwerspäthe mit geringem Strontiangehalt, und Cölestine mit geringem Barytgehalt sind wohl bekannt. Ein Cölestin jedoch, der eine namhaftere Menge von schwefelsaurem Baryt enthält, ist der von Nörten bei Hannover. Quenstedt sagt darüber in seinem „Handbuch der Mineralogie, 2. Auflage, 1863, S. 454“: „Bemerkenswerth ist der frische und verwitterte von Nörten bei Hannover, welcher den dortigen Jurakalk durchsetzt. Gruner (Gilbert's Ann. 1819, Bd. 60, S. 72) hat gezeigt, daß dieser neben 73 Pet. schwefelsauren Strontian, 26 Pet. schwefelsauren Baryt enthält; die meisten werden durch Verwitterung ganz mehlig, dann steigt umgekehrt der Barytgehalt auf 75 Pet.“ Es scheint dieser barythaltige Cölestin also eben so eine Zersetzung erlitten zu haben, wie das Mineral vom Greiner, worauf ich später

noch zurückkommen werde. In einem Schwerspath aus dem Binnenthal in der Schweiz fand Sartorius v. Waltershausen 9.07 Pct. schwefelsauren Strontian (Rammelsberg, Mineralchemie S. 259) und nannte ihn Barytocölestin. Denselben Namen gab Thomson einem Minerale von Kingstown in Canada, welches aber nach Hunt (Rammelsberg, Mineralchemie 260) nichts anderes als Cölestin ist. Den größten Anspruch auf den Namen Barytocölestin hätte nun jedenfalls das Mineral vom Greiner. Nebst dem Schwerspath aus dem Binnenthal sind noch einige andere bekannt, die einen beträchtlichen Strontiangehalt zeigen und deren Analysen Rammelsberg in seiner Mineralchemie S. 259 anführt; so der Schwerspath von Clausthal mit 6.75 Pct. schwefelsauren Strontian, der Calstroubaryt von Schoharie, New-York mit 7.1 Pct. und der Schwerspath aus den Braunkohlen von Görzig mit 15.12 Pct.

Das Vorkommen von Baryt in den Cölestinen scheint auch nicht gerade selten zu sein; ich werde später Analysen zweier von verschiedenen Fundorten stammender Cölestine mittheilen, in denen ich nicht unbedeutende Mengen von Baryt nachgewiesen und bestimmt habe.

Die Exemplare der bereits erwähnten Zersetzungsproducte des Minerals vom Greiner zeigen schon beim bloßen Anblick merkliche Verschiedenheiten, welche in ihnen die Repräsentanten verschiedener Stadien der Zersetzung vermuthen lassen. Es erschien deßhalb angezeigt mehrere der verschiedenen Stücke zu untersuchen, um aus dem Ergebniß der Analysen auf den Gang des Zersetzungsprocesses schließen zu können. Die Producte brausen alle mehr oder weniger mit Chlorwasserstoffsäure auf und enthalten Kohlensäure, die aber nicht an Baryt, sondern bloß an Strontian und Kalk gebunden ist. Ich habe vier derselben analysirt und bezeichne sie mit I., II., III., IV.

Die Analyse geschah in der Weise, daß die gewogene, zuvor bei 100 Grad getrocknete Substanz mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und dann der gelöste und ungelöste Theil für sich analysirt wurden. Zur Trennung von Baryt und Strontian diente wieder die Methode von H. Rose; bezüglich der Bestimmung des Kalkes gilt dasselbe, was ich oben bei der Analyse des reinen Minerals darüber angegeben habe. Der aus dem löslichen Theil gefällte schwefelsaure Strontian wurde durch kohlensaures Ammon vollständig in kohlensaures Salz umgewandelt, und ließ sich mittelst des Spectralapparats

tes kein Baryt darin wahrnehmen. Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde aus einer gewogenen Menge der bei 100° getrockneten Substanz mit verdünnter Salzsäure alles Lösliche ausgezogen, die Lösung zur Trockene gebracht, der Rückstand einige Zeit bei 200 Grade erhitzt, wieder gelöst, filtrirt, und das Chlor durch Fällung mit Silberlösung bestimmt. Aus der gefundenen Menge des Chlors wurde die Kohlensäure berechnet. Die Wasserbestimmung geschah in einer besonderen früher bei 100 getrockneten Portion durch Glühen und nachherige Behandlung mit kohlensaurem Ammon und schwaches Glühen.

I. gab folgende Resultate:

In Chlorwasser- stoffsäure löslich.	Theil.	Strontian . . . . .	0·871
		Kalk . . . . .	0·057
		Magnesia . . . . .	0·372
		Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·589
		Kohlensäure . . . . .	0·604
Kieselsäure . . . . .	0·204		
In Chlorwasser- stoffsäure unlös.	Theil.	Baryt . . . . .	61·936
		Strontian . . . . .	0·531
		Magnesia . . . . .	0·507
		Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·429
		Schwefelsäure . . . . .	33·001
		Kieselsäure . . . . .	0·380
		Wasser . . . . .	0·900
		100·381	
Schwefels.	Baryt . . . . .	94·320	
„	Strontian . . . . .	0·941	
Kohlensaur.	Strontian . . . . .	1·241	
„	Kalk . . . . .	0·102	
„	Magnesia . . . . .	0·361	
	Magnesia . . . . .	0·707	
	Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	1·018	
	Kieselsäure . . . . .	0·584	
	Wasser . . . . .	0·900	
		100·174	

Zwei Bestimmungen der Kohlensäure gaben 0·592 u. 0·626 Pct. Das Mittel daraus = 0·604. Das specifische Gewicht wurde als Mittel zweier Bestimmungen (4·387 und 4·388) zu 4·388 gefunden.

Dieses Zersetzungsproduct war jenes schmutzig braungelb gefärbte mit festen, dicken Zellwänden, und fast leeren Zellräumen. Die Färbung rührt jedenfalls vom Eisenoxyd her, welches auch darin in verhältnißmäßig viel größerer Menge enthalten ist, als in den anderen Zersetzungsproducten.

II. III. und IV. zeigen alle sehr dünne Zellwände und die Hohlräume ausgefüllt mit einer pulverigen, weißen Substanz. Die Zellwände bestehen bei allen vorwiegend aus schwefelsaurem Baryt, während die ausfüllende Substanz der Hauptmasse noch kohlenaurer Strontian ist.

II. gab folgende Resultate:

Kohlensäure als Mittel aus zwei Bestimmungen (1·706 und 1·94) 1·823 Pct.

In Chlorwasser- stoffsäure löslich.	Theil.	Strontian . . . . .	3·550
		Kalk . . . . .	0·461
		Magnesia . . . . .	0·028
		Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·115
		Kohlensäure . . . . .	1·823
		Kieselsäure . . . . .	0·202
In Chlorwasser- stoffsäure unlöslich.	Theil.	Baryt . . . . .	60·660
		Strontian . . . . .	0·238
		Magnesia . . . . .	0·369
		Eisnoxyd und Thonerde . . . . .	0·138
		Schwefelsäure . . . . .	32·211
		Kieselsäure . . . . .	0·219
		Wasser . . . . .	0·564
		<hr/>	100·578
Schwefels.	Baryt . . . . .	92·378	
"	Strontian . . . . .	0·421	
Kohlensaur.	Strontian . . . . .	5·057	
"	Kalk . . . . .	0·823	

Magnesia . . . . .	0·397
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·253
Kieselsäure . . . . .	0·421
Wasser . . . . .	0·564
	<hr/>
	100·314

Das spezifische Gewicht fand ich als Mittel zweier Bestimmungen (4·424 und 4·417) zu 4·422.

Bei III. erhielt ich folgende Resultate:

Spezifisches Gewicht als Mittel aus drei Versuchen (4·320, 4·322, 4·304) = 4·315.

Die Analyse ergab:

In Chlorwasser- stoffsäure löslich. Theil.	}	Strontian . . . . .	9·326
		Kalk . . . . .	0·033
		Magnesia . . . . .	0·037
		Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·033
		Kohlensäure . . . . .	4·107
		Kieselsäure . . . . .	0·070
In Chlorwasser- stoffsäure unlöslich. Theil.	}	Baryt . . . . .	55·877
		Strontian . . . . .	0·182
		Magnesia . . . . .	0·074
		Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·090
		Schwefelsäure . . . . .	29·757
		Kieselsäure . . . . .	0·103
		Wasser . . . . .	0·634
		<hr/>	100·323
Schwefels.	Baryt . . . . .	85·092	
„	Strontian . . . . .	0·321	
Kohlensaur.	Strontian . . . . .	13·287	
„	Kalk . . . . .	0·059	
Magnesia . . . . .	0·111		
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·123		
Kieselsäure . . . . .	0·173		
Wasser . . . . .	0·634		
		<hr/>	99·800



## IV. zeigte folgende Zusammensetzung:

In Chlorwasser- stoffsäure löslich.	Theil.	Strontian . . . . .	19·121
		Kalk . . . . .	0·349
		Magnesia . . . . .	0·191
		Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·163
		Kohlensäure . . . . .	8·421
In Chlorwasser- stoffsäure unlöslich.	Theil.	Kieselsäure . . . . .	0·122
		Baryt . . . . .	45·256
		Strontian . . . . .	0·639
		Magnesia . . . . .	0·321
		Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	0·325
		Schwefelsäure . . . . .	24·137
		Kieselsäure . . . . .	0·366
		Wasser . . . . .	0·460
			99·871
Schwefels.	Baryt . . . . .	68·917	
„	Strontian . . . . .	1·131	
Kohlensaur.	Strontian . . . . .	27·257	
„	Kalk . . . . .	0·623	
Magnesia . . . . .		0·512	
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .		0·488	
Kieselsäure . . . . .		0·488	
Wasser . . . . .		0·460	
		99·876	

Der Übersicht wegen und um eine leichtere Vergleichung der Zusammensetzung der Zersetzungsproducte untereinander und mit der des reinen Minerals möglich zu machen, habe ich die Mengen der Hauptbestandtheile, wie sie die Analysen ergeben haben, in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bestandtheile		Schwefels. Baryt	Schwefels. Strontian	Schwefels. Kalk	Kohlens. Strontian	Kohlens. Kalk
Unzersetztes Mineral	A.	48·906	50·091	0·639	—	—
	B.	47·480	51·097	0·549	—	—
Zersetzungs- producte	IV.	68·917	1·131	—	27·257	0·623
	III.	85·092	0·321	—	13·278	0·059
	II.	92·378	0·421	—	5·057	0·823
	I.	94·320	0·941	—	1·241	0·102

Aus dieser Tabelle erkennt man sehr leicht die Art und den Verlauf der Zersetzung des Barytoölestins vom Greiner. Der schwefelsaure Strontian ist in allen Zersetzungsproducten bis auf einen kleinen Rest, der schwefelsaure Kalk gänzlich verschwunden; dagegen treten kohlenaurer Strontian und kohlenaurer Kalk auf, und die Menge des kohlenauren Strontians nimmt von IV. bis I. bedeutend ab. Es blieb also der schwefelsaure Baryt unverändert, während der leichter angreifbare schwefelsaure Strontian und schwefelsaure Kalk in kohlenaurer Salze umgewandelt wurden; der kohlenaurer Strontian ist dann durch Einwirkung kohlenaurerhaltiger Wässer nach und nach fortgeführt worden. In I. ist somit die Veränderung am weitesten fortgeschritten, indem der kohlenaurer Strontian fast gänzlich entfernt worden, so daß fast nichts anderes als schwefelsaurer Baryt zurückblieb.

Es entsteht nun die Frage, wodurch die Umwandlung des schwefelsauren Strontians in kohlenaurer erfolgt ist. Bei dem bekannten Verhalten der schwefelsauren Salze von Baryt und Strontian zu den Lösungen der kohlenaurer Alkalien, welche bei gewöhnlicher Temperatur bloß auf den schwefelsauren Strontian wirken, liegt die Antwort sehr nahe, daß auch im vorliegenden Falle die Metamorphose des schwefelsauren Strontians durch kohlenaurer Alkalien enthaltende Wässer vollzogen wurde. Es ist nun gewiß anzunehmen, daß derlei Wässer in der Natur vorkommen; denn bei der vielfach beobachteten Zersetzung alkalihaltiger Silikate durch Einwirkung von in Wasser gelöster Kohlenaurer können leicht kohlenaurer Alkalien von dem die Gesteine durchsickernden Wasser aufgenommen werden. Jedenfalls haben aber solche Wässer bei weitem nicht die Bedeutung im Haushalte der Natur, wie sie jenen, welche kohlenaurer Kalk gelöst enthalten, zuzuschreiben ist, da letztere Wässer bei der allgemeinen Verbreitung des kohlenaurer Kalkes so zu sagen überall sich finden. Diese Betrachtung ließ mich den Gedanken fassen, daß vielleicht der durch Vermittlung von Kohlenaurer in Wasser gelöste kohlenaurer Kalk dieselbe Wirkung auf schwefelsauren Strontian äußern könne, wie die kohlenaurer Alkalien. Da hierüber keine Beobachtungen vorliegen, so leitete ich darauf bezügliche Versuche ein, welche zu dem Resultate führten, daß wirklich der in Lösung befindliche kohlenaurer Kalk den schwefelsauren Strontian in kohlenaurer Salz umzuwandeln vermag. Dadurch wird es nun wahrscheinlich gemacht, daß die Zer-

setzung des Barytocölestins vom Greiner die Einwirkung von kohlensauren Kalk enthaltendem Wasser zur Ursache hat. Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den Umstand, daß, wie aus obenstehender Tabelle ersichtlich, in zwei Fällen, nämlich in den Zersetzungsprodukten II. und IV., mehr kohlensaurer Kalk gefunden wurde, als der Menge des in dem reinen Mineral enthaltenen schwefelsauren Kalkes entspricht. Das Nähere über die Versuche, durch welche ich die Thatsache der Einwirkung des kohlensauren Kalkes auf schwefelsauren Strontian constatirt habe, werde ich weiter unten in einem eigenen Abschnitte mittheilen.

Ich habe früher erwähnt, daß das Vorkommen von Baryt in den Cölestinen nicht so selten zu sein scheint. Außer dem barytreichen Cölestin von Nörten bei Hannover sind solche von mehreren Fundorten bekannt, in denen eine geringe Menge Baryt enthalten ist, die aber in keinem Falle 2 Pct. erreicht (Rammelsberg, Min. Chem. 260). Im hiesigen Mineralien cabinet des landsch. Joanneums sind zwei Cölestine vorhanden, die ich analysirt, und darin ziemlich bedeutende Mengen von Baryt gefunden habe. Der eine ist von Frankstown in Pensilvanien der andere aus Siebenbürgen. Ich kann ein einfaches und sicheres Verfahren angeben, um in einem Cölestin selbst äußerst geringe Mengen Baryt nachzuweisen. Man schließt das Mineral mit kohlensaurem Natron auf, löst die erhaltenen kohlensauren Salze in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und läßt einen kleinen Theil der Lösung auf einem Uhrschälchen über Schwefelsäure verdampfen. Chlorstrontium und Chlorbarium krystallisiren dabei in den ihnen eigenthümlichen, von einander ganz verschiedenen Formen, und die langen dünnen Prismen des Chlorstrontiums differenziren sich so gut von den Blättchen des Chlorbariums, daß man letztere mit freiem Auge, oder bei äußerst geringen Mengen mit Hülfe der Loupe ganz deutlich erkennen kann. Man braucht dann nur noch ein solches, auch noch so winziges Blättchen, auf einen Platindraht aufzunehmen und in die Flamme eines Gasbrenners zu halten, um durch die charakteristische Färbung der Flamme sich mit der größten Sicherheit von der Gegenwart des Baryts zu überzeugen.

Vom Cölestin von Frankstown fand ich sonst nirgends eine Analyse, als die einzige in Rammelsberg's Min. Chem. S. 260 von Klaproth, welcher 58 Pct. Strontian und 42 Pct. Schwefelsäure angibt. Dieser Cölestin besitzt eine stänglige Structur. An dem Exem-

plar, von welchem ich die zur Analyse verwendeten Mengen nahm, sind deutlich mehrere Centra wahrzunehmen, von denen die Stengel radial auslaufen. In der Nähe des Centrums sind die Stengel sehr dünn und werden gegen die Peripherie ziemlich dick und breit, wo sie auch endlich in freie Enden ausgehen, welche deutliche Krystallflächen zeigen. Dort sind sie auch fest, halbdurchsichtig, glasglänzend, farblos, während sie um das Centrum matt, gelblichweiß und sehr leicht zerreiblich erscheinen. Diese Verschiedenheit veranlaßte mich einen Theil von der Peripherie und einen vom Centrum zu analysiren.

Der Theil von der Peripherie gab folgende Resultate:

Strontian . . . . .	49·557	Schwefels. Strontian	87·824
Baryt . . . . .	7·278	„ Baryt .	11·083
Schwefelsäure . . . .	42·212	Eisenoxyd u. Thonerde	0·123
Eisenoxyd u. Thonerde	0·123	Kieselsäure . . . . .	0·679
Kieselsäure . . . . .	0·679		<u>99·707</u>
	<u>99·849</u>		

Das specifische Gewicht fand ich zu 3·933.

Der leicht zerreibliche Theil vom Centrum zeigte folgende Zusammensetzung:

Strontian . . . . .	41·785	Schwefels. Strontian	74·031
Baryt . . . . .	16·255	„ Baryt .	24·752
Magnesia . . . . .	0·304	Magnesia . . . . .	0·304
Eisenoxyd u. Thonerde	0·282	Eisenoxyd u. Thonerde	0·282
Schwefelsäure . . . .	41·011	Kieselsäure . . . . .	0·565
Kieselsäure . . . . .	0·565		<u>99·935</u>
	<u>100·202</u>		

Als specifisches Gewicht dieses Theiles fand ich 4·019. Kohler-saure Salze waren keine vorhanden.

Die beiden Partien unterscheiden sich daher durch den Baryt-gehalt, welcher um das Centrum größer ist als an der Peripherie. Dieser Umstand und die Beschaffenheit des centralen Theiles führen zu dem Schlusse, daß dieser Cölestin gegen das Centrum hin, wo die Stängel sehr dünn, daher leichter angreifbar sind, eine Zersetzung erlitten hat durch Hinwegführung von schwefelsauren Strontian. Es ist dies eine ganz ähnliche Erscheinung wie die, welche Quenstedt bei dem Cölestin von Nörten bei Hannover anführt.

Für den Cölestin von Siebenbürgen, der breitstänglige Structur und gelblichweiße Farbe besitzt, und an welchem keine angegriffenen Stellen bemerkbar waren, fand ich nachstehende Zusammensetzung:

Strontian . . . . .	47·029	Schwefels. Strontian	83·344
Baryt . . . . .	10·452	„ Baryt . . . . .	15·916
Schwefelsäure . . . . .	41·800	Eisenoxyd u. Thonerde	0·257
Eisenoxyd u. Thonerde	0·257	Kieselsäure . . . . .	0·578
Kieselsäure . . . . .	0·578		
	<hr/>		<hr/>
	100·116		100·095

## II. Über die Einwirkung von gelöstem kohlen sauren Kalk auf schwefelsauren Strontian und über das Verhalten von schwefelsaurem Strontian zu Chlorcalcium bei Gegenwart von Weingeist.

Im vorigen Abschnitte habe ich auf Versuche hingedeutet, die ich zur Beantwortung der Frage anstellte, ob in kohlen saurem Wasser gelöster kohlen saurer Kalk den schwefelsauren Strontian in Carbonat umzuwandeln im Stande ist. Zu diesen Versuchen wendete ich ganz reinen durch Fällung mit Schwefelsäure erhaltenen, schwefelsauren Strontian an, welcher mit einer Lösung von kohlen saurem Kalk in kohlen säurehäftigem Wasser behandelt wurde. Diese Lösung stellte ich dar durch Einleiten von Kohlen säure in frisch bereitetes Kalkwasser bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages. Zur Bereitung des Kalkwassers diente theils ein aus einem Kalkstein gebrannter, sehr fetter Kalk, theils Ätzkalk, den ich mir selbst aus ganz chemisch rein dargestellten kohlen sauren Kalk bereitet hatte. Beide Kalke wurden vor ihrer Verwendung sorgfältig mittelst des Spectralapparates auf Strontian geprüft, und als frei davon erkannt. Der ersterwähnte gebrannte Kalk wurde noch einer zweiten Untersuchung unterworfen. Die in der Natur vorkommenden Kalksteine können geringe Mengen von kieselsaurem Alkali enthalten. Man hat nun die Beobachtung gemacht, daß wenn man den aus solchen Kalksteinen gebrannten Kalk mit Wasser übergießt, das Alkali frei wird und in Lösung geht. Leitet man in ein solehes Kalkwasser Kohlen säure, so muß sich kohlen saures Alkali bilden und die Benützung einer solchen Kalkearbonatlösung zu den erwähnten Versuchen könnte

eine Täuschung bewirken, indem eine Einwirkung auf schwefelsauren Strontian dem kohlen-sauren Kalk zugeschrieben würde, die vielleicht nur das kohlen-saure Alkali ausgeübt. Um dies zu vermeiden, wurde eine größere Menge des gebrannten Kalkes zunächst mit ziemlich viel Wasser wiederholt behandelt, die erhaltenen Flüssigkeiten beseitigt, und erst das rückständige Kalkhydrat zur Gewinnung des zu den Versuchen benützten Kalkwassers verwendet. Zuvor wurde dieses Kalkhydrat noch mit zwei Litres Wasser übergossen, die so erhaltene Lösung mit kohlen-saurem Ammon versetzt, filtrirt und das Filtrat in einer Platinschale bis auf ein Minimum eingedampft; wäre noch freies Alkali im Kalkwasser vorhanden gewesen, so müßte der Rest der Flüssigkeit kohlen-saures Alkali enthalten und daher eine alkalische Reaction gezeigt haben; es war aber nicht die geringste Spur einer solchen wahrzunehmen.

Ich stellte die Versuche auf zweierlei Art an. Es wurde einerseits der schwefelsaure Strontian in einer Flasche wiederholt mit der kohlen-sauren Lösung des Kalkearbonats übergossen, und jedesmal unter öfterem Umschütteln eine längere Zeit damit in Berührung gelassen, wobei das Gefäß nur lose bedeckt war. Andererseits wurde die Digestion in wohlverschlossener Flasche vorgenommen, so daß keine namhafte Menge Kohlensäure entweichen konnte, und die Carbonate zum größten Theil gelöst bleiben mußten. Im ersteren Falle wurde dann der schwefelsaure Strontian, dem die abgesetzten Carbonate (hauptsächlich kohlen-saurer Kalk) beigemischt waren, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, die Lösung abfiltrirt. Ich hatte nun zu berücksichtigen, daß der schwefelsaure Strontian in reinem, noch mehr in säurehaltigem Wasser merklich löslich ist. Um den gelösten schwefelsauren Strontian wegzuschaffen, dampfte ich die Lösung bis fast zur Trockene ein und versetzte sie dann mit Weingeist, in welchem sich die Chloride lösen und der schwefelsaure Strontian als Rückstand bleiben mußten. Nach dem Filtriren wurde die weingeistige Lösung abgedampft und der Rückstand vor dem Spectralapparate geprüft, wobei eine lebhafte Strontianreaction sich zeigte. Um sicher zu gehen, machte ich einen Gegenversuch, indem ich reinen schwefelsauren Strontian mit einer, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung von ganz reinem Chlorecalcium digerirte, abfiltrirte, die Flüssigkeit eindampfte und so wie früher verfuhr, nämlich mit Weingeist behandelte u. s. w. In diesem Falle hätte

in der weingeistigen Lösung kein Strontian enthalten sein sollen, was aber dennoch, wie die spectralanalytische Untersuchung nachwies, der Fall war. Dabei fiel mir auf, daß der durch Weingeist gefällte, vermeintliche schwefelsaure Strontian aus lauter feinen Nadeln bestand, also jene Form hatte, in welcher sich der Gyps gewöhnlich abscheidet, während der schwefelsaure Strontian, wie ich vielfach beobachtet habe, in solchen Fällen stets körnig oder pulverig abgeschieden wird. Die spectralanalytische Untersuchung des im Weingeist unlöslichen Niederschlages ergab auch, daß derselbe keine Spur Strontian enthielt, sondern reiner schwefelsaurer Kalk war. Es findet daher eine Umsetzung des schwefelsauren Strontians mit Chlorecalcium in schwefelsauren Kalk und Chlorstrontium statt. Bei mehreren Versuchen mit reiner neutraler Lösung von Chlorecalcium, die ich auf schwefelsauren Strontian wirken ließ, erhielt ich ganz dasselbe Resultat. Ich konnte somit auf diese Weise nicht ermitteln, ob bei meinen Versuchen ein Theil des Strontiumsulfates durch den kohlensauren Kalk in Carbonat verwandelt wurde, und es blieb mir, um zum Ziele zu gelangen, nichts anderes übrig, als folgenden Weg einzuschlagen: Die vom schwefelsauren Strontian abfiltrirte chlorwasserstoffsaurer Lösung wurde bis fast zur Trockene abgedampft, mit Weingeist behandelt und der ausgeschiedene schwefelsaure Kalk quantitativ bestimmt; in der weingeistigen Lösung wurde die Menge des Strontians ermittelt. War nun in der ursprünglichen Lösung bloß schwefelsaurer Strontian vorhanden, so mußte, wenn der in der weingeistigen Lösung bestimmte Strontian auf schwefelsauren berechnet wurde, der letztere mit jener Menge schwefelsauren Strontians übereinstimmen, die dem quantitativ ermittelten schwefelsauren Kalk äquivalent ist. Zeigte sich ein Überschuss an Strontian, so konnte dieser nur von der Umwandlung des ursprünglichen schwefelsauren Strontians in kohlensaures Salz herrühren. Ich erhielt nun bei allen Versuchen einen bedeutenden Überschuss an Strontian, wie die nachstehenden Daten beweisen. Die Bestimmung des Strontians neben dem Kalk in der weingeistigen Lösung geschah fast durchgehends auf indirectem Wege, und zwar in der bereits früher angegebenen Art der Ausführung, welche Fehlerquellen ziemlich ausschließt, wodurch jene sonst verpönte Methode ganz gut brauchbar wird. Zunächst wurden Strontian und Kalk als oxalsaure Salze gefällt und als Oxyde gewogen. Da ich hier mit beträchtlicheren Mengen zu thun

hatte, so führte ich, um die Oxyde rein aus den oxalsauren Salzen zu erhalten, letztere zuerst in salpetersaure Salze über; denn diese lassen sich leichter vollständig in Oxyde verwandeln als die kohlen-sauren Salze. Die oxalsauren Salze wurden zuerst durch schwaches Glühen in kohlen-saure verwandelt, diese im Tiegel in Salpetersäure gelöst, abgedampft, und durch höchst vorsichtiges und allmählig gesteigertes Erhitzen bis zum heftigen Glühen, die salpetersauren Salze zersetzt. Weiterhin blieb das Verfahren dasselbe, wie ich es beim Barytocölestin beschrieben.

Es wurden 4 Grm. schwefelsaurer Strontian wiederholt mit einer Portion von 150 Kub. C. der kohlen-sauren Kalkecarbonatlösung behandelt und diese jedesmal zwei Tage lang damit in Berührung gelassen.

- I. Nach 6maliger Behandlung erhielt ich 0·0091 Grammes durch Weingeist gefällten schwefelsauren Kalk, welche 0·0122 schwefelsauren Strontian entsprechen; aus der weingeistigen Lösung 0·1940 Kalk + Strontian, 0·4596 Sulphate, daher 0·2636 Schwefelsäure, woraus sich ergeben 0·0314 schwefelsaurer Strontian; davon jene 0·0122 abgezogen, bleiben 0·0192 als jene Menge schwefelsauren Strontians, welche in kohlen-sauren umgewandelt wurde; von der ganzen Menge beträgt dies 0·48 Pct.
- II. Nach 12maliger Behandlung: 0·0102 schwefelsauren Kalk, entsprechend 0·0138 schwefelsauren Strontian; 0·4291 Kalk + Strontian, 1·0239 Sulphate, 0·5948 Schwefelsäure; daher 0·0494 schwefelsauren Strontian  $0·0494 - 0·0138 = 0·0356$  umgewandelter schwefelsaurer Strontian = 0·89 Pct.
- III. Nach 16maliger Behandlung: 0·0106 schwefelsauren Kalk, entsprechend 0·0143 schwefelsauren Strontian; aus der weingeistigen Lösung 0·0718 schwefelsauren Strontian;  $0·0718 - 0·0143$  gibt  $0·0575 = 1·44$  Pct. umgewandelten schwefelsauren Strontian. Bei diesem Versuche geschah die Strontianbestimmung direct nach der Methode von H. Rose durch Fällung der Kalk und Strontian enthaltenden Lösung mit einem großen Überschuß einer Lösung von schwefelsaurem Ammon und längeres Kochen, wobei schwefelsaurer Strontian niederfällt, schwefelsaurer Kalk als Doppelsalz gelöst bleibt.



Bei den auf die zweite Art angestellten Versuchen, nämlich durch Digestion des schwefelsauren Strontians mit der Kalkecarbonatlösung in verschlossenem Gefäße, erhitzte ich die abgegossenen und filtrirten Flüssigkeiten zum Sieden, um die Carbonate zu fällen; diese wurden dann, um etwa mit niedergerissenen schwefelsauren Strontian, der früher in Lösung gegangen sein konnte, zu entfernen, mit viel Wasser gewaschen. Ich fand aber, daß, trotzdem ich so lange gewaschen hatte, bis das Waschwasser nicht die mindeste Reaction auf Schwefelsäure mehr gab, dennoch die Lösung der Carbonate in verdünnter Chlorwasserstoffsäure noch Schwefelsäure enthielt, und schlug daher denselben Weg ein, wie bei den vorerwähnten Versuchen. Es wurden angewendet 4 Grm. schwefelsaurer Strontian und diese wiederholt mit 160 Kub. C. der kohlensauren Carbonatlösung digerirt, welche jedesmal drei Tage lang unter häufigen Umschütteln damit in Berührung blieb.

I. Nach 4maliger Behandlung wurden erhalten: 0·008 Grm. schwefelsaurer Kalk, entsprechend 0·0108 schwefelsauren Strontian, 0·1470 Strontian + Kalk, 0·3432 Sulphate, 0·1962 Schwefelsäure; daraus ergibt sich 0·0372 schwefelsaurer Strontian;  $0·0372 - 0·0108 = 0·0264$  umgewandelter schwefelsaurer Strontian = 0·66 Pct. der ganzen Menge.

II. Nach 10maliger Behandlung: 0·0122 schwefelsaurer Kalk, entsprechend 0·0165 schwefelsauren Strontian; 0·468 Strontian + Kalk, 1·1068 Sulphate, 0·6388 Schwefelsäure somit 0·0808 schwefelsauren Strontian;  $0·0808 - 0·0165 = 0·0643 = 1·6$  Pct. umgewandelten schwefelsauren Strontian.

Zur Controle des analytischen Verfahrens stellte ich folgende Versuche an: Schwefelsaurer Strontian wurde mit einer Lösung von vollkommen reinem Chlorecalcium digerirt, abfiltrirt und die Flüssigkeit ganz so durch Abdampfen, Füllen mit Weingeist u. s. w. behandelt, wie bei den früheren Versuchen. Die Menge des gefällten schwefelsauren Kalks hatte dann dem aus der weingeistigen Lösung bestimmten schwefelsauren Strontian zu entsprechen, was auch der Fall war.

I. Ich erhielt 0·0276 schwefelsauren Kalk; diese entsprechen 0·0372 schwefelsauren Strontian; aus der weingeistigen Lösung 0·7806 Strontian + Kalk, 1·9016 Sulphate,

1·113 Schwefelsäure; daraus ergibt sich 0·0368 schwefelsaurer Strontian.

- II. Durch Fällung mit Weingeist erhalten 0·0164 schwefelsauren Kalk, entsprechend 0·0221 schwefelsauren Strontian; aus der weingeistigen Lösung 0·4636 Strontian + Kalk, 1·1177 Sulphate, 0·6541 Schwefelsäure; daher 0·0223 schwefelsauren Strontian.

### III. Untersuchung des Talkes vom Greiner im Zillerthale in Tirol.

Dieses Mineral bildet das Muttergestein für den von mir analysirten Barytocölestin und seine Zersetzungsproducte. Ich habe diesen grünen Talkschiefer hauptsächlich deßhalb untersucht, um den richtigen Wassergehalt zu ermitteln. In Rammelsberg's Min. Chem. S. 317, ist eine Analyse dieses Minerals von Kobell angeführt, welcher darin nur 2·3 Pet. Wasser fand; nebstdem noch einige Analysen desselben Minerals von andern Fundorten, welche Analysen alle einen viel niedrigeren Wassergehalt aufweisen, als sonst in der Mehrzahl der Talke vorhanden ist. Rammelsberg meint, daß der geringere Wassergehalt wahrscheinlich in der Analyse liege, was ich in Bezug auf den Talk vom Greiner wirklich nachzuweisen im Stande war. Ich fand, daß dieses Mineral einen Theil seines Wassers bei gelinder Hitze verliert, der größere Theil aber erst bei sehr hoher Temperatur sich austreiben läßt. Durch längeres Erhitzen im Platintiegel in der Flamme eines gewöhnlichen Gasbrenners erhielt ich auch nur einen Gewichtsverlust von 2·148 Pet., also nahezu dieselbe Menge Wasser, die Kobell fand. Beim Erhitzen vor dem Gasgebläse aber bis zu constantem Gewicht, ergab sich ein Gewichtsverlust von 4·879 Proc. Diese Wassermenge ist jene, die sich im Durchschnitt auch bei der Mehrzahl der Talke findet. Wie ich bereits bemerkt habe, scheint in dem von mir untersuchten Talke ein Theil des Wassers inniger gebunden zu sein, da er erst bei hoher Temperatur fortgeht. Es deutet dies folgender Versuch an: 1·0698 Grm. des Minerals wurden im Platintiegel zunächst bei dunkler Rothglühhitze geglüht. Nach anderthalbstündigem Glühen wog die Substanz 1·0353; bei weiterem durch 1½ Stunde fort-

gesetzten Glühen zeigte sich kein weiterer Gewichtsverlust; dasselbe war der Fall als ich zum drittenmale dieselbe Zeit hindurch bei der angegebenen Temperatur erhitzte; der erhaltene Gewichtsverlust entspricht 1·355 Pet. Wasser. Ich setzte nun das Glühen bei starker Hellrothglühhitze 6 Stunden lang fort, in der Weise, daß ich in Zeiträumen von  $1\frac{1}{2}$  zu  $1\frac{1}{2}$  Stunden das Glühen unterbrach und eine Wägung vornahm. Das Gewicht nahm stetig ab und war auch nach dem sechsständigen Erhitzen noch nicht constant; es beträgt 1·0203. Schließlich vor dem Gasgebläse geglüht, blieb das Gewicht bei 1·0188 unverändert. Der ganze Gewichtsverlust betrug also 4·767 Pet. Eine vollständige Analyse des Talkes lieferte folgendes Ergebnis:

Kieselsäure . . . . .	61·506
Magnesia . . . . .	30·275
Eisenoxydul . . . . .	1·382
Thonerde . . . . .	1·079
Strontian . . . . .	0·697
Kalk . . . . .	0·359
Wasser . . . . .	4·879
	<hr/>
	100·177

Das Vorhandensein von Strontian wurde durch den Spectralapparat nachgewiesen. Die zur Analyse verwendete Menge war zwar von einem Handstück genommen, welches durchaus Talk war und nichts Bemerkbares von den eingewachsenen Mineralien enthielt; möglicherweise konnten aber doch kleine nicht leicht sichtbare Partikelchen des strontianhaltigen Minerals darin enthalten sein, von denen dann der gefundene Strontian herkommen würde.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften  
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1868

Band/Volume: [57](#)

Autor(en)/Author(s): Ullik Franz

Artikel/Article: [Mineral-chemische Untersuchungen. 929-947](#)