



Elemente der Mineralogie

Naumann, Carl Friedrich

Leipzig, 1901

Dritter Abschnitt. Von den chemischen Eigenschaften der Mineralien.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84232](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84232)

Endlich zeigen mehre amorphe und pelitische Mineralien die Eigenthümlichkeit, an der feuchten Zunge mehr oder weniger fest zu haften oder zu adhäriren, was in der hygroskopischen Eigenschaft derselben begründet ist; so z. B. die den Namen Hydrophan tragende Varietät des Opals, viele Varietäten von Bol und Steinmark.

Dritter Abschnitt.

Von den chemischen Eigenschaften der Mineralien.

§ 140. **Wichtigkeit derselben.** Da die chemischen Eigenschaften sich lediglich auf die Substanz der Mineralien beziehen, und gänzlich unabhängig von der Form derselben sind, so kommt auch bei der Betrachtung dieser Eigenschaften der Unterschied des krystallisirten, aggregirten und amorphen Zustandes gar nicht in Rücksicht. Indessen pflegt bei krystallinischen Mineralien das eigentliche Wesen ihrer Substanz in den frei auskrystallisirten Varietäten am reinsten ausgeprägt zu sein, so dass man die Gesetzmässigkeit der chemischen Zusammensetzung eines solchen Minerals gewöhnlich sicherer aus seinen krystallisirten, als aus seinen aggregirten Varietäten erkennen wird.

Aber auch die krystallisirten Varietäten werden der chemischen Analyse nicht immer das vollkommen reine Bild ihrer Substanz gewähren, weil die mikroskopischen Untersuchungen gelehrt haben, dass die Individuen vieler Mineralarten mit Mikrolithen anderer Mineralien, oder mit kleinen Partikeln der umgebenden Gesteinsmasse oder anderen verunreinigenden Gebilden erfüllt sind. Wenn dergleichen Einschlüsse in grosser Menge vorhanden sind, dann müssen sie nothwendig das Resultat der Analyse der sie einschliessenden Krystalle mehr oder weniger alteriren.

Die Mineralogie hat es bei der Betrachtung der chemischen Natur der Mineralien besonders mit zwei Gegenständen zu thun, mit ihrer chemischen Constitution und mit ihren chemischen Reactionen. In der ersteren lernen wir das chemische Wesen der Mineralien, in den Reactionen aber die, in solchem Wesen begründeten chemischen Eigenschaften derselben kennen, welche zugleich sehr werthvolle Merkmale zur Bestimmung und Unterscheidung der Mineralien darbieten. Die chemische Constitution eines Minerals kann blos durch eine genaue quantitative Analyse erkannt werden, deren Ausführung dem Chemiker als solchem anheimfällt. Die chemischen Reactionen führen nur mehr oder weniger genau auf die Kenntniss der qualitativen Zusammensetzung.

Die Mineralogie muss die Resultate der chemischen Untersuchung der Mineralien benutzen, wenn sie die Physiographie ihres Objects vollständig geben will. Denn wenn irgend etwas zur Charakterisirung der Natur eines anorganischen Körpers gehört, so sind es seine chemische Zusammensetzung und seine wichtigeren chemischen Reactionen; die Mineralogie, als Naturgeschichte der Mineralien, hat eben eine Darstellung derselben nach allen ihren Eigenschaften zu liefern. Die gegentheilige Ansicht früherer Zeit beruhte entweder auf einer unrichtigen Vorstellung von der Aufgabe der Naturgeschichte, oder auf einer keineswegs naturgemässen Parallelisirung der Mineralien mit den lebenden Organismen. Auf der anderen Seite darf man aber nicht

vergessen, dass es die Mineralogie mit den Körpern, und nicht lediglich mit der Substanz derselben zu thun hat, dass also eine bloße chemische Kenntniss der Mineralien nicht das ist, was der Mineralogie genügen kann. Wer in dem Mineral nur eine Substanz anerkennt, der ist Demjenigen zu vergleichen, welcher in einer Marmorstatue nur kohlen-sauren Kalk sieht.

I. Abtheilung. Von der chemischen Constitution der Mineralien.

1. Elemente, ihre Zeichen und Atomgewichte.

§ 144. Man kennt gegenwärtig ca. 70 Elemente oder bisher unzerlegte Stoffe, welche sich, soweit sie genauer bekannt sind, nach gewissen Eigenschaften in folgende Abtheilungen bringen lassen:

- I. Nicht-metallische Elemente (sogenannte Metalloide); meist gasige oder feste Körper, welche letztere nur selten metalloiden Habitus besitzen, und schlechte Leiter der Elektrizität und Wärme sind;
 - 1) gewöhnlich gasig: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Helium, Argon, Chlor, Fluor;
 - 2) gewöhnlich flüssig: Brom;
 - 3) gewöhnlich fest: Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Bor, Selen, Jod, Silicium.
- II. Metallische Elemente; bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper (mit Ausnahme des Quecksilbers); in der Regel von metallischem Habitus und von grossem Leitungsvermögen für Elektrizität und Wärme.
 - A. Leichte Metalle; sie haben ein spezifisches Gewicht unter 5, und grosse Affinität zum Sauerstoff.
 - a) Alkalimetalle; Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium, Rubidium, Baryum, Strontium, Calcium.
 - b) Erdmetalle; Magnesium, Lanthan, Yttrium, Erbium, Scandium, Beryllium, Aluminium, Zirkonium.
 - B. Schwere Metalle; sie haben ein spezifisches Gewicht über 5, und lassen sich folgendermassen einteilen:
 - a) unedle, oder für sich nicht reducirbare Metalle:
 - α) spröde und schwer schmelzbar: Thorium, Titan, Tantal, Niobium, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Chrom, Uran, Mangan, Cerium, Didymium;
 - β) spröde und leicht schmelzbar oder verdampfbar: Arsen, Antimon, Tellur, Wismut, Thallium, Germanium;
 - γ) dehnbare unedle Metalle: Zink, Cadmium, Gallium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Indium, Ruthenium;
 - b) edle, oder für sich reducirbare Metalle: Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium.

Obgleich sich die Eintheilung der Elemente in nicht-metallische und metallische Elemente, und die der letzteren in leichte und schwere Metalle nicht ganz scharf und

consequent durchführen lässt; und obgleich sie, wie *Rammelsberg* sagt, für die Chemie unbrauchbar ist, weil der Begriff Metall ein rein physikalischer sei, so ist und bleibt sie doch für die Mineralogie, Metallurgie und die ganze berg- und hüttenmännische Praxis von der grössten Wichtigkeit.

Die Elemente pflegt man auch einfache Radicale zu nennen.

§ 142. **Atomgewichte und Zeichen der Elemente.** Wie alles in der Natur, so sind auch die mancherlei Verbindungen der Elemente mathematischen Gesetzen unterworfen, indem eine wahrhaft chemische Verbindung zweier Elemente keineswegs in unbestimmt schwankenden, sondern nur in bestimmt abgemessenen Gewichtsverhältnissen derselben erfolgt. Zwar können sich je zwei Elemente meistens in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden, aber jedenfalls findet das Gesetz statt, dass, wenn das Gewichtsverhältniss auf einer ihrer Verbindungsstufen $= m : n$ ist, für gleiches Gewicht m des einen Elements die den übrigen Verbindungsstufen entsprechenden Gewichtsgrössen des anderen Elements Multipla oder Submultipla von n nach rationalen und sehr einfachen Zahlen sind.

Diese empirisch ermittelte Gesetzmässigkeit ist eine nothwendige Folge der atomistischen Constitution der Materie. Alle physikalischen und chemischen Erscheinungen nöthigen zu der theoretischen Annahme, dass die verschiedenen einfachen und zusammengesetzten Körper zunächst aus sehr kleinen Theilen bestehen, welche sich nicht unmittelbar berühren, und Molecüle genannt werden. Ein Molecül ist also die kleinste physikalisch untheilbare Menge eines Körpers, welche überhaupt selbständig gedacht werden kann. Die absolute Grösse der Krystallmolecüle ist unbekannt, aber gewisse Schlussfolgerungen gestatten bei dimorphen Körpern wenigstens Vermuthungen über die relative Moleculargrösse derselben. Diese Molecüle betrachtet man aber wiederum zusammengesetzt aus den kleinsten Theilchen der Elemente, welche man Atome nennt, indem man unter dem Atom eines Elements die kleinste Menge desselben versteht, welche zur Bildung eines Molecüls beitragen kann. Das Molecül einer Verbindung kann daher durch chemische Mittel weiter gespalten werden.

Jedem Molecül und jedem Atom muss ein bestimmtes, unabänderliches Gewicht eigen sein. Verbindet sich ein Element mit einem anderen in mehr als einem Verhältniss, so muss in den Molecülen der verschiedenen Verbindungen die Anzahl der Atome jedes Elements in einem bestimmten, aber von einander verschiedenen Verhältniss stehen; das Gesamtgewicht der einzelnen Elemente aber muss in allen Fällen ein Multiplum der Gewichte der einzelnen Atome sein.

Indem man nun zunächst die im gas- oder dampfförmigen Zustand bekannten Körper berücksichtigt, und die theoretische Voraussetzung einführt, dass solche in diesem Zustand bei gleich grossem Volumen, gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Molecüle enthalten, so gelangt man auf die Folgerung, dass die bei demselben Druck und derselben Temperatur bestimmten specifischen Gewichte der gas- und dampfförmigen Körper auch die relativen Gewichte ihrer Molecüle oder ihre Moleculargewichte sind.

Bestimmt man ferner diese Moleculargewichte verschiedener gasförmiger Körper und zugleich die elementare Zusammensetzung derselben, d. h. die

Gewichtsmengen der in dem Molecül enthaltenen einzelnen Elemente, so gelangt man durch Vergleichung dieser letzteren Gewichtsmengen zur Kenntniss der Atomgewichte der Elemente. Unter dem Atomgewicht eines Elements versteht man nämlich die kleinste relative Gewichtsmenge desselben, welche zur Bildung des Molecüls einer es selbst enthaltenden Verbindung beitragen kann.

Auf diese Weise fand man z. B., dass einem Gewichtstheil Wasserstoff

für das Chlor	35,37	Gewichtstheile
für den Sauerstoff	15,88	"
für den Kohlenstoff	11,97	"
für den Stickstoff	14,01	"

als die relativen Atomgewichte dieser Elemente entsprechen.

Da nun aber sehr viele Elemente im gasförmigen Zustand oder auch in dergleichen Verbindungen gar nicht bekannt sind, und folglich direct nicht auf ihre Molecular- und Atomgewichte untersucht werden können, so sind deren Atomgewichte mittelbar, theils aus der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass sich isomorphe Elemente in ihren isomorphen Verbindungen im Verhältniss ihrer Atomgewichte vertreten, theils aus dem annähernd gesetzmässigen Verhältniss zwischen specifischer Wärme und Atomgewicht erschlossen worden.

Es ist in mancher Hinsicht gleichgültig, welches Elementes Atomgewicht zur Grundlage für den Werth der übrigen gewählt wird. Früher nahm man den Wasserstoff mit dem kleinsten Atomgewicht als 1 an, in neuerer Zeit ist es üblich geworden, von dem Sauerstoff mit der Zahl 16 auszugehen, wodurch das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1,01 wird. Um nun aber die Zusammensetzung eines aus zweien oder mehreren Elementen bestehenden Körpers kurz und bestimmt auszudrücken, dazu dient die stöchiometrische Bezeichnung der Elemente.

Jedes Element erhält nämlich ein Zeichen, welches entweder der Anfangsbuchstabe seines lateinischen Namens, oder derselbe, mit noch einem anderen verbundene Buchstabe ist; so wird z. B. O das Zeichen des Sauerstoffs oder Oxygens, H das Zeichen des Wasserstoffs oder Hydrogens, P das Zeichen des Phosphors, Pb das Zeichen des Bleies. — Diese Zeichen haben aber auch zugleich eine stöchiometrische Bedeutung, indem sie das einfache oder ein Mal gesetzte Atomgewicht des betreffenden Elements ausdrücken; es bedeutet also O ein Atom Sauerstoff, Pb ein Atom Blei u. s. w. In den Verbindungen wird durch Ziffern, welche dem Zeichen des Elements hinzugefügt werden, die Anzahl der Atome ausgedrückt, mit denen es sich an dem Molecül theiligt. So gibt die Formel des Wassers H_2O an, dass darin 2 Atome (2,02 Gewichtstheile) Wasserstoff mit 1 Atom (16 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu einem Molecül (18,02 Gewichtstheilen) Wasser verbunden sind.

Die Zeichen und Atomgewichte der Elemente sind nun folgende¹⁾:

Aluminium	Al	27,1	Baryum	Ba	137,4
Antimon	Sb (Stibium)	120	Beryllium	Be	9,1
Argon	Ar	39,9	Blei	Pb (Plumbum)	206,9
Arsen	As	75	Bor	B	11

¹⁾ Die Zahlen beruhen auf den 1899 gefassten Beschlüssen der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Brom	Br	79,96	Palladium	Pd	106
Cadmium	Cd	112	Phosphor	P	31
Cäsium	Cs	133	Platin	Pt	194,8
Calcium	Ca	40	Quecksilber	Hg (Hydrargyrum)	200,3
Cer	Ce	140	Rhodium	Rh	103
Chlor	Cl	35,45	Rubidium	Rb	85,4
Chrom	Cr	52,1	Ruthenium	Ru	101,7
Didym	Di	142	Samarium	Sa	150
Eisen	Fe (Ferrum)	56	Sauerstoff	O (Oxygenium)	16
Erbium	Er	166	Scandium	Sc	44,4
Fluor	F	19	Schwefel	S (Sulphur)	32,06
Gallium	G	70	Selen	Se	79,4
Germanium	Ge	72	Silber	Ag (Argentum)	107,93
Gold	Au (Aurum)	197,2	Silicium	Si	28,4
Helium	He	4	Stickstoff	N (Nitrogenium)	14,04
Indium	In	114	Strontium	Sr	87,6
Iridium	Ir	193	Tantal	Ta	183
Jod	J	126,85	Tellur	Te	127
Kalium	K	39,15	Thallium	Tl	204,1
Kobalt	Co	59	Thorium	Th	232
Kohlenstoff	C (Carbonium)	12	Titan	Ti	48,4
Kupfer	Cu (Cuprum)	63,6	Uran	U	239,5
Lanthan	La	138	Vanadin	V	51,2
Lithium	Li	7,03	Wasserstoff	H (Hydrogenium)	1,01
Magnesium	Mg	24,36	Wismut	Bi (Bismuthum)	208,5
Mangan	Mn	55	Wolfram	W	184
Molybdän	Mo	96	Yttrium	Y	89
Natrium	Na	23,05	Zink	Zn	65,4
Nickel	Ni	58,7	Zinn	Sn (Stannum)	118,5
Niobium	Nb	94	Zirkonium	Zr	90,6
Osmium	Os	194			

§ 443. **Valenz der Elemente.** Unter der Valenz oder chemischen Werthigkeit der Elemente versteht man das bestimmte Bindungsvermögen, welches die Atome jedes Elements anderen Atomen gegenüber zeigen; man nennt die Elemente ein-, zwei-, drei- und vierwerthig, je nachdem ein Atom derselben 1, 2, 3 oder 4 Atome des Wasserstoffs als des zum Maass genommenen Normal-elements zu binden oder zu ersetzen vermag. So verbindet sich ein Atom Cl mit 1 Atom H, ebenso auch ein Atom F oder Br mit 1 Atom H, und man bezeichnet diese Elemente daher als einwerthige.

Einwerthige Elemente sind H, K, Na, Li, Rb, Cs, J, Br, Cl, F, Ag. Dieselben verbinden oder ersetzen sich gegenseitig auch stets zu einem Atom.

4 Atom Sauerstoff bindet aber nicht 1, sondern 2 Atome Wasserstoff, ebenso 2 Atome K, überhaupt 2 Atome eines einwerthigen Elements; der chemische Werth des Sauerstoffatoms ist also doppelt so gross, wie der des Wasserstoffatoms, und man nennt daher den Sauerstoff und diejenigen Elemente, welche sich hierin ebenso verhalten, zweiwerthige. Solche sind: Ba, Ca, Sr, Mg, Mn, Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Te, Se, S. Die einzelnen Atome der Elemente dieser Reihe sind untereinander äquivalent, gleichwerthig: $O = 2Cl = 2H = Ca = 2Na$.

Die Werthigkeit eines Elements wird gewöhnlich aus seinen Verbindungen mit Chlor oder Wasserstoff ermittelt. B, Au, Ce, Y, N, P, As, Sb, Bi werden gewöhnlich

als dreiwertige Elemente bezeichnet, weil die wichtigen Verbindungen derselben (NH_3 , PH_3 , PCl_3 , AsCl_3 , BiCl_3 u. s. w.) einer solchen Werthigkeit entsprechen¹⁾; demgemäss ist $\text{Sb} = 3\text{H}$; $2\text{Sb} = 3\text{S}$. Vierwertige Elemente sind C, Si, Sn, Ti, Pt, weil sie in z. B. SiCl_4 , TiCl_4 , CH_4 vier Atome Cl oder H binden. Auch fünfwerthige Elemente hat man erkannt.

Es ist indessen zu bemerken, dass diese Verhältnisse nicht immer sofort klar erkannt werden können, weil 1) wahrscheinlich die Werthigkeit keine constante, den Elementen an und für sich zukommende Eigenschaft, sondern eine wechselnde Grösse ist²⁾, und 2) mehrere Atome desselben Elements sich miteinander zu einem Molecül verbinden können, welches bei einigen Elementen dieselbe Werthigkeit wie das Atom, bei anderen eine von dieser verschiedene besitzt.

Die Werthigkeit der Elemente pflegt man wohl auch durch römische Ziffern auszudrücken, welche man über das Zeichen derselben setzt, z. B. $\overset{\text{I}}{\text{Cl}}$, $\overset{\text{II}}{\text{O}}$, $\overset{\text{III}}{\text{Bi}}$, $\overset{\text{IV}}{\text{Si}}$. — Die gegenseitige Bindung der Atome stellt man durch Striche dar, von denen jeder eine Valenzeinheit bedeutet.

R ist das allgemeine Zeichen für ein Element. Nach dem Obigen vertreten sich, um in dem Molecül den chemischen Gleichgewichtszustand zu erhalten, in Verbindungen nur solche Gruppen, deren Product aus Atomzahl und Werthigkeit gleich ist, also $2\overset{\text{I}}{\text{R}} = \overset{\text{II}}{\text{R}}$, $4\overset{\text{I}}{\text{R}} = \overset{\text{IV}}{\text{R}} = 2\overset{\text{II}}{\text{R}}$ u. s. w.

Zwei Elemente von verschiedener Werthigkeit können sich aber auch in Verbindungen zu einer festeren Atomgruppe vereinigen, die dann als solche mit derjenigen Werthigkeit fungirt, welche jener Differenz entspricht; so ist die Gruppe $\overset{\text{II}}{\text{O}}\overset{\text{I}}{\text{H}}$ (Hydroxyl) einwerthig und kann z. B. Cl oder F ersetzen; ebenso die Gruppe $\overset{\text{V}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{H}}$ einwerthig, wie dieselbe in dem Chlorammonium $[\overset{\text{I}}{\text{NH}}]\text{Cl}$ dieselbe einwerthige Rolle spielt, wie Na allein im Chlornatrium NaCl. Andere Beispiele sind die ebenfalls einwerthigen $\overset{\text{II}}{\text{Mg}}\overset{\text{I}}{\text{F}}$ im Wagnerit, $\overset{\text{III}}{\text{Al}}\overset{\text{II}}{\text{O}}$ in vielen basischen Silicaten, die zweiwerthige $\overset{\text{III}}{\text{Al}}\overset{\text{I}}{\text{F}}$ im Amblygonit. Man nennt derartige Gruppen, in welchen die vorhandenen Verwandtschaftseinheiten nicht befriedigt sind, und welche also den Elementen gleich wirken, zusammengesetzte Radicale; sie sind im Folgenden mit einer eckigen Klammer umfasst.

Eisen, Mangan, Aluminium, Chrom treten vielfach in Verbindungen auf, in denen zwei ihrer Atome sechs Valenzen besitzen, z. B. Fe_2Cl_6 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Man hat diese zwei eng zusammengehörigen Atome wohl Doppelatome genannt, und kann ihr Vorhandensein durch eine Umschliessung mittels einer gerundeten Klammer (Al_2) , (Fe_2) ausdrücken. — Ausserdem tritt besonders das Eisen in anderen Verbindungen auf, in denen es zweiwerthig erscheint.

Vielfach werden die Verbindungen der Metalle von wechselnder Valenz gegenseitig durch eine charakteristische Silbe unterschieden: so heissen Verbindungen des einwerthigen Kupfers Cuproverbindungen, z. B. CuCl Cuprochlorid, die des zweiwerthigen

1) N, P, As, Sb, Bi gelten auch als fünfwerthig, wobei dann die Verbindungen NH_3 , PCl_3 als ungesättigt erscheinen. So wird unter Valenz mitunter das Maximum der Valenz verstanden.

2) So ist auch das Kupfer in der Verbindung CuCl einwerthig, in CuCl_2 zweiwerthig, das Eisen in FeCl_2 zweiwerthig, in FeCl_3 dreiwertig.

Cuprerverbindungen, z. B. CuCl_2 Cuprichlorid; ebenso Cu_2O (Kupferoxydul) Cuprooxyd, CuO (Kupferoxyd) Cuprioxyd. Das zweiwerthige Eisen liefert Ferroverbindungen, z. B. FeCl_2 Ferrochlorid, oder FeO , das höher dreiwerthige Ferriverbindungen, z. B. FeCl_3 Ferrichlorid, oder Fe_2O_3 .

2. Chemische Constitution der Mineralien.

§ 144. **Unorganische Verbindungen.** Unter der chemischen Constitution eines Minerals versteht man die gesetzmässige Zusammensetzung desselben aus bestimmten Elementen nach bestimmten Proportionen. Einige wenige Mineralien sind ihrer chemischen Constitution nach als einfache Körper, als bloße Elemente zu betrachten, wenn sie auch kleine Beimengungen anderer Substanzen enthalten; dahin gehören z. B. der Schwefel, der Diamant, der Graphit und mehrere gediegene Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer, Antimon, Arsen, Wismut, Quecksilber, Platin. Bei weitem die meisten Mineralien sind jedoch zusammengesetzte Körper oder chemische Verbindungen von Elementen. Schon aus der Definition von Mineral (§ 4) folgt, dass die eigentlichen Mineralien unorganische Verbindungen sein werden, während organische Verbindungen nur im Gebiet der Fossilien und als mancherlei Zersetzungsproducte derselben zu erwarten sind, wie z. B. in den Kohlen, Harzen und organisch-sauren Salzen.

Obgleich die Mineralien unorganische Verbindungen sind, so können sie doch oft kleine Quantitäten von Stoffen organischer Herkunft enthalten, welche in ihrer Masse ganz gleichmässig diffundirt sind. Wenn man dergleichen Mineralien im Glasrohr erhitzt, so verspürt man einen empyreumatischen Geruch, und erhält sogar bisweilen bituminöse Destillate, welche meist Ammoniak enthalten, das sich aus dem Stickstoff der organischen Substanz bildet. Etliche Mineralien verdanken ihre Farbe solchen Beimengungen organischer Stoffe (S. 264). Aus den Untersuchungen von *Delesse* geht hervor, dass gewisse Varietäten von Fluorit, Quarz, Opal, Chalcedon, Topas, Baryt, Calcit, Gyps u. a. Mineralien mehr oder weniger Stickstoff enthalten, welcher den von diesen Mineralien aufgenommenen organischen Substanzen angehört (*De l'Azote et des matières organiques dans l'écorce terrestre*, Paris 1861). Nach *H. Erdmann* beträgt der Stickstoffgehalt procentarisch im Yttrötitanit 0,018, im Orthit 0,014, im Columbit und Ytterspath ca. 0,006, im Fergusonit, Monazit, Aeschynit ca. 0,005. — Helium und Argon finden sich namentlich im Cleveit (aus welchem das erstere um 110° entwickelt wird), auch im Malakon; Helium noch im Fergusonit, Monazit, Samarskit (in diesen bis 1,5 cem per Gramm), Columbit, Tantalit, Polykras.

§ 145. **Säuren, Basen, Salze.** Für die vorliegenden Zwecke mag es, um zu einem allgemeinen Verständniss der Mineralzusammensetzung zu gelangen, genügen, folgende Sätze und Entwicklungen der Chemie hervorzuheben.

Man unterscheidet zwei Hauptarten von chemischen Verbindungen des Wasserstoffs: die Säuren (Hydrosäuren) und die Basen (Hydrobasen), von welchen die ersteren blaues Lackmuspapier röthen, die letzteren das rothe bläuen.

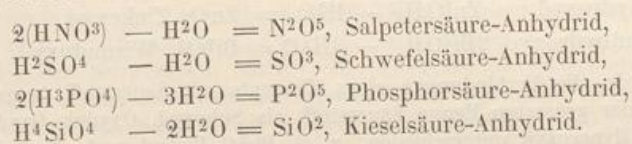
Eine Säure ist eine wasserstoffhaltige Verbindung, deren Wasserstoff leicht ganz oder theilweise durch Metalle ersetzt werden kann. Der mit diesem Wasserstoff verbundene Rest, den man Radical nennt, enthält ein elektronegatives Element, nämlich entweder ein Halogen (Cl, Br, J, F), oder Sauerstoff oder Schwefel. Ist R das Zeichen eines (elektronegativen) Elements, so ist die allgemeine Formel

für die so hervorgehenden drei Classen von Säuren, diejenigen mit einem Halogen allein, die Oxyssäuren und die Sulfosäuren:

Wasserstoffsäuren = HR , Oxyssäuren = H^mRO^n , Sulfosäuren = H^mRS^n .

Die Wasserstoffsäuren sind die Verbindungen von H mit Cl , Br , J und F ; selten sind die Sulfosäuren; Beispiele der sehr zahlreichen Oxyssäuren sind: HNO^3 Salpetersäure, H^2SO^4 Schwefelsäure, H^2CO^3 Kohlensäure, H^3PO^4 Phosphorsäure, H^4SiO^4 Kieselsäure. Die Säuren werden je nach der Anzahl ihrer ersetzbaren Wasserstoffatome ein-, zwei-, drei-, vierbasische (mono-, di-, tri-, tetrahydriche) genannt. Man stellt sich die Constitution der Oxyssäuren so vor, dass man in ihnen Verbindungen sieht, in welchen 1 oder 2 oder 3 Sauerstoffatome zur Hälfte durch ebensoviel Atome Wasserstoff, zur Hälfte durch eine Atomgruppe (Säureradical) gebunden sind, welche 1 oder 2 oder 3 Atomen eines einwerthigen Elements äquivalent ist.

Wenn aus einer Oxyssäure der Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser ausgeschieden wird, so entsteht ein Säure-Anhydrid¹⁾. Bei ein- und dreibasischen Säuren sind zu diesem Vorgang zwei Molecüle erforderlich; z. B.



Die Säure-Anhydride stellen demzufolge Sauerstoffverbindungen (Oxyde) von Elementen dar.

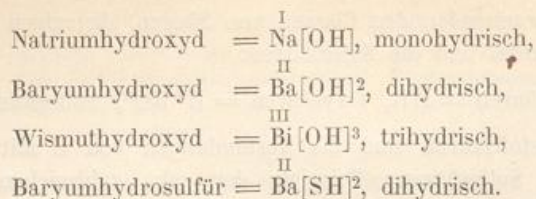
Ebenso gehen aus den Sulfosäuren durch Ausscheidung von Schwefelwasserstoff H^2S die Anhydride hervor, welche Schwefelverbindungen der Elemente sind; z. B. $2(H^2AsS^4) - 3H^2S = As^2S^5$.

Im Mineralreich sind sowohl Anhydride von Oxyssäuren bekannt, z. B. das der Kieselsäure (SiO^2) als Quarz, das der Titansäure (TiO^2) als Rutil, als auch Anhydride von Sulfosäuren, z. B. As^2S^3 (Auripigment), Sb^2S^3 (Antimonglanz).

Eine Basis, z. B. $Na[OH]$, ist eine einwerthiges Hydroxyl (OH)-haltige Verbindung, deren Hydroxylrest eines Austausches gegen Säureradicalen fähig ist; das daneben vorhandene Element ist ein Metall, also elektropositiv. Von diesen eigentlichen sauerstoffhaltigen (Oxy-) Basen unterscheidet man wohl die sog. Sulfobasen, welche aus einem Metall, Schwefel und Wasserstoff bestehen. Meist ist in den Basen die Anzahl der Wasserstoffatome gleich der Anzahl der Sauerstoffatome oder Schwefelatome. Bezeichnet R ein elektropositives Element, so ist die allgemeine Formel für die Glieder der beiden Classen: $R[OH]^n$ und $R[SH]^n$.

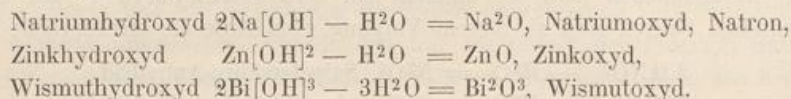
Betreffs der Constitution der Oxybasen (und Sulfobasen) gilt die Vorstellung, dass 1, 2 oder 3 Atome Sauerstoff (oder Schwefel) zur Hälfte durch ebensoviel Atome Wasserstoff, zur Hälfte durch ein denselben gleichwerthiges Metallatom gebunden sind; nach der Valenz desselben unterscheidet man ein-, zwei-, drei-, vierwerthige (-hydriche) u. s. w. Basen (Hydroxyde und Hydrosulfüre); z. B.:

1) Vormalis wurde dies als die eigentliche Säure bezeichnet.



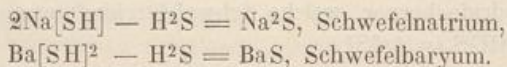
Hydroxyde kommen im Mineralreich in etlicher Anzahl vor, z. B. Brucit $\text{Mg}[\text{OH}]^2$, Hydrargillit $\text{Al}[\text{OH}]^3$, Sassolin $\text{B}[\text{OH}]^3$. Auch andere, welche man aus den vorstehenden als durch theilweisen Wasserverlust hervorgegangen sich vorstellen kann, z. B. Diaspor $\text{AlO}[\text{OH}]$, entstanden aus $\text{Al}[\text{OH}]^3$ durch Abspaltung von 4 Mol. H_2O ; ebenso Goethit $\text{FeO}[\text{OH}]$. — Wasserstoffhaltige Sulfobasen (Hydrosulfüre), welche den Hydroxyden entsprechen, kommen in der Natur nicht vor.

Wenn aus einer Oxybasis der Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser (H_2O) gänzlich ausgeschieden wird, so nennt man die restirende Verbindung ein Basisanhydrid¹⁾; sie ist das Oxyd eines Metalls, z. B.



Die Oxyde, die Verbindungen eines Elements mit Sauerstoff, werden, nach der geringeren oder grösseren Menge Sauerstoff, als Suboxyd, Oxydul, Oxyduloxyd, Oxyd, Super- oder Hyperoxyd unterschieden; z. B. Pb^2O Bleisuboxyd, MnO Manganoxydul, Mn^2O^3 Manganoxyd, MnO^2 Mangansuperoxyd, $\text{Fe}^3\text{O}^4 = \text{FeO} \cdot (\text{Fe}^2)\text{O}^3$ Eisenoxyduloxyd.

Analog geht so aus einer Sulfobasis durch Ausscheidung von H_2S als Anhydrid ein Schwefelmetall hervor, z. B.



Oxyde, und zwar sowohl der leichten als der schweren Metalle, spielen eine grosse Rolle im Mineralreich, z. B. Rothkupfererz Cu^2O , Periklas MgO , Bleioxyd PbO , Rothzinkerz ZnO , Korund Al^2O^3 , Eisenglanz Fe^2O^3 . — Auch basische Schwefelmetalle sind weit verbreitet, z. B. Bleiglanz PbS , Kupferglanz Cu^2S , Silberglanz Ag^2S , Zinnober HgS , Zinkblende ZnS , Rothnickelkies NiAs .

Ein Salz ist eine Verbindung, welche bei gegenseitiger Einwirkung einer Säure und Basis dadurch entsteht, dass an die Stelle des (ersetzbaren) Wasserstoffs in der Säure ein (elektropositives) Metall von derselben Werthigkeit tritt. Ebenso viel Wasserstoffatome wie in der Säure ersetzt werden, treten aus der Basis mit der entsprechenden Menge Sauerstoff als Wasser dabei aus.

Demzufolge verlangt 4 Mol. einer zweibasischen Säure entweder 4 Mol. einer zweierwerthigen Basis, oder 2 Mol. einer einwerthigen Basis; 4 Mol. einer vierbasischen Säure erfordert entweder 4 Mol. einer einwerthigen, oder 2 einer zweierwerthigen, oder 4 Mol. einer vierwerthigen Basis. So werden in der Schwefelsäure H_2SO^4 die 2 Atome Wasserstoff entweder durch 2 Atome des einwerthigen Kaliums, oder durch 4 Atom des zweierwerthigen Zinks ersetzt, und es bildet sich K^2SO^4 oder ZnSO^4 .

1) Die Basisanhydride oder Anhydroxyde sind das, was man früher Basis nannte.

Je nach den erwähnten drei Arten von Säuren bezeichnet man die daraus hervorgehenden Salze als Haloidsalze, Oxysalze (Sauerstoffsalze) und Sulfosalze.

Ein Haloidsalz ist das Salz einer Säure von einfachem Radical, z. B. NaCl , AgJ , CaF_2 (entstanden aus HCl , HJ , $2(\text{HF})$). Beispiele von Haloidsalzen (Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride) aus dem Mineralreich sind die häufigen Kochsalz und Flussspath, die seltenen Chlorsilber, Chlorquecksilber, Fluormagnesium.

Die Oxysalze stellen die zahlreichste Classe der Mineralverbindungen dar. Man bezeichnet sie nach dem Säureradical als Carbonate (z. B. CaCO_3 , FeCO_3), Sulfate (z. B. BaSO_4 , PbSO_4), Nitrate (z. B. KNO_3), Borate, Phosphate, Arsenate, Chromate, Tantalate, Molybdate (PbMoO_4), Silicate (z. B. Mg_2SiO_4). Die Anzahl der natürlich vorkommenden Silicate allein ist grösser, als die aller übrigen Oxysalze zusammengenommen.

Für mehre Oxysalze sind die betreffenden Säuren (Hydrosäuren) unbekannt; so kennen wir zwar die Schwefelsäure H_2SO_4 , aber nicht die Kohlensäure H_2CO_3 , sondern blos ihr Anhydrid (vgl. S. 287) CO_2 ; ebenfalls nicht die arsenige Säure H_3AsO_3 , sondern nur ihr Anhydrid As_2O_3 .

Früher ging man von der Ansicht aus, dass die Oxysalze binäre Verbindungen seien, zusammengesetzt aus zwei sauerstoffhaltigen Körpern: der Basis und der Säure; so fasste man den Kalkspath (CaCO_3) auf als bestehend aus der Basis CaO und der Säure CO_2 , den Schwerspath (BaSO_4) als bestehend aus BaO und SO_3 . Diejenigen Verbindungen, welche man jetzt als Säureanhydride betrachtet (CO_2 und SO_3), wurden für die eigentlichen Säuren, die jetzigen Basisanhydride (CaO und BaO) für die eigentlichen Basen gehalten. Für die Bezeichnung der Salze bildete man aus dem Namen der Säure ein Adjectivum, welches man dem Namen der Basis vorsetzte, sprach also von kohlen-saurem Kalk und von schwefel-saurem Baryt.

Die Sulfosalze (Schwefelsalze) gehen ebenso, wie die Oxysalze aus den Oxysäuren, aus den Sulfosäuren hervor. Die natürlich im Mineralreich vorkommenden bestehen aus Schwefel, aus Antimon (Arsen oder Wismut) und einem elektropositiven Metall (Silber, Kupfer, Blei, seltener Eisen oder einem anderen); z. B. Miargyrit, AgSbS_2 , dunkles Rothgültigerz Ag_3SbS_3 , Zinckenit PbSb_2S_4 , Dufrenoyzit $\text{Pb}^2\text{As}_2\text{S}_5$, Klaprothit $\text{Cu}^6\text{Bi}_4\text{S}_9$. Die entsprechenden Sulfosäuren (z. B. HSbS_2 , H^3SbS_3 , $\text{H}^6\text{Bi}_4\text{S}_9$) und Sulfobasen indessen, deren Vorhandensein diese Salze voraussetzen, sind unbekannt; wir kennen nur deren Anhydride, die einfachen Schwefelverbindungen oder Sulfide, z. B. As_2S_3 , Sb_2S_3 , Ag_2S , Cu_2S , PbS .

Diese Anhydride sind es, in welchen man auch hier früher die eigentlichen Sulfobasen und Sulfosäuren sah; die Sulfosalze erachtete man demzufolge gemäss der dualistischen Auffassung ebenfalls als aus einer elektropositiven sog. Sulfobasis und einer elektronegativen Sulfosäure gebildet; so z. B. wurde PbSb_2S_4 aufgefasst als zusammengesetzt aus $\text{PbS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$; ferner Ag_3SbS_3 als bestehend aus $3\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$; oder $\text{Pb}^2\text{As}_2\text{S}_5$ als $2\text{PbS} + \text{As}_2\text{S}_3$. In jeder dieser älteren Formeln ist das erste Glied die sog. Sulfobasis, das zweite die sog. Sulfosäure. Diese frühere Schreibweise ist indessen auch jetzt noch immer von praktischem Nutzen und sie mag nebenher beibehalten werden, sofern man sich nur erinnert, dass sie nicht theoretisch begründet ist.

Werden in einer Säure alle Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzt, so bildet sie mit diesen ein neutrales oder normales Salz; z. B. unter den Oxysalzen K_2SO_4 , gebildet vermittle Ersetzung des H^2 in H_2SO_4 durch K^2 ; ebenso CaCO_3 , oder KNO_3 . Ein solches Salz geht aus äquivalenten Mengen von Säure und Basis

hervor; es kann auch aufgefasst werden als eine Basis (normales Hydroxyd), in welcher die sämtlichen Hydroxyle durch Säureradiale vertreten sind.

Entspricht die Werthigkeit des Metalls nicht direct derjenigen der Wasserstoffatome in der Säure, so müssen von der letzteren mehrere Molecüle zur Ableitung des neutralen Salzes in Anspruch genommen werden; um z. B. aus der Phosphorsäure H^3PO^4 ein neutrales Salz des zweiwerthigen Calciums zu erhalten, sind 2 Mol. derselben erforderlich: $\text{H}^6[\text{PO}^4]^2$ liefern dann $\text{Ca}^3[\text{PO}^4]^2$; PbCl^2 ist ein neutrales Haloidsalz aus $2(\text{HCl})$. — Ein neutrales Sulfosalz ist z. B. Rothgültigerz Ag^3AsS^3 , abgeleitet aus H^3AsS^3 ; oder Boulangerit Pb^3SbS^6 , abgeleitet aus 2 Mol. der Sulfosäure H^3SbS^3 durch Ersatz von H^6 durch Pb^3 .

Ist aber in der Säure nur ein Theil des Wasserstoffs durch Metallatome ersetzt, so heisst die Verbindung ein saures Salz, welches also noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält. Empirisch ist dasselbe mithin neutrales Salz + 1 oder n Molecülen Säure. So ist z. B. saures Kaliumsulfat: $(\text{K}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{SO}^4) = \text{HKS}^4$, entstanden aus H^2SO^4 , in welchem nur 1 Atom H durch 1 Atom K ersetzt ist; die Phosphorsäure $\text{H}^3[\text{PO}^4]$ liefert das saure Calciumphosphat $\text{HCa}[\text{PO}^4]$; die Kohlensäure H^2CO^3 das saure Calciumcarbonat (Bicarbonat) $\text{H}^2\text{CaC}^2\text{O}^6$. Dioptas H^2CuSiO^4 ist das saure Kupfersalz der Kieselsäure H^4SiO^4 . Einbasische Säuren und einwerthige Basen können miteinander keine sauren, sondern nur neutrale Salze liefern. Die Lösungen der sauren Salze röthen gewöhnlich blaues Lackmuspapier.

Wird umgekehrt eine Basis mit einer Säure unvollständig gesättigt, oder wird zu dem neutralen Salz noch Basis hinzugefügt, so dass nicht nur alle Wasserstoffatome der Säure durch Metall ersetzt werden, sondern dies noch Hydroxylreste mit sich bringt, so entsteht ein basisches Salz; empirisch ist ein solches eine Verbindung eines neutralen Salzes mit 1 oder n Molecülen Basis.

Ein Beispiel eines basischen Haloidsalzes, in welchem das Hydroxyl einer Basis nur zum Theil durch einen Säurerest ersetzt ist, gibt der Laurionit $\text{Pb}[\text{OH}]\text{Cl}$, dadurch entstanden zu denken, dass in $\text{Pb}[\text{OH}]^2$ nur 1 $[\text{OH}]$ durch Cl vertreten wird (die Formel kann auch als Verbindung des neutralen Haloidsalzes mit Basis, $\text{PbCl}^2.\text{Pb}[\text{OH}]^2$ geschrieben werden).

Eine Gruppe von basischen Salzen kann auch von einer Säure abgeleitet werden, in welcher der Wasserstoff nicht durch Metall, sondern durch basische Atomgruppen, wie die einwerthigen $[\text{Mg}.\text{OH}]$, $[\text{Zn}.\text{OH}]$, $[\text{AlO}]$, $[\text{Al}.\text{OH}^2]$, die zweiwerthigen $[\text{Pb}^2\text{O}]$, $[\text{Al}.\text{OH}]$ ersetzt ist.

Beispiele sind: Malachit (darstellbar durch $\text{CuCO}^3.\text{Cu}[\text{OH}]^2$ oder auch $[\text{Cu}.\text{OH}]^2\text{CO}^3$, indem in H^2CO^3 die 2 Wasserstoff durch 2 des einwerthigen $[\text{Cu}.\text{OH}]$ ersetzt sind. — Adamin ($= \text{Zn}^3[\text{AsO}^4]^2.\text{Zn}[\text{OH}]^2$ oder $\text{Zn}[\text{Zn}.\text{OH}]\text{AsO}^4$, indem in H^3AsO^4 von den 3 Wasserstoff 2 durch 1 Zn, 1 durch das einwerthige $[\text{Zn}.\text{OH}]$ ersetzt werden. — Lanarkit ($= \text{PbSO}^4.\text{PbO}$ oder $[\text{Pb}^2\text{O}]\text{SO}^4$, abgeleitet von H^2SO^4 durch Ersatz von 2 H durch das zweiwerthige $[\text{Pb}^2\text{O}]$. — Andalusit (Al^2SiO^5) ist so in der Schreibweise $\text{Al}[\text{AlO}]\text{SiO}^4$ das basische Salz der Orthokieselsäure H^4SiO^4 .

Hierher gehören auch die wasserstofffreien basischen Haloidsalze (Oxychloride), z. B. Matlockit ($= \text{PbCl}^2.\text{PbO}$ oder $[\text{Pb}^2\text{O}]\text{Cl}^2$, abgeleitet von 2HCl durch Ersatz von 2 H durch das zweiwerthige $[\text{Pb}^2\text{O}]$).

Ein Beispiel eines basischen Sulfosalzes wäre der Jordanit, $\text{Pb}^4\text{As}^2\text{S}^7$, deutbar als $\text{Pb}^3\text{As}^2\text{S}^6.\text{PbS}$; das erste Glied ist neutrales Salz der Sulfosäure H^3AsS^3 .

Doppelsalze sind moleculare, nach festen Verhältnissen erfolgende Verbindungen von zwei oder mehreren verschiedenartigen Salzen, die keine freien Valenzen darbieten. Dieselben erscheinen, meist wasserhaltig, im Mineralreich als:

- 1) Verbindungen von zwei Sauerstoffsalzen, z. B. Glauberit $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot \text{CaSO}^4$; Syngenit $\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{CaSO}^4 + \text{H}_2\text{O}$; Kali-Alaun $\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{Al}^2\text{S}^3\text{O}^{12} + 24\text{H}_2\text{O}$; oder das dreifache Salz Polyhalit $\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{MgSO}^4 \cdot 2\text{CaSO}^4 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- 2) Verbindungen von einem Sauerstoffsalz und einem Haloidsalz, z. B. Kainit $\text{MgSO}^4 \cdot \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$.
- 3) Verbindungen von zwei Haloidsalzen, z. B. Kryolith $6\text{NaF} \cdot \text{Al}^2\text{F}^6$; Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}^2 + 6\text{H}_2\text{O}$.
- 4) Verbindungen von zwei Sulfosalzen, z. B. Bournonit.

In den Doppelsalzen pflegen die einzelnen nur durch schwache Anziehungen mit einander verbunden zu sein, z. B. beim Glauberit, welcher in Wasser zu Natriumsulfat und Gyps zerfällt. Für die wahren Doppelsalze ist es wahrscheinlich, dass die einzelnen darin enthaltenen Verbindungen für sich in einer Lösung bestanden, und dann erst im Augenblick der Krystallisation, mit oder ohne Wasseraufnahme, sich vereinigt haben. Da aber in den meisten Fällen hierfür der wirkliche Beweis noch fehlt, so werden dergleichen Substanzen vielfach mit demselben Recht auch als chemische Verbindungen betrachtet. Für den Alaun ist allerdings die Doppelsalznatur deshalb wahrscheinlich, weil zufolge *Thomsen* beim Zusammentreffen einer Lösung mit Gehalt von $\text{Al}^2[\text{SO}^4]^3$ und einer solchen mit K^2SO^4 keine merkliche Wärmeentwicklung erfolgt, wie dies bei jeder wirklichen chemischen Verbindung stattfindet. Uebereinstimmend verhält es sich beim Carnallit. — Uebrigens werden die Doppelsalze noch dadurch charakterisirt, dass sich die physikalischen Eigenschaften derselben (im Gegensatz zu den isomorphen Mischungen) aus denjenigen der betreffenden Componenten nicht ableiten lassen.

Die eigentlichen Doppelsalze müssen übrigens von den isomorphen Mischungen getrennt gehalten werden; dies sind Vereinigungen von Salzen, bei welchen die einzelnen Glieder untereinander isomorph sind und sich in beliebigen Verhältnissen gegenseitig vertreten können, z. B. Olivin $x\text{Mg}^2\text{SiO}^4 + y\text{Fe}^2\text{SiO}^4$; Wolframit $x\text{MnWO}^4 + y\text{FeWO}^4$.

Sehr selten sind im Mineralreich die Verbindungen von einem schwefel- und einem sauerstoffhaltigen Glied, z. B. Rothspießglanz oder Antimonblende $\text{Sb}^2\text{S}^2\text{O}$, welches eine Verbindung von 2 Mol. Schwefelantimon und 4 Mol. Antimonoxyd ($2\text{Sb}^2\text{S}^3 \cdot \text{Sb}^2\text{O}^3$) ist; oder der Voltzin $\text{Zn}^5\text{S}^4\text{O}$, eine Verbindung von 4 Mol. Schwefelzink und 1 Mol. Zinkoxyd ($4\text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$).

§ 446. **Bedeutung des Wassers in den Mineralien.** Sehr viele Mineralien liefern beim schwächeren oder stärkeren Erhitzen Wasser; der Grund davon ist nach den jetzigen Vorstellungen ein dreifacher, indem nämlich 1) das Mineral mechanisch zwischen seinen Partikeln Wasser eingeschlossen enthält (vgl. Flüssigkeitseinschlüsse § 69); 2) das Wasser als solches in Krystallen molecular eingelagert ist, und 3) das Wasser überhaupt nicht als solches ursprünglich in den Krystallen vorhanden ist, sondern erst in starker Hitze durch den Zusammentritt von atomistisch gebundenem Wasserstoff und Sauerstoff darin entsteht.

Solche Körper, welche den Wasserdampf aus der Luft anziehen, z. B. das Kochsalz mit einem Gehalt an Chlormagnesium, heissen hygroskopische. Dies

mechanisch aufgenommene Wasser nennt man auch Decrepitationswasser, weil in Folge seiner Ausdehnung beim Erwärmen die Krystalle decrepitiren.

Grösseres Interesse verdient das in den Krystallen vorhandene Krystallwasser, von welchem man gewöhnlich annimmt, dass es als H_2O vermöge der Wirksamkeit molecularer (d. h. Krystallisations-) Kräfte in verdichtetem Zustand gesetzmässig zwischen den Molecülen der Substanz gelagert ist; es gilt die Vorstellung, dass es nur durch schwache Anziehung angefügt, nicht aber durch Valenzen angekettet sei. Sehr viele Oxysalze (unter den Mineralien z. B. Glaubersalz, Soda, Tinkal, Alaun, Gyps, Haarsalz, Vitriole) nehmen nämlich bei ihrem Uebergang aus dem gelösten Zustand in den krystallinischen eine gewisse Menge Wasser auf, welches zum Bestehen ihrer Krystallgestalt unentbehrlich ist. Seine Menge beträgt ein oder mehre Molecüle, und hängt im Allgemeinen, wie namentlich künstliche Salze zeigen, oft von der Temperatur ab, bei welcher die Substanz krystallisirt.

† Mol. Krystallwasser wird auch mit aq. (aqua) bezeichnet. So ist Gyps $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ganz anders krystallisirend, als das wasserfreie Kalksulfat; Bittersalz $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$; Natrolith $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$. — Das Natriumsulfat (schwefelsaures Natron) schießt künstlich aus derselben Auflösung wasserfrei und als Hydrat mit verschiedenen Molecülen Krystallwasser an, je nachdem die Temperatur höher oder niedriger ist. — Aus einer gesättigten Lösung von Chlornatrium entstehen bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Kochsalzwürfel NaCl , bei Temperaturen unter 0°C . monokline Krystalle von der Zusammensetzung $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. — Verdampfen einer heissen Lösung des rhombischen Bittersalzes $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ liefert monokline Krystalle der Substanz $\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Das Krystallwasser wird aus den dasselbe enthaltenden Körpern meistens leicht getrennt, sei es durch bloßes Liegen an trockener Luft (z. B. Kupfervitriol, Eisenvitriol), oder durch mässiges Erhitzen. Die wasserfrei gewordenen Substanzen nehmen dasselbe aber gern unter geeigneten Umständen, bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft wieder auf.

Der Gyps nimmt zwar diejenigen Quantitäten Wasser, welche bei einer Erhitzung zwischen 100° und 200° ausgetrieben sind, beim Befeuchten wieder auf und regenerirt sich wieder zu Gyps. Ist aber durch stärkeres Erhitzen auch die letzte Wassermenge verloren gegangen, so hat er sich »todtgebrannt«, d. h. er nimmt nun beim Befeuchten überhaupt kein Wasser mehr auf, bleibt bloß Calciumsulfat.

Manche Salze, welche reich an Krystallwasser sind, besitzen für die einzelnen Molecüle desselben verschiedene Anziehung und lassen dasselbe so beim Erhitzen ruckweise oder in Pausen entweichen. Der Eisenvitriol $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ verliert beim ersten Erhitzen 3 Mol. Wasser, bei der ferneren Temperatursteigerung stockt die Wasserabgabe, dann entweichen 3 weitere Mol., und erst nach einer abermaligen Pause verschwindet beim stärksten Erhitzen das letzte Mol. Wasser. Dies Verhalten würde durch die Formel $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt. Diejenige für das Bittersalz mit ebenfalls 7 Mol. Wasser wäre darnach $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, die abermals abweichende für den Zinkvitriol $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ (zufolge Müller-Erxbach). Der Kupfervitriol verliert von seinen 5 Mol. Wasser bei 100° vier, das fünfte geht erst bei 200° weg.

Ganz anders verhält es sich nun mit demjenigen Wasser, welches zwar auch beim Erhitzen einer Substanz zum Vorschein kommt, aber nach aller Wahrscheinlichkeit nicht fertig gebildet als solches darin präexistirte, sondern ein Product des Erhitzens ist, indem es erst in Folge einer inneren Umsetzung entsteht,

welche in einer wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindung erfolgt. Man stellt sich vor, dass seine beiden Bestandtheile in unmittelbarer chemischer, d. h. atomistischer Verbindung mit den Atomen der Substanz vorhanden sind, welche H und O als Hydroxyl [OH] enthält. Im Allgemeinen wird dieses Wasser erst in der Glühhitze frei und von der desselben beraubten Substanz nicht wieder direct aufgenommen; es heisst auch Hydratwasser, Constitutionswasser, basisches oder chemisch gebundenes Wasser.

Zu solchen Verbindungen gehören die Basen oder Hydroxyde (S. 287) mit den allgemeinen Formeln $\text{R}^{\text{I}}[\text{OH}]$, $\text{R}^{\text{II}}[\text{OH}]^2$, $\text{R}^{\text{III}}[\text{OH}]^3$ u. s. w., welche, indem sie durch Verbindung von H^2 mit O Wasser austreten lassen, zu Basisanhydriden oder Metall-oxyden werden. Das natürlich und krystallisirt als Hydrargillit vorkommende Aluminiumhydroxyd (die Basis der Thonerdesalze) $\text{Al}[\text{OH}]^3$ verliert erst bei 200° Wasser und zwar zunächst nur 2 Molecüle, wodurch es sich in $\text{AlO}[\text{OH}]$ verwandelt, eine Verbindung, welche auch als Diaspor natürlich vorkommt. Diese fängt dann ihrerseits erst bei einer Erhitzung auf mehr denn 450° an sich zu zersetzen, und erst in starker Glühhitze entweicht das letzte Mol. Wasser, nach dessen Abgabe sie zu Al^2O^3 , dem Thonerdeanhydrid (sog. Thonerde) wird. Auch der mit dem Diaspor isomorphe Manganit $\text{MnO}[\text{OH}]$ gibt erst in starker Glühhitze das durch Zusammentritt gebildete Wasser ab; ebenso verhält sich der Goethit $\text{FeO}[\text{OH}]$.

Früher war man der Ansicht, dass das Wasser in derartigen H und O enthaltenden Mineralien als solches, als Krystallwasser präexistire, und schrieb daher die Formel des Hydrargillits $\text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$; die des Diaspors $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$; die des Goethits $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$.

Das Wasser entweicht also auch als Product beim Erhitzen derjenigen Mineralien, welche als basische Salze Verbindungen von neutralen Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten, Arsenaten mit Hydroxyden sind (vgl. S. 290); z. B. Malachit CuCO^3 . $\text{Cu}[\text{OH}]^2$; Zinkblüthe ZnCO^3 . $2\text{Zn}[\text{OH}]^2$; Libethenit $\text{Cu}^3[\text{PO}^4]^2$. $\text{Cu}[\text{OH}]^2$. Hierher gehört auch der sehr belehrende Brochantit, CuSO^4 . $3\text{Cu}[\text{OH}]^2$, welcher erst bei 300° Wasser verliert und dann nach Ludwig in der That ein Gemenge von Kupfersulfat und Kupferoxyd zurücklässt.

Vormals hielt man auch dies hier entstehende Wasser für als solches präexistirendes Krystallwasser und schrieb demzufolge die Formel des Malachits $2\text{CuO} \cdot \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$; die der Zinkblüthe $3\text{ZnO} \cdot \text{CO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Sehr bemerkenswerth ist das Wasser, welches aus gewissen Silicaten erst in starker Glühhitze frei wird; *Damqur* zeigte zuerst, dass der stets als wasserfrei erachtete Euklas alsdann 6 pCt. Wasser verliert; ferner ist dies der Fall beim Turmalin, Epidot, Vesuvian, Staurolith, Talk u. s. w. Dieses Verhalten geleitet auf die Vorstellung wasserstoffhaltiger Silicate. Doch ist es nicht exact festzustellen, ob jene Mineralien das Wasser nicht etwa als solches enthalten.

Immerhin ist es in vielen Fällen schwer zu entscheiden, ob das entweichende Wasser Krystallwasser oder ein Product ist, so dass mancherlei Zweifel und Unsicherheit betreffs der von ihm gespielten Rolle bestehen. Im Allgemeinen hält man, wie schon angeführt, daran fest, das erst in der Glühhitze entweichende Wasser als ein Product zu betrachten, obschon einerseits mitunter ein Theil unzweifelhaften Krystallwassers noch in grosser Hitze hartnäckig gebunden bleibt,

und es anderseits auch hydroxylhaltige Verbindungen gibt, welche schon in verhältnissmässig niedriger Temperatur sich zu zersetzen und Wasser zu liefern anfangen. Eine allgültige experimentelle feste Grenze zwischen Krystallwasser und sog. chemisch gebundenem Wasser kann vorläufig nicht gezogen werden.

Die Annahme eines bestimmten Temperaturgrades als Grenzscheide zwischen beiden, unterhalb deren das Krystallwasser, oberhalb deren das Constitutionswasser entweichen soll, ist ziemlich willkürlich. Auch das chemisch gebundene Wasser wird als solches erst allmählich, nicht sämmtlich bei einer bestimmten Minimaltemperatur abgegeben. Eine wichtigere Unterscheidung würde die Wiederaufnahmefähigkeit eines Theiles des Wassers sein, welches dann wohl als Krystallwasser zu betrachten wäre, obgleich es nicht als ausgeschlossen gelten kann, dass auch chemisch gebundenes Wasser wieder aufnahmefähig ist.

Die sehr verschiedenen Temperaturen, in welchen bei gewissen Mineralien erst der eine und dann der andere Theil Wasser frei wird, haben die Schlussfolgerung erzeugt, dass hier das Wasser theilweise als Krystallwasser vorhanden sei, theilweise als Product erst entstehe. So entweicht aus dem Serpentin, welcher im Ganzen 2 Mol. Wasser enthält, die Hälfte desselben schon bei schwachem Glühen, die andere Hälfte erst nach längerem und starkem Glühen. *Rammelsberg* zog daher vor, seine Formel nicht $\text{Mg}^3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$, sondern $\text{H}^2\text{Mg}^3\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ zu schreiben. Eine ähnliche Vorstellung verbindet man auch z. B. mit der Constitution des Wavellits, wenn man seine Formel nicht $(\text{Al}^2)^3\text{P}^4\text{O}^{19} + 12\text{H}_2\text{O}$, sondern $4\text{Al}[\text{P}^4\text{O}^{19}].2\text{Al}[\text{OH}]^3 + 9\text{H}_2\text{O}$ schreibt, ihn also als bestehend auffasst aus Aluminiumphosphat, Aluminiumhydroxyd und 9 Mol. Krystallwasser.

Namentlich gilt das Vorstehende noch bezüglich mancher wasserhaltiger Zeolithe; der Stilbit z. B. führt auf die Zusammensetzung $\text{CaAl}^2\text{Si}^6\text{O}^{16} + 6\text{H}_2\text{O}$; von seinen ca. 46 pCt. Wasser (6 Mol.) werden bei 200° Temperatur erst 44,5 pCt. (5 Mol.) ausgetrieben, und nur diese, welche von dem Mineral auch wieder aufgenommen werden können, erachtet man als Krystallwasser; die letzten Procente des Wassers (4 Mol.) entweichen erst in der Glühhitze als Product, und darnach gestaltet sich die Formel des Stilbits zu $\text{H}^2\text{CaAl}^2\text{Si}^6\text{O}^{17} + 5\text{H}_2\text{O}$. Uebereinstimmend damit beobachtete *Mallard*, dass der Verlust der ersten Mol. Wasser von ganz graduellen Aenderungen in der Orientirung und dem Winkel der optischen Axen begleitet ist, unter Erhaltung der krystallinischen Structur; die nach der Erhitzung der freien Luft ausgesetzte Stilbitplatte nimmt nach 24 Stunden wieder den ursprünglichen optischen Zustand an, während sie den durch Erhitzung hervorgebrachten behält, wenn man sie in Canada-balsam einkittet und so die Wasseraufnahme durch den Luftzutritt verhindert.

Uebrigens ist es nicht zu leugnen, dass durch die Vorstellung von wasserstoffhaltigen Silicaten manche früher (als man Wasser als solches darin voraussetzte) unerklärliche Beziehungen des Isomorphismus leicht begreiflich werden, und dass in vielen Fällen die Constitution der betreffenden Mineralien sich vereinfacht, indem z. B. der Wasserstoff als Vertreter von Alkali- oder alkalischen Erdmetallen aufgefasst wird.

§ 447. Ableitung der Formel. Die quantitative Analyse gewährt Aufschluss über die Gewichtsverhältnisse der in einem Mineral vorhandenen Stoffe, indem man das Mineral entweder direct in seine Bestandtheile zerlegt und diese gewogen werden, oder indem es zwar auch zerlegt, aber jeder Stoff in eine neue Verbindung übergeführt wird, welche alsdann zur Gewichtsbestimmung gelangt. Nach Ausführung dieser Analyse ist es die Aufgabe, die Zusammensetzung des Minerals durch eine Formel auszudrücken. Wenn man die aus der Analyse sich ergebenden procentarischen Gewichtsmengen der einzelnen Elemente durch die Atomgewichte der betreffenden dividirt, so erhält man die relative Anzahl der

Atome, mit welcher das Element an der Mineralverbindung theilhaftig ist. Gibt die Analyse die Oxyde, so werden deren Procente durch die Moleculargewichte dividirt, z. B. diejenigen der Kieselsäure SiO_2 durch $28,4 + (2 \times 16) = 60,4$; die der Thonerde Al_2O_3 durch $(2 \times 17,1) + (3 \times 16) = 102,2$. Abweichungen von der hier erforderlichen Einfachheit der Verhältnisszahlen können ihren Grund in einer Verunreinigung des untersuchten Minerals durch beigemengte fremde Substanzen, oder in einer bereits eingetretenen theilweisen Umwandlung desselben, oder in Fehlern und Versäumnissen bei der chemischen Analyse, oder in der nicht absolut richtigen Bestimmung der Atomgewichte selbst besitzen. Da die Mineralformel nur die wesentlichen Bestandtheile enthalten soll, so werden mitanalysirte unzweifelhafte mechanische Beimengungen und Verunreinigungen, sowie augenscheinlich bloss zufällig vorhandene fremde Stoffe in der Regel abgezogen und die Zahlen der Analyse dann wieder auf 100 Procent berechnet.

Sind gewisse Elemente nur in sehr kleinen Quantitäten vorhanden, so werden sie bei der Berechnung der Formel mit denjenigen vorwaltenden vereinigt, welche sie als gleichwerthig gewissermassen ersetzen; so werden sehr geringe Mengen von K_2O zu Na_2O , von Fe_2O_3 zu Al_2O_3 , von Fe zu Co, von As_2O_5 zu P_2O_5 gezählt und umgekehrt.

Ein Eisenkies von der Grube Heinrichsseggen bei Müsen lieferte nach *Schnabel* 46,5 pCt. Eisen und 53,5 pCt. Schwefel; da nun das Atomgewicht von Fe = 56, dasjenige von S = 32,06, so verhalten sich die Atome von Fe und S wie $\frac{46,5}{56} : \frac{53,5}{32,06} = 0,8304 : 1,669$, oder wie 4 : 2,01, wofür man unbedenklich 1 : 2 setzen kann. Es ist daher der Eisenkies Doppelschwefeleisen, FeS_2 . Umgekehrt lässt sich nun hieraus die procentarische Zusammensetzung des normalen oder idealen Eisenkieses berechnen, welche 46,70 pCt. Eisen und 53,30 Schwefel ergibt; jene Analyse hatte also 0,20 pCt. Eisen zu wenig, und 0,20 Schwefel zu viel geliefert.

Kupferglanz, von *Scheerer* analysirt, ergab an Procenten: 79,12 Kupfer, 20,36 Schwefel (und 0,28 Eisen, von welchem bei der auszuführenden Berechnung abgesehen wird). Das Atomverhältniss von Cu (Atg. 63,6) und S ist daher $\frac{79,12}{63,6} : \frac{20,36}{32,06} = 1,244 : 0,635$ oder 2 : 1,024; der Kupferglanz daher Halbschwefelkupfer Cu_2S .

Bei der Analyse des Weissbleierzses vom Griesberg in der Eifel erhielt *Bergemann*: 83,51 pCt. Bleioxyd und 16,36 Kohlensäure; das Erz besteht daher in Procenten aus 77,52 Blei, 4,46 Kohlenstoff, 17,89 Sauerstoff; und diese drei Stoffe stehen vermöge ihrer Atg.e in dem Atomverhältniss $\frac{77,52}{206,9} : \frac{4,46}{12} : \frac{17,89}{16} = 0,374 : 0,372 : 1,117$, oder 4 : 4 : 3, weshalb das Weissbleierz PbCO_3 ist. Auf dieselbe Formel gelangt man auch, wenn die in der Analyse angegebenen Sauerstoffverbindungen zu Grunde gelegt werden; alsdann ist 83,51 durch das Verbindungsgewicht des Bleioxyds ($\text{PbO} = 206,9 + 16 = 222,9$, sowie 16,36 durch das der Kohlensäure ($\text{CO}_2 = 12 + 32 = 44$ zu dividiren. Da das Verhältniss der Quotienten $0,374 : 0,372 = 1 : 1$, so ist das Weissbleierz nach älterer Schreibweise $\text{PbO} \cdot \text{CO}_2$.

Während bei den vorstehenden Substanzen die berechnete Formel keine weitere Deutung zulässt oder bedarf, erscheint eine solche bei anderen Verbindungen möglich oder angemessen.

Dunkles Rothgültigerz aus Mexico besteht nach *Wöhler* in Procenten aus 60,2 Silber, 24,8 Antimon, 18,0 Schwefel. Das Atomverhältniss der drei Stoffe ist

demnach $\frac{60,2}{107,93} : \frac{21,8}{120} : \frac{18,0}{32,06} = 0,558 : 0,182 : 0,560$, oder $3 : 1 : 3$; es ist somit das Rothgültigerz Ag^3SbS^3 und sein Moleculargewicht nach dieser Formel $(3 \times 107,93) + 120 + (3 \times 32,06) = 539,97$. — Man sieht hier schon, dass es das Silbersalz einer Sulfosäure und zwar der sulfantimonigen Säure H^3SbS^3 (3Ag statt 3H) ist; jedoch kann man dasselbe auch nach etwas älterer Auffassung (S. 289) als eine Verbindung von Schwefelsilber (der Sulfobasis) mit Schwefelantimon (der Sulfosäure) betrachten; da nun das erstere Ag^2S , das letztere Sb^2S^3 ist, so würde dann die Formel des Erzes (durch Multiplication sämtlicher Atomquotienten mit 2) als $\text{Ag}^6\text{Sb}^2\text{S}^6$ gedacht werden, welche sich darauf in $3\text{Ag}^2\text{S} \cdot \text{Sb}^2\text{S}^3$ auseinanderlöst; bei dieser Deutung ist aber auch sein Moleculargewicht $2 \times 539,97 = 1079,94$.

Berthier untersuchte einen Feldspath (Adular) vom St. Gotthard; die angegebene Zusammensetzung und die daraus berechneten Elemente sind in Procenten folgende:

			Atomgew.	Quot.
Kieselsäure	64,49 = Silicium	30,32	28,4	1,069
Thonerde	18,48 = Aluminium	9,80	27,1	0,362
Kali	17,03 = Kalium	44,14	39,15	0,362
	(Sauerstoff 45,74)	16		2,859

Da sich also die Atome von Kalium, Aluminium, Silicium und Sauerstoff wie $0,362 : 0,362 : 1,069 : 2,859$, oder wie $1 : 1 : 3 : 8$ verhalten, so wäre der Adular, indem nichts über die Moleculargrösse bekannt ist, KAlSi^3O^8 . Unter der Annahme aber, dass eine Aluminium-Verbindung 2 Atome $\text{Al} = (\text{Al}^2)$ oder ein Multiplum davon enthält, ergäbe sich durch Verdoppelung der Atomzahlen der Adular als $\text{K}^2(\text{Al}^2)\text{Si}^6\text{O}^{16}$.

Ob in der Formel eines Salzes die Basis oder die Säure vorangestellt wird, ob man schreibt BaSO^4 oder SO^4Ba , ist an sich gleichgültig; hier ist dem z. Z. noch viel weiter verbreiteten ersteren Verfahren der Vorzug gegeben.

Formeln dieser Art, welche blos die in der Verbindung enthaltenen Elemente einfach nach deren gegenseitigem Atomverhältniss aufzählen, heissen empirische Formeln. Sie sind es, welche bei einer grossen Reihe von Mineralsubstanzen (z. B. bei den meisten Silicaten) das einzig sicher Festgestellte ergeben. Da eine solche Formel aber nur ein gegenseitiges Verhältniss der Stoffe darstellt, so kann sie an sich in allen ihren Gliedern mit jeder beliebigen Zahl multiplicirt (oder vermittels Division durch eine gemeinsame Zahl vereinfacht) werden. Während man gewöhnlich den Ausdruck mit den kleinsten Coëfficienten schreibt, pflegt man in anderen Fällen — wenn man eine wahrscheinliche, die Grösse des Molecüls berücksichtigende Molecularformel zu geben beabsichtigt, oder wenn die Molecularformel verwandter natürlicher oder künstlicher Verbindungen dazu auffordert, oder wenn man der Gruppierungsweise der Stoffe gerecht zu werden gedenkt — höhere Atomverhältnisszahlen anzunehmen. So gibt man wohl dem Rutil den Ausdruck Ti^2O^4 (nicht TiO^2), weil er mit dem Zirkon ZrSiO^4 isomorph ist, zieht vor, den Kupferkies $\text{Cu}^2\text{Fe}^2\text{S}^4$ (nicht CuFeS^2) zu schreiben, weil er als die Verbindung $\text{Cu}^2\text{S} \cdot \text{Fe}^2\text{S}^3$ gedeutet wird. Doch muss bedacht werden, dass die directe Ermittlung der thatsächlichen Molecularformel unzweifelhaft nur auf Grund der Bestimmung der Dampfdichte gelingt und daher für Mineralien sozusagen ausgeschlossen ist.

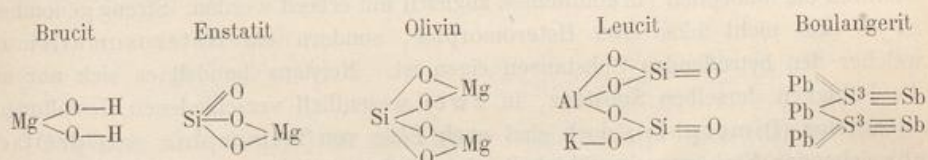
Da die empirischen Formeln namentlich bei der Betheiligung zahlreicher Elemente oft keinen raschen und rechten Ueberblick über die Zusammensetzung einer Verbindung gewähren, so ist manchmal eine andere Formulirung bequemer, welche das nähere Analysenresultat zum Ausdruck bringt und die gefundenen Anhydride

der Basen und Säuren als solche aufführt. So würde die obige Formel des Feldspaths $K^2(Al^2)Si^6O^{16}$ nach letzterer Schreibweise zu K^2O , $(Al^2)O^3$, $6SiO^2$, d. h. er ergibt bei der Analyse 4 Mol. Kali, 4 Mol. Thonerde, 6 Mol. Kieselsäure¹⁾.

Ausserdem hat sich noch hin und wieder die frühere dualistische Schreibweise erhalten (S. 289), welche auf der elektrochemischen Theorie von *Berzelius* beruht und auch in der Nomenclatur noch vielfach zur Geltung kommt. Zwar als solche theoretisch unberechtigt, bringt sie ebenfalls das Analysenresultat zum Ausdruck und prägt sich in vielen Fällen besonders leicht dem Gedächtniss ein.

Die Constitutionsformeln oder Structurformeln sind solche, welche zugleich die Gruppierung der in einer Verbindung enthaltenen Atome ausdrücken, indem sie nebenbei ein Bild davon geben, in welcher Weise die einzelnen Atome oder Atomgruppen im Molecül aneinander gelagert und gebunden sind.

Die empirische Formel des Calciumcarbonats $CaCO^3$ besagt nur, dass im Molecül dieser Verbindung 1 At. Calcium, 1 At. Kohlenstoff, 3 At. Sauerstoff vorhanden sind; die Constitutionsformel $O = C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} Ca$ drückt aber ausserdem noch aus, dass das Kohlenstoffatom mit den Sauerstoffatomen direct, mit dem Calciumatom indess nur durch Vermittelung zweier Sauerstoffatome verbunden ist. Jeder der Striche drückt eine Valenzeinheit aus. Die Constitutionsformeln für Brucit (H^2MgO^2), Enstatit ($MgSiO^3$), Olivin (Mg^2SiO^4), Leucit ($KAlSi^2O^6$), Boulangerit ($Pb^3Sb^2S^6$) würden sein:



Zwar bei manchen Mineralien, aber nur bei verhältnissmässig wenigen Silicaten ist es bis jetzt möglich gewesen, eine befriedigende Constitutionsformel (oder rationale Formel) zu gestalten, und selbst wo dies bei den letzteren der Fall ist, kann der stricte Beweis für ihre Richtigkeit nach unseren bisherigen Kenntnissen keineswegs immer erbracht werden²⁾; sehr häufig sind verschiedene Arten der Verkettung möglich, z. B. schon viererlei bei dem einfachen Aluminiumsilicat Al^2SiO^5 . Die Unsicherheit wird dadurch gesteigert, dass in den meisten Fällen nicht bekannt ist, ob einer Verbindung das einfachste oder ein höheres Moleculargewicht zukommt, z. B. im letzteren Falle $Al^4Si^2O^{10}$ zu setzen ist. — *Tschermak* hat für mehrere Silicate darauf hingewiesen, wie der ganz allmähliche Verlauf der natürlichen Umwandlungsprocesse zu einem Einblick in die Constitution dieser Verbindungen verhelfen

1) Es ist einleuchtend, dass solche Formeln mit noch grösserem Recht empirische genannt werden können. Selbstredend schliesst jene obige Formulierung keineswegs die Behauptung ein, dass Kaliumoxyd, Aluminiumoxyd u. s. w. als solche in dem Feldspath zugegen seien. Formeln dieser Art geben auch mehr Aufschluss zur Beurtheilung der chemischen Reactionen.

2) Die Schwierigkeit, die chemische Structur dieser complicirter zusammengesetzten Substanzen zu erforschen, ist vor Allem in deren grosser Beständigkeit begründet: im Gegensatz zu den organischen, einen allmählichen Abbau des Molecüls gestattenden Verbindungen sind die Veränderungen, welche man auf chemischem Wege künstlich an diesen Mineralien hervorbringen kann, sofort und lediglich derart energisch, dass dieselben dadurch völlig zerstört, und in Endproducte zerfällt werden, welche bei den verschiedenen gleichartig sind.

kann¹⁾ und *K. Haushofer* hat, in dieser Richtung weitergehend, ein besonderes Werk über die Constitution der natürlichen Silicate veröffentlicht²⁾.

§ 148. **Heteromorphie.** Ein paar, mit der chemischen Constitution der Mineralien innigst verbundene und für die Beurtheilung ihres Wesens äusserst wichtige Erscheinungen sind die Heteromorphie und Isomorphie.

Heteromorphie (oder Heteromorphismus, Polymorphie, Pleomorphie) ist die Fähigkeit einer und derselben (einfachen oder zusammengesetzten) Substanz, trotz gleicher procentarischer Zusammensetzung in wesentlich verschiedenen Formencomplexen zu krystallisiren. Mit dieser Verschiedenheit des morphologischen Charakters und der damit verknüpften Abweichung auch des inneren Aufbaus tritt aber zugleich eine Verschiedenheit der physischen Eigenschaften ein, und zwar nicht nur jener, welche wie z. B. die optischen bloß Consequenzen der abweichenden Krystallisation sind, sondern auch des specifischen Gewichts, der Löslichkeit, der Härte und des Schmelzpunkts (wenn auch die Gegensätze hinsichtlich der letztgenannten drei Verhaltungsweisen, ebenso wie diejenigen bezüglich der Oxydations- und Lösungswärme, nur selten dargethan werden können). So zeigt, obschon die Analyse dieselben Resultate ergibt, das ganze Wesen ein durchaus verschiedenes Gepräge, und man könnte noch besser sagen, die Heteromorphie sei die Fähigkeit einer und derselben Substanz, wesentlich verschiedene Körper darzustellen, wodurch die amorphen Vorkommnisse zugleich mit erfasst werden. Streng genommen ist es also nicht bloß eine Heteromorphie, sondern ein Heterosomatismus, welcher den betreffenden Substanzen eigen ist. Meistens handelt es sich nur um die Fähigkeit derselben Substanz, in zwei wesentlich verschiedenen Gestaltungen aufzutreten (Dimorphie); doch sind auch Fälle von Trimorphie, von dreifach abweichender Verkörperungsfähigkeit einer Substanz bekannt. — Uebrigens ist es für den Begriff der Heteromorphie nicht erforderlich, dass die verschiedenen Gestalten auch verschiedenen Krystallsystemen angehören: selbst in einem und demselben Krystallsystem ist die Heteromorphie erfüllt, sofern nur die beiden oder mehr Formencomplexe Grunddimensionen besitzen, welche abweichend und — weil sonst das Gesetz der rationalen Axenschnitte verletzt würde — nicht aufeinander zurückzuführen sind, sowie in physikalischer Hinsicht, z. B. im spec. Gewicht differiren.

In mehreren Fällen lässt sich die Erscheinung durch das Experiment künstlich hervorrufen, indem ein und dieselbe Substanz unter verschiedenen Umständen zur Krystallisation in den abweichenden Formencomplexen gebracht werden kann.

Die erste entschiedene Hinweisung auf diese merkwürdige Erscheinung gab *Mitscherlich*, indem er zeigte, dass der Schwefel, wenn er aus dem geschmolzenen Zustand herauskrystallisirt, monokline Krystallformen von brauner Farbe und spec. Gew. 1,97 habe, während er, wie der natürlich vorkommende, rhombisch mit gelber Farbe und spec. Gew. 2,1 krystallisirt, sobald er sich auf dem Wege der Sublimation bildet oder durch Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten wird³⁾.

1) Mineral. Mittheilungen, ges. v. *Tschermak*, 1874. 93.

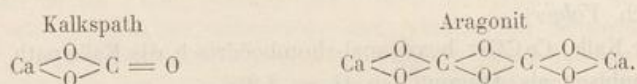
2) Die Constitution der natürl. Silicate auf Grundlage ihrer geologischen Beziehungen. Braunschweig 1874. — Vgl. auch *W. Vernadsky*, Zur Theorie d. Silicate, Z. f. Kryst. XXXIV. 1904. 37.

3) Nach *Pasteur* kann übrigens der Schwefel auch aus Schwefelkohlenstoff in gewöhnlicher Temperatur als monokline Prismen krystallisiren. *Barilari* erhielt durch Verdunstenlassen

Eine der frühesten Beobachtungen der Dimorphie ist sodann diejenige des kohlensauren Kalks, welcher rhomboëdrisch als Kalkspath, rhombisch als Aragonit krystallisiert, ferner diejenige des Eisenbisulfids als Eisenkies und Markasit.

Die als Heteromorphie bezeichnete Erscheinung, die Verschiedenheit der Krystallformen bei den empirisch gleich zusammengesetzten Körpern, kann nach unseren heutigen Vorstellungen zur Erklärung allgemein auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden; bei Atomverbindungen auf: a) verschiedene Anordnung einer gleichen Zahl von gleichartigen Atomen im chemischen Molecül (chemische Isomerie, Metamerie); b) verschiedene Zahl gleichartiger Atome im chemischen Molecül (chemische Polymerie); sodann bei Molecülverbindungen auf: a) verschiedene Lage der chemischen Molecüle im physikalischen Molecül (physikalische Isomerie, Metamerie); b) verschiedene Zahl der chemischen Molecüle im physikalischen Molecül (physikalische Polymerie).

Der Umstand, dass bei der Umwandlung der monoklinen Schwefelmodification in die rhombische eine ganz bestimmte Wärmemenge frei wird, macht es wahrscheinlich, dass es zweierlei Krystallmolecüle dieses Elementes gibt, welche aus einer verschieden grossen Anzahl von Atomen zusammengesetzt sind und zwar die des rhombischen Schwefels vermuthlich aus einer grösseren Anzahl als die des monoklinen, zuerst aus dem Schmelzfluss festgewordenen. — So hat man auch vorgeschlagen, das Molecül des Aragonits doppelt so gross anzunehmen ($\text{Ca}^2\text{C}^2\text{O}^6$) als das des Kalkspaths (CaCO^3) und die beiden Structurformeln zu schreiben:



Folgendes sind die bis jetzt unmittelbar bekannt gewordenen Fälle der Heteromorphie im Mineralreich; wo sie im Gebiet desselben Krystallsystems erfolgt, ist das abweichende Axenverhältniss der Grundformen angegeben.

Kohlenstoff, C: regulär als Diamant (spec. Gew. = 3,52); hexagonal als Graphit (spec. Gew. = 2,25)¹⁾.

Schwefelzink, ZnS : regulär als Zinkblende (sp. G. = 4,0); hexagonal als Wurtzit (sp. G. = 3,98).

einer Mischung von Alkohol und Schwefelammonium monokline Krystalle von Schwefel, welche sich bald trübten und in die rhombische Modification übergingen. Umgekehrt berichtet *von Rath* über bis 5 Mm. grosse rhombische Schwefelkrystalle ($\text{P.}\infty$), welche durch *Jacob* aus dem Schmelzfluss dargestellt wurden, sowie über die von *Silvestri* beobachteten gleichfalls rhombischen Krystalle, welche bei einem Brande der Grube Floristella durch Schmelzung entstanden. *Gernex* erhielt aus übersättigter Lösung in Toluol oder Benzol durch Eintauchen eines Krystalls der einen oder der anderen Modification die ganze Masse in demselben Krystallsystem. — *J. Reicher* wies nach, dass es für die beiden Schwefelmodificationen eine dem Schmelzpunkt analoge Umwandlungstemperatur gibt, oberhalb welcher sich der rhombische Schwefel in monoklinen, unterhalb welcher sich umgekehrt der monokline in rhombischen umwandelt; diese Temperatur ist bei einem Druck von 4 Atmosphären nicht weit von $95,6^\circ$ entfernt.

1) Diamant und Graphit nehmen auf dem Gebiete der Dimorphie insofern eine besondere Stellung ein, als bei ihnen diejenige vollständige und durchgängige Verschiedenheit vorliegt, welche man bei den Elementen Allotropie nennt und hier durch die verschiedene Menge von Atomen im Molecül erklärt. Abgesehen von der Differenz der Krystallform und des spec. Gewichts ist der Diamant durchsichtig, nicht metallisch, von Härte 10, ein Nichtleiter der Elektrizität; der opake Graphit hat metallischen Habitus, Härte 1 und leitet die Elektrizität. Beide ergeben auch selbst abweichende Reactionen, indem nach *Brodie* Graphit, aber nicht Diamant, mit Kaliumchlorat und Salpetersäure zu Graphitsäure oxydirbar ist. — Ausserdem bildet der Kohlenstoff noch eine dritte amorphe Modification, wie sie in der Holzkohle vorliegt.

- Eisenbisulfid, FeS_2 : regulär als Eisenkies (sp. G. = 5,1); rhombisch als Markasit (sp. G. = 4,86).
- Doppelarsennickel, NiAs_2 : regulär als Chloanthit (sp. G. = 6,6); rhombisch (nach *Breithaupt*) als Weissnickelkies (sp. G. = 7,14).
- Schwefelarsenkupfer, Cu_3AsS_4 : rhombisch als Enargit; monoklin als Luzonit.
- Schwefelantimon Silber, Ag_3SbS_3 : hemimorph-rhomboëdrisch als Antimon Silberblende (sp. G. = 5,8); monoklin als Feuerblende (sp. G. = 4,2).
- Schwefelantimonblei(-silber), $(\text{Pb}, \text{Ag})_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$: monoklin als Freieslebenit (sp. G. = 6,53); rhombisch als Diaphorit (sp. G. = 5,90).
- Jodsilber, AgJ : hexagonal als Jodit; regulär-tetraëdrisch als Miersit.
- Kieselsäure, SiO_2 : hexagonal als Quarz (sp. G. = 2,66)¹⁾; rhombisch (hexagonal, s. S. 250) als Tridymit (sp. G. = 2,3); vgl. auch Cristobalit.
- Titansäure, TiO_2 : tetragonal als Rutil ($a : c = 1 : 0,6442$; sp. G. = 4,25); ferner tetragonal als Anatas ($a : c = 1 : 1,7784$; sp. G. = 3,9); rhombisch als Brookit (sp. G. = 4,05). Beispiel von Trimorphie²⁾.
- Antimontrioxyd, Sb_2O_3 : regulär als Senarmontit (sp. G. = 5,3); rhombisch als Weissspiessglanz (sp. G. = 5,6).
- Arsentrioxyd (arsenige Säure), As_2O_3 : regulär als Arsenikblüthe (sp. G. = 3,7); monoklin als Claudetit (sp. G. = 3,85).
- Eisensulfat, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$: monoklin als Eisenvitriol; rhombisch als Tauriscit (nach *Volger*).
- Kohlensaurer Kalk, CaCO_3 : hexagonal-rhomboëdrisch als Kalkspath (sp. G. = 2,7); rhombisch als Aragonit (sp. G. = 2,9)³⁾.
- Thonerdesilicat, Al_2SiO_5 : rhombisch als Andalusit ($a : b = 0,9864 : 1$; sp. G. = 3,46); ausserdem in anderer rhombischer Form als Sillimanit ($a : b = 0,6873 : 1$; sp. G. = 3,24); triklin als Disthen (sp. G. = 3,66).
- Kalithonerdesilicat, KAlSi_3O_8 : monoklin als Orthoklas (vgl. den speciellen Theil); triklin als Mikroklin.
- Wismutsilicat, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$: regulär als Eulytin; monoklin als Agricolit.
- Niobsaures Eisen, FeNb_2O_6 : tetragonal als Mossit; rhombisch als Columbit.
- Tantalsaures Eisen, FeTa_2O_6 : tetragonal als Tapiolit; rhombisch als Tantalit.

Vgl. ausserdem noch im systematischen Theil: Kobaltglanz (regulär) und Glaukodot (rhombisch). — Speiskobalt (regulär) und Spathiopyrit (rhombisch). — Zinnober (trapezoëdrisch-tetartoëdrisch hexagonal) und Metacinnabarit (tetraëdrisch regulär). — Korynit (regulär) und Wolfachit (rhombisch). — Pachnolith und Thomsenolith (beide verschieden monoklin). — Laurionit (rhombisch) und Paralaurionit (monoklin). —

1) Unter dem krystallinisch-faserigen Chalcedon, dem Quarzin und Luteit verbergen sich noch andere Ausbildungsweisen der Kieselsäure.

2) Die verwandte Zinnsäure ist sogar tetramorph: die als Zinnstein natürlich vorkommende entspricht bloß dem Rutil; *Wunder* aber hat Krystalle derselben von der Form des Anatas, *Dauvrie* solche von der Form des Brookits (*Comptes rendus*, T. 29. 227) künstlich dargestellt; *Michel Lévy* und *Bourgeois* gelang die Darstellung von hexagonaler Zinnsäure in starkglänzenden bis 4 Mm. grossen Tafeln, als Rückstand der mit heissem Wasser ausgelaugten Schmelze von Zinnsäure und Natriumcarbonat. Auf ähnliche Weise erzeugten sie auch Zirkonsäure in hexagonalen tridymitähnlichen Lamellen, nachdem *Nordenskiöld* aus Borax auskrystallisirte tetragonale Zirkonsäure erhalten hatte. Der in Brasilien und Ceylon vorkommende Baddeleyit ist nach *Hussak* und *Fletcher* monokline Zirkonsäure.

3) Ueber noch zwei andere neuerdings aufgeführte Modificationen des Calciumcarbonats, Conchit und Ktypeit, s. den Anhang.

Bleivitriol (rhombisch) und (?) Sardinian (nach *Breithaupt* monoklin). — Scheelbleierz (tetragonal) und Raspit (monoklin). — Granat (regulär) und Partschin (monoklin). — Zoisit (rhombisch) und Epidot (monoklin). — Enstatit (rhombisch mit $\infty P = 87^\circ$) und Anthophyllit (rhombisch mit $\infty P = 124\frac{1}{2}^\circ$). — Analcim (regulär) und Eudnophit (rhombisch?).

Unter den künstlich dargestellten Verbindungen ist die Heteromorphie noch weiter verbreitet; so z. B. bei dem salpetersauren Kali, dem traubensauren Lithion u. s. w. — Ein Beispiel dafür, dass von einer dimorphen Substanz nur die eine Modification in dem Mineralreich auftritt, die andere bloß künstlich dargestellt worden ist, liefert das Halbschwefelkupfer Cu_2S , welches als natürlicher Kupferglanz rhombische, bei der künstlichen Erzeugung auch reguläre Krystalle bildet. Solcher Fälle liegen recht zahlreiche vor; vgl. z. B. noch Natronsalpeter und Kalisalpeter.

Die verschiedenen Modificationen einer heteromorphen Substanz unterscheiden sich im Allgemeinen:

1. durch die Krystallform und die damit unmittelbar zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften (optisches Verhalten, Spaltbarkeit u. s. w.);
2. durch nicht mit der Form direct zusammenhängende physikalische Eigenschaften, wozu als mehr oder weniger bekannt gehören können: a) specifisches Gewicht (vgl. S. 299 und 300); b) Härte; z. B. der Gegensatz von Diamant und Graphit; Aragonit ist merkbar härter als Calcit; geringfügige Unterschiede treten wegen der unvollkommenen Methoden für die Härtebestimmung nicht so deutlich hervor. c) Leitung der Elektrizität; reguläres Cu_2S leitet dieselbe weit weniger gut als rhombisches (Kupferglanz); Graphit ist ein Leiter, Diamant nicht; d) Schmelzpunkt, wenn auch hier nur selten Gegensätze nachweisbar sind; rhombischer Schwefel schmilzt bei 113° , monokliner bei 120° ; e) Oxydations- und Lösungswärme; die Lösungswärme des regulären Antimonoxys in Flusssäure beträgt 9,5, die des rhombischen 10,4 Calorien;
3. durch das chemische Verhalten (ebenfalls nicht überall nachzuweisen): bei Aragonit und Calcit verhalten sich die Zeiten, in denen gleiche Mengen beider Mineralien von Salzsäure gelöst werden, wie 16 : 25; Kieselsäure ist als Quarz unlöslich in Kalilauge, als Tridymit darin löslich; Diamant wird von Oxydationsmitteln nicht merklich angegriffen, Graphit von ihnen zerstört; Wurtzit wird von kalter conc. Salzsäure viel rascher zersetzt als Zinkblende; Andalusit verwittert auf natürlichem Wege leicht, Disthen schwer (doch zeigen die beiden nach ihrem sonstigen Verhalten gegenüber künstlichen Reagentien nur ganz unerhebliche Unterschiede); Markasit fällt viel rascher der Oxydation und Vitriolescirung anheim, als Eisenkies;
4. durch die Umstände, unter denen sie entstehen; hier können von Belang sein: Temperatur, Druck, Concentration des Mediums, anderweitige Beschaffenheit des Mediums (z. B. Reinheit desselben oder gleichzeitige Gegenwart von fremden Substanzen, sog. Lösungsgenossen), unbewegter oder bewegter Zustand des Mediums, Geschwindigkeit der Bildung. Nach *G. Rose*, *H. Credner*, *M. Bauer* und *H. Vater* scheidet sich CaCO_3 aus kohlensäurehaltigem Wasser als Kalkspath ab: a) aus reiner kalter Lösung (als R); b) durch Diffusion aus Lösungen eines Kalksalzes (CaCl_2) und Carbonats (KHCO_3) sogar wenn ein Sulfat oder Baryumsalz als Lösungsgenosse vorhanden ist; c) aus alkalischsilicathaltigen Lösungen (flächenreiche Krystalle). Dagegen als Aragonit: a) aus reiner heisser Lösung (langprismatische spiessige Krystalle); b) durch Verdunsten einer Lösung, die Strontiumcarbonat, ein Blei- oder Baryumsalz oder Gyps enthält¹⁾. — Antimonoxyd bildet aus Lösungen bei hoher

¹⁾ Da man Kalksinter findet, die aus abwechselnden Lagen von Kalkspath und Aragonit bestehen, und wohl bei derselben Temperatur gebildet worden sind, so kann nicht immer eine

Temperatur rhombische, bei niedriger reguläre Krystalle; bei der Oxydation antimonhaltiger Mineralien vor dem Löthrohr entstehen nach *H. Fischer* beide Formen gleichzeitig und zwar die reguläre an den kühleren, die rhombische an den heisseren Stellen. Wird Titansäure in der Phosphorsalz-Löthrohrperle gelöst, so kann man in höherer Temperatur mikroskopische Formen von Rutil, in niedrigerer solche von Anatas herauskrystallisiren lassen. Aus MgSiO_3 -reichen Schmelzen entsteht bei langsamer Abkühlung rhombischer Enstatit, bei schneller ein monoklines oder triklines Magnesiumsilicat von derselben chemischen Zusammensetzung. In geschmolzenem Eisen gelöster Kohlenstoff krystallisirt daraus unter gewöhnlichem Atmosphärendruck als Graphit, unter hohem als Diamant.

Recht merkwürdig ist, dass sich die Heteromorphieen einer und derselben Substanz bisweilen unter anscheinend ganz übereinstimmenden Verhältnissen neben einander ausgebildet haben; so kommt an der Vorderen Eichamspitze in Tirol auf Gängen in einem stark zersetzten Chloritschiefer Brookit, Anatas und Rutil zusammen vor, ja nach *Weinschenk* finden sich diese drei Modificationen der Titansäure hin und wieder neben einander in demselben Quarzkrystall eingeschlossen. Auch zu Magnet Cove in Arkansas erscheinen alle drei vereinigt.

Die verschiedenen Verkörperungen einer und derselben Substanz zeigen bisweilen die Fähigkeit und Neigung, auch unter Erhaltung der äusseren Form innerlich in einander umzustehen, eine Paramorphose (S. 180) zu bilden. Mitunter ist man im Stande, künstlich die eine Modification in die andere überzuführen: wird z. B. Quarz scharf geglüht, so verwandelt er sich nach *G. Rose* in ein Aggregat von Tridymit, unter Erniedrigung seines spec. Gew. von 2,66 auf 2,3; Aragonit (sp. G. = 2,94) wird durch Erhitzen auf etwa 300° zu Kalkspath (sp. G. = 2,72); dabei beträgt die Umwandlungswärme 0,3 Calorien. Anatas, längere Zeit erhitzt, gewinnt das spec. Gew. des Brookits, beide noch stärker geglüht, nehmen das des Rutils an; bei dem Abkühlen bleibt Rutil bestehen. Andalusit und Cyanit gehen bei 1320° bis 1380° in Sillimanit über.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das rhombische Kalisulfat, welches, wie *Mallard* erkannte, oberhalb 630° für alle Farben (negativ) einaxig wird, sonach in die hexagonale Modification übergeht; auch das hexagonale Jodsilber verwandelt sich nach ihm und *Le Chatelier* bei 146° in die reguläre Modification, wie das dann eintretende isotrope Verhalten zeigt; dabei ändert sich die Farbe von Gelb in Roth.

Bemerkenswerth ist die bisweilen wahrgenommene Erscheinung, dass die Krystallformen dimorpher Substanzen, wenn sie auch verschiedenen Systemen angehören, doch in gewissen Zonen grosse Aehnlichkeit der Winkel zeigen.

Dies findet z. B. in auffallender Weise bei dem monoklinen und triklinen Kalifeldspath, bei den rhombischen und monoklinen Pyroxenen, bei rhombischen und monoklinen Gliedern der Vitriolgruppe statt. Der rhombische Zoisit ist vorwiegend entwickelt nach einem Prisma von $116^\circ 26'$, während an dem heteromorphen monoklinen Epidot $0P$ und $P\infty$, unter $116^\circ 18'$ gegeneinander geneigt, vorherrschen.

Von einer weiteren Ausdehnung der Heteromorphie auf Grund von Verhältnissen der Isomorphie kann erst im folgenden Paragraph die Rede sein. Erfahrungen aber, welche man beim Studium der optischen Structur von Krystallen gemacht hat, sind

Verschiedenheit der Temperatur als Ursache der verschiedenen Verkörperung der Substanz Calciumcarbonat angenommen werden. Dass die Aragonitform nicht oder nicht lediglich auf die Anwesenheit von Strontiumcarbonat in der Lösung zu schieben ist, zeigt die Thatsache, dass Kalkspath mit Strontiangehalt analysirt wurde.

ferner ebenfalls geeignet, den Kreis heteromorpher Substanzen in eigenthümlicher Weise zu erweitern: nach S. 250 wird angenommen werden müssen, dass die Boracitsubstanz gleichfalls dimorph ist; die eine Modification bildet bei gewöhnlicher Temperatur einen genau würfelförmigen Complex doppeltbrechender (rhombischer) Zwillingslamellen, die andere ist jene isotrope reguläre, in welche bei höherer Temperatur der Krystall versetzt wird. Aehnlich verhält sich Tridymit, Leucit, Cristobalit.

§ 149. **Isomorphie.** So bezeichnet man die Fähigkeit zweier oder mehrerer (einfacher oder zusammengesetzter) verschiedener Substanzen von ähnlicher chemischer Constitution, in den Formen eines und desselben Formencomplexes zu krystallisiren oder ähnliche, und in ihren Grunddimensionen sehr nahe stehende Krystallformen zu bilden. Mit dieser Identität oder Aehnlichkeit der morphologischen Verhältnisse pflegt nun auch zugleich eine Aehnlichkeit derjenigen physischen Eigenschaften gegeben zu sein, welche von der Krystallform abhängen. *Mitscherlich* war es, welcher 1819 durch seine Beobachtungen an phosphorsauren und arsensauren Salzen die Lehre von der Isomorphie oder vom Isomorphismus zuerst begründete und den Satz aufstellte, dass analog zusammengesetzte Substanzen gleiche Krystallform besitzen. Die Zusammengehörigkeit ähnlicher Mineralien wird dadurch anschaulich gemacht und in ihren Ursachen erfasst.

Die Isomorphie findet zuvörderst für sehr viele regulär krystallisirende Substanzen statt, welche unter Erfüllung der übrigen Bedingungen in der That als isomorph gelten können, sobald nur der Charakter des Krystallsystems derselbe ist, d. h. sobald sie entweder holoëdrisch, oder in gleicher Weise hemiëdrisch ausgebildet sind (z. B. viele gediegene Metalle; Spinell, Chromit und Magnetit; Pyrit und Glanzkobalt). Da jedoch für alle regulären Mineralien die Dimensionen der Grundformen identisch sind, so ist die Isomorphie zwar vollständig vorhanden, aber grossentheils von geringerem Interesse. — Weit wichtiger wird die Erscheinung in den übrigen Krystallsystemen, deren Formencomplexe durch eine Dimensionsverschiedenheit der Grundform getrennt werden, und nur dann als wirklich isomorph (im engeren Sinne) zu betrachten sind, wenn die Grunddimensionen, wo nicht völlig, so doch sehr nahe dasselbe Verhältniss zeigen. In diesen Systemen findet nämlich grösstentheils keine wirkliche Isomorphie, d. h. keine absolute Identität der Form mit völlig gleichen Dimensionen, sondern nur Homöomorphie, d. h. eine sehr grosse Aehnlichkeit der Form mit beinahe gleichen Dimensionen statt.

Die wichtigsten Fälle der Isomorphie bei den nicht-regulären Mineralien bilden folgende Gruppen, deren einzelne Glieder analog zusammengesetzt sind:

Zirkon, Rutil, Polianit, Zinnstein; tetragonal, holoëdrisch;

Zirkon	ZrSiO_4	$a : c = 1 : 0,6404$	} Spaltb. nach ∞P mehr oder weniger vollkommen.
Rutil	TiTiO_4	$> = 1 : 0,6442$	
Polianit	MnMnO_4	$> = 1 : 0,6647$	
Zinnstein	SnSnO_4	$> = 1 : 0,6724$	

Scheelit, Scheelbleierz, Wulfenit; tetragonal, pyram.-hemiëdr.; hemim.

Kupferuranit und Zeunerit; tetragonal.

Wurtzit und Greenockit; hexagonal.

Arsennickel und Antimonnickel; hexagonal.

Korund und Eisenglanz (auch künstliches Cr_2O_3); hexagonal, rhomboëdr.

Kalkspath¹⁾, Manganspath, Eisenspath, Magnesitspath, Zinkspath; hexagonal, rhomboëdrisch;

Kalkspath	CaCO_3	Polkantenw. von R =	$105^\circ 5'$	} Spaltb. nach R.
Manganspath	MnCO_3	>	$106^\circ 56'$	
Eisenspath	FeCO_3	>	$107^\circ 0'$	
Magnesitspath	MgCO_3	>	$107^\circ 22'$	
Zinkspath	ZnCO_3	>	$107^\circ 40'$	

Apatit, Pyromorphit, Mimetesit, Vanadinit; hexagonal, pyramidal-hemiëdrisch.

Arsen, Tellur, Antimon, Wismut; hexagonal, rhomboëdrisch.

Willemit, Phenakit und Troostit; hexagonal, rhomboëdrisch.

Antimonsilberblende und Arsensilberblende; hexagonal, rhomboëdrisch; hemim.

Alunit und Jarosit; hexagonal, rhomboëdrisch.

Antimonglanz, Wismutglanz und Selenwismut; rhombisch.

Skleroklas, Zinckenit, Emplektit und Wolfsbergit; rhombisch.

Arsenkies und Wolfachit; rhombisch.

Enargit und Famatinit; rhombisch.

Aragonit, Cerussit, Strontianit, Witherit; rhombisch mit Zwillingsbildung.

		$\infty P : \infty P$	$\checkmark \infty : \checkmark \infty$	Spaltb.
Aragonit	CaCO_3	$116^\circ 12'$	$108^\circ 26'$	$\infty \checkmark \infty$ deutl., ∞P unvollk.
Cerussit	PbCO_3	$117^\circ 14'$	$108^\circ 16'$	∞P zieml. deutl.
Strontianit	SrCO_3	$117^\circ 19'$	$108^\circ 12'$	∞P deutl.
Witherit	BaCO_3	$117^\circ 48'$	$107^\circ 44'$	∞P deutl., $\infty \checkmark \infty$ unvollk.

Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol; rhombisch ohne Zwillingsbildung.

Manganit, Goethit und Diaspor; rhombisch.

Olivin, Forsterit, Fayalit, Tephroit, Monticellit, Glaukochroit; rhombisch.

Skorodit, Strengit und Reddingit; rhombisch.

Olivenit, Libethenit, Adamin; rhombisch.

Bittersalz und Zinkvitriol; rhombisch (hierher auch der künstliche Nickelvitriol).

Glaserit und Mascagnin; rhombisch.

Eisenvitriol und Kobaltvitriol; monoklin (hierher auch der künstliche Manganvitriol).

Vivianit und Kobaltblüthe (Hörnesit, Symplesit, Cabrerit); monoklin.

Pikromerit und Cyanochrom; monoklin.

Vgl. noch: Jamesonit, Dufrenoy'sit und Cosalit. — Parisit und Cordylit. — Mossit und Tapiolit. — Tantalit und Columbit. — Childrenit und Eosphorit. — Erinit, Dihydrat und Mottramit. — Wagnerit und Triploidit. — Kalkuranit, Uranocircit und Uranospinit. — Epidot, Piemontit, Hancockit und Orthit. — Harmotom, Desmin und Phillipsit. — Datolith, Homilit (Euklas) und Gadolinit. — Kentrolith und Melanotekit.

Von künstlichen Salzen sei als Beispiel aufgeführt die monokline Gruppe:

	$a : b : c$	$< \beta$
$\text{K}^2\text{Mg}[\text{SO}_4]^2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$0,7420 : 4 : 0,5003$	$104^\circ 55'$
$\text{K}^2\text{Zn}[\text{SO}_4]^2 + >$	$0,7446 : 4 : 0,5098$	$105^\circ 27'$
$\text{K}^2\text{Fe}[\text{SO}_4]^2 + >$	$0,7512 : 4 : 0,5111$	$104^\circ 16'$
$\text{K}^2\text{Ni}[\text{SO}_4]^2 + >$	$0,7374 : 4 : 0,4965$	$105^\circ 3'$

1) Wie insbesondere *Tschermak* hervorhob, ist der Kalkspath mit den übrigen rhomboëdrischen Carbonaten eigentlich bloß in der Krystallform und in der groben Spaltbarkeit ähnlich, während sich in allen übrigen Cohäsionserscheinungen, wie in den Aetzeindrücken, der Hervorbringung von Gleitflächen und Schlagfiguren ein durchgreifender Unterschied geltend macht.

	$a : b : c$	$\angle \beta$
$K^2Co[SO_4]^2 + 6H_2O$	0,7327 : 1 : 0,4705	104° 43'
$K^2Cu[SO_4]^2 + >$	0,7701 : 1 : 0,4932	108° 4'
$[NH_4]^2Mg[SO_4]^2 + >$	0,7376 : 1 : 0,4891	107° 6'
$Tl^2Mg[SO_4]^2 + >$	0,7422 : 1 : 0,5002	105° 52'

Es gibt Elemente, mit deren Vorhandensein in bestimmten Verbindungen sehr häufig eine Isomorphie der letzteren Hand in Hand geht, wenn auch diese Elemente als solche untereinander keineswegs sämmtlich isomorph sind. Reihen solcher Elemente sind:

Einwerthig: Cl, Br, J, auch F; ferner K, Na, Li; in einfachen Verbindungen auch $[NH_4]$ und K. — Zweiwerthig: S, Se, auch Te; weiterhin Be, Mg, Zn, Fe, Mn, Co, Ni; sodann Sr, Ba, Pb, bisweilen auch Ca. — Dreiwerthig: Al, Fe, Mn, Cr. — Vierwerthig: Zr, Ti, Sn, auch Si. — Fünferthig: P, As, V, Sb, auch Bi. — Sechswerthig: Mo, W, Cr. — Einwerthig und zweiwerthig: Ag und Cu, Na und Ca. — Dreiwerthig und vierwerthig: Al und Si in mehreren Silicaten.

Innerhalb eines und desselben (nicht-regulären) Krystallsystems können hemiëdrische und tetartoëdrische Substanzen isomorph sein, wie das Beispiel des rhomboëdrisch-hemiëdrischen Eisenglanzes (Polkantenwinkel von $R = 86^\circ$) und des die rhomboëdrische Tetartoëdrie zeigenden Titaneisens ($R = 85^\circ 55'$) erweist, deren Substanzen auch zweifelloso Mischkrystalle bilden.

Bei der Abgrenzung der Erscheinungen der Isomorphie sind, da es sich nicht um Identitäten, sondern nur um Aehnlichkeiten handelt, zwei Fragen zu beantworten, erstens wie weit der Begriff der morphologischen Aehnlichkeit, zweitens wie weit derjenige der chemischen Analogie gefasst werden soll.

Die morphologische Aehnlichkeit wird zunächst überall da zugegeben werden, wo Formen vorliegen, welche demselben Krystallsystem angehören und direct einander sehr nahekommende Winkeldimensionen besitzen. Wie gross in letzterer Hinsicht die Differenzen sein können, um noch das Vorhandensein einer Isomorphie anzuerkennen, muss von der speciellen Beurtheilung, namentlich der sonstigen übereinstimmenden Formentwicklung, von dem Gewicht der vorhandenen chemischen Analogie, von der Fähigkeit, sich an isomorphen Mischungen zu betheiligen, von der Auffassung verwandter Erscheinungen abhängen. So gelten Goethit und Manganit (rhomboëdrisch) noch als isomorph, obschon bei dem ersteren $\infty P 94^\circ 53'$ und $\infty P 117^\circ 30'$, bei dem letzteren $\infty P 90^\circ 40'$ und $\infty P 122^\circ 50'$ misst (demnach nicht unbeträchtliche Abweichungen vorliegen), weil der erstere $FeO[OH]$, der letztere entsprechend $MnO[OH]$ ist, und Eisen- und Manganverbindungen sonst so oft zweifellos isomorph sind; ebenso werden Markasit (FeS_2) und Arsenkies ($FeSAs$) als isomorph betrachtet, trotzdem die Winkel der Grundprismen bei beiden um $5^\circ 7'$ differiren.

Andererseits hat man aber auch innerhalb desselben Krystallsystems Mineralien von analoger Zusammensetzung dann noch als isomorph bezeichnet, wenn sie zwar ganz verschiedene Formen besitzen, aber diese Formen, indem auch sonst der allgemeine Habitus ähnlich ist, wenigstens noch nach rationalen und einfachen Verhältnissen aus einander ableitbar sind. Von diesem Gesichtspunkt aus galten z. B. die nach der allgemeinen Formel $RSiO_3$ zusammengesetzten monoklinen Mineralien Augit und Hornblende als isomorph, weil das Axenverhältniss $a : b : c$ bei dem ersteren 1,090 : 1 : 0,589, bei der zweiten 0,532 : 1 : 0,294 ist, somit sowohl die Axen a als auch die Axen c sich bei Augit und Hornblende wie ca. 2 : 1 verhalten. Das Hornblendeprisma ($124^\circ 30'$) würde, am Augitprisma ($87^\circ 6'$) auftretend, den einfachen Ausdruck $\infty P 2$ gewinnen, das Augitprisma in Combination mit dem Hornblendeprisma als $\infty P 2$ erscheinen; auch in den anderen Zonen sind so Hornblendeprismen an

Augitkrystallen krystallonomisch möglich und umgekehrt. — Ja *Rammelsberg* nannte *Topas* (Axen-Verh. nach ihm 0,528:4:0,954) und *Andalusit* (A.-V. = 0,998:4:0,701), beide rhombisch krystallisirend, isomorph, weil die Axen *a* im Verhältniss 4:1,9, die *c* im Verhältniss 4:3 stehen. *G. Linck* geht auf diesem Gebiet noch weiter und setzt *Eisenspath* und *Titaneisen* mit gänzlich abweichender Spaltbarkeit und Grundform als isomorph, indem bei dem ersteren der Winkel $8R:0R = 82^{\circ} 28'$, bei letzterem der Winkel $5R:0R = 82^{\circ} 52'$, auch $4R$ des einen und $\frac{5}{2}R$ des anderen beinahe gleiche Neigung zu $0R$ haben. Bei solchen gezwungenen Zusammenstellungen erhebt sich natürlich die Frage, weshalb die betreffenden Substanzen ihren Isomorphismus, sofern dieser factisch und begründet existiren sollte, nicht in einer augenscheinlicheren Weise zum Ausdruck bringen, sondern ihn nur in solchen Winkelverhältnissen gewissermassen latent besitzen, die an den Formen selbst kaum je verkörpert erscheinen. In der Krystallreihe jeder Substanz wird sich am Ende ein Winkel finden oder als möglich berechnen lassen, der mit irgend einem anderen bei einer zweiten Substanz sich nahezu deckt. Die Rolle, welche die aus guten Gründen gewählte Grundform spielt, darf bei diesen Vergleichen nicht aus dem Auge verloren werden.

Endlich aber hat man noch den Begriff der Isomorphie dahin zu erweitern versucht, dass dieselbe überhaupt nicht nothwendig eine Identität des Krystallsystems, sondern nur eine Gleichheit oder Annäherung der Dimensionen (gewisser Kantenwinkel) erfordere, wie dies zuerst 1843 von *Laurent* ausgesprochen wurde. Bei dieser Auffassung würden also die Schranken zwischen den Krystallsystemen kein Hinderniss für die Anerkennung der »Isomorphie« bilden. Sofern aber die eigentliche Isomorphie eine Gleichheit oder Aehnlichkeit des Krystallaufbaus in sich schliesst, müssen solche Fälle, wo bei chemisch mehr oder weniger analog constituirten Substanzen bloss eine sehr grosse Aehnlichkeit der Kantenwinkel ohne Uebereinstimmung des Krystallsystems vorliegt, als aus ihrem Rahmen ausgeschlossen gelten. Letztere Erscheinung ist daher auch mit dem besonderen Namen des *Isogonismus* bezeichnet worden. Ein Beispiel desselben gibt sich darin kund, dass Substanzen, welche der

II
allgemeinen Formel $RSiO_3$ entsprechen, mit einem Prismenwinkel von 86° — 87° in drei verschiedenen Systemen krystallisiren, als *Enstatit* und *Hypersthen* rhombisch, als *Augit* und seine Abarten monoklin, als *Rhodonit* triklin, und dass auch sonst, trotz der Abweichung des Systems gewisse einzelne Zonen überraschend ähnliche Winkelverhältnisse aufweisen¹⁾.

Es fragt sich aber nicht nur, wie weit der Begriff der morphologischen Zusammengehörigkeit, sondern auch, wie weit derjenige der Constitutions-Analogie im chemischen Sinne gefasst werden soll. Zunächst wird eine Verbindung mit einer anderen als analog constituirt gelten müssen, in welcher ein oder mehrere Elemente durch ein oder mehrere gleichwerthige völlig übereinstimmend ersetzt werden, so dass auch die Atomzahl beider Verbindungen dieselbe ist; z. B. Al_2O_3 (*Korund*) und Fe_2O_3 (*Eisenglanz*); $FeCO_3$ (*Eisenspath*) und $MnCO_3$ (*Manganspath*); SnO_2 (*Zinnstein*) und TiO_2 (*Rutil*); auch $Ca_5P_3O_{12}Cl$ (*Apatit*) und $Pb_5As_3O_{12}Cl$ (*Mimetesit*); in der That sind die betreffenden Mineralien vollkommen isomorph. Mit Recht wird aber eine Analogie in der chemischen Zusammensetzung auch da noch erblickt, wo ungleichwerthige Elemente sich z. B. in der Weise vertreten, dass in der einen Verbindung 1 Atom eines zweierwerthigen Elements an der Stelle von 2 Atomen eines einwerthigen

1) Ein anderes ausgezeichnetes Beispiel dieser Erscheinung liefern die beiden künstlichen Salze jodsaures Kalium KJO_3 und jodsaures Ammonium $[NH_4]JO_3$, beide analog constituirt; das erstere krystallisirt im Oktaeder des regulären Systems, welches Kantenwinkel von $109^{\circ} 28'$ besitzt; das letztere weist als Grundform eine tetragonale Pyramide auf, deren Polkantenwinkel $109^{\circ} 7'$, deren Randkantenwinkel $110^{\circ} 12'$ messen, also nur ausserordentlich wenig von jenem ersteren Werth abweichen. In einem ähnlichen Verhältniss stehen das wirklich hexagonale schwefelsaure Kali-Lithion ($K, Li.SO_4$) und das analog constituirte, geometrisch beinahe hexagonale ($\infty P = 119^{\circ} 57'$) rhombische schwefelsaure Ammoniak-Lithion ($NH_4, Li.SO_4$).

Elements in der anderen steht, überhaupt sich so ersetzen, dass, unabhängig von der Atomzahl, der chemische Wirkungswert^h derselbe bleibt; demnach wäre z. B. PbS (Bleiglanz) analog constituirt mit $\text{Ag}^{\text{I}}\text{S}$ (Silberglanz); ferner $\text{Be}(\text{Al})^{\text{II}}_2\text{O}^{\text{II}}_4$ (Chrysoberyll) mit $\text{H}^{\text{I}}_2(\text{Al})^{\text{II}}_2\text{O}^{\text{II}}_4$ (Diaspor); das Mol. hat zwar bei ersterem 7, bei letzterem 8 Atome, die Summe der chemischen Werthe (16) ist aber bei beiden gleich. Ein anderes Beispiel einer unmittelbaren Isomorphie, wie sie bei atomistisch ungleichartigen und nur vermöge der Aequivalenz relativ-analog zusammengesetzten Verbindungen zu Stande kommt, bietet diejenige zwischen KCl und $[\text{NH}^{\text{I}}_4]\text{Cl}$ (worin die Gruppe $[\text{NH}^{\text{I}}_4]$ einwerthig wie K ist), oder die zwischen den künstlichen Salzen $\text{K}^{\text{I}}_2\text{Mg} \cdot 2\text{SO}^{\text{II}}_4 + 6\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ und $[\text{NH}^{\text{I}}_4]_2\text{Mg} \cdot 2\text{SO}^{\text{II}}_4 + 6\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$. Eine Analogie derselben Art existirt ferner z. B. zwischen dem Salz zwei- und vierwerthiger Elemente und einem Sesquioxyd, z. B. zwischen den beiden vollkommen isomorphen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{VI}}_3$ (Titaneisen) und $(\text{Fe}^{\text{II}})^{\text{VI}}_2\text{O}^{\text{VI}}_3$ (Eisenglanz); oder zwischen $\text{Be}(\text{Al})^{\text{II}}_2\text{O}^{\text{II}}_4$ (Chrysoberyll) und $\text{R}^{\text{II}}_2\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{VI}}_4$ (Olivin). — $\text{CaWO}^{\text{VI}}_4$ (Scheelit, tetragonal mit dem Axenverhältniss $a : c = 1 : 1,537$) ist absolut isomorph mit der künstlich dargestellten Verbindung $[\text{NH}^{\text{I}}_4]\text{JO}^{\text{VII}}_4$ (tetragonal, A.-V. = $1 : 1,537$). — Hierher gehört auch die vollkommene Isomorphie der beiden triklinen Feldspathe Albit ($\text{NaAlSi}^{\text{I}}_3\text{O}^{\text{II}}_8$) und Anorthit ($\text{CaAl}^{\text{III}}_2\text{Si}^{\text{IV}}_2\text{O}^{\text{II}}_8$); die Valenzensumme für $\text{Na} + \text{Al} + 3\text{Si} = 46$, die für $\text{Ca} + 2\text{Al} + 2\text{Si}$ ebenfalls 46. In ähnlicher Weise kann wohl in Verbindungen Na^2 durch die zweiwerthige Gruppe $[\text{AlCl}]$ gewissermassen ersetzt werden¹⁾.

Einige Beispiele im Mineralreich lassen die Möglichkeit einer isomorphen Vertretung von Fluor (und Chlor) durch Hydroxyl erkennen und erst durch diese Annahme haben sich einfache Formeln ergeben; so sind isomorph $\text{Mg}[\text{MgF}]\text{PO}^{\text{I}}_4$ Wagnerit und $(\text{Mn}, \text{Fe})[(\text{Mn}, \text{Fe})\text{OH}]\text{PO}^{\text{I}}_4$ Triploidit; dieselbe Ersetzung zeigt sich auch bei Topas, Apatit, Prosopit, der Gruppe des Humits. Sie kommt zum Ausdruck sowohl in chemischer Hinsicht durch das wechselnde Quantitätsverhältniss von F, Cl und OH, als in krystallographischer durch das sich demgemäss ändernde Axenverhältniss²⁾.

Sehr bemerkenswerth ist es übrigens, dass es auch gewisse Mineralien gibt, welche zu zweien oder dreien in ihrer ganzen Formentwicklung überaus nahe übereinstimmen, ohne dass bei ihnen weder die engere noch die weitere, weder die

1) Hier mag auch das vielbesprochene Verhältniss von CaCO_3 (Kalkspath) und NaNO_3 (Natronsalpeter) erwähnt werden. Die beiden Mineralien sind überaus genähert in der rhomboëdrischen Form ($R = 105^\circ 5'$ und $106^\circ 33'$), beide mit starker negativer Doppelbrechung, spaltbar nach R; auch die übrigen Cohäsionsverhältnisse des Natronsalpeters stimmen zufolge *Tschermak* ganz mit denen des Kalkspaths überein: durch Pressung entstehen Gleitflächen nach $-\frac{1}{2}R$, durch Eindrücken einer Messerklinge Zwillinge nach $-\frac{1}{2}R$, ferner sind die Schlagfiguren und Aetzeindrücke ganz ident. Ausserdem erkannten *G. Rose* und *Sénarmont*, dass ein rhomboëdrisches Spaltungsstück von Kalkspath innerhalb einer gesättigten Lösung von Natronsalpeter wie in seiner eigenen Substanz rhomboëdrisch fortwächst. Alle diese Beziehungen sprechen für die Thatsächlichkeit einer Isomorphie. Doch ist dieselbe auch bezweifelt worden. *Groth* will dieselbe nicht anerkennen, da von der Möglichkeit, dass salpetersaure und kohlensaure Salze isomorphe Mischungen bilden würden, keine Rede sein könne; *Frankenheim* betrachtete jenes Fortwachsen nur als ein scheinbares, da es sich in Wirklichkeit blos um eine anfängliche gesetzmässige und dann weiter fortgesetzte Verwachsung verschiedener Mineralien handle, wie etwa zwischen Staurolith und Cyanit. Nimmt man übrigens den Stickstoff mit *Kopp* als fünfwerthig an, so besitzen CaCO_3 und NaNO_3 nicht nur gleiche Atomzahl (5) sondern auch gleiche Summe der Werthigkeiten (12). Nicht ohne Belang für die Wirklichkeit einer Isomorphie wären die beiden ferner Thatsachen, dass der künstliche Natronsalpeter auch eine rhombische Form hat, welche mit dem anderen Calciumcarbonat, dem rhombischen Aragonit, gleiche Gestalt besitzt und dass nach *G. Rose* ein Aragonitkrystall in einer Lösung rhombischen Kalisalpers weiterwächst.

2) Bei den künstlich krystallisirten Benzolderivaten konnte jedoch *G. Fels* eine wirklich isomorphe Ersetzung wenigstens von Cl, Br oder J durch OH nicht constatiren (Z. f. Kryst. XXXII. 1900. 359).

absolute noch die relative Analogie in der Constitution vorläge. So wären z. B. ihrer Form nach isomorph: Aragonit, Bournonit und Kalisalpeter; Augit, Borax und Glaubersalz; Anatas und Chlorquecksilber; Schwefel und Skorodit — alles Mineralien, deren chemische Natur gar keinen gegenseitigen Vergleich gestattet. Hier ist daher mit analoger Krystallform keine chemische Beziehung verknüpft, also auch keine Isomorphie vorhanden.

Das entscheidende Merkmal für die wirkliche Isomorphie zweier analog zusammengesetzter Substanzen besteht darin, dass sie die Fähigkeit besitzen, zusammen zu krystallisiren, und sowohl (als »isomorphe Mischungen«) gemeinschaftlich in variirenden Verhältnissen einen homogenen Krystall aufzubauen, welcher nicht etwa ein mechanisches Gemenge ist, als auch anderseits einzeln aus der gegen-theiligen Lösung wie aus der eigenen weiter zu wachsen.

Kopp definiert daher isomorphe Verbindungen als »solche, deren Substanzen in der Art mit gleichem Krystallbildungsvermögen ausgestattet sind, dass sie in gleicher Weise, eine an Stelle einer anderen, mit gleichem Erfolg zu der Bildung eines Krystalls beitragen können«. *Retgers* stellt an die wirkliche Isomorphie noch das Erforderniss, dass die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle continuirliche Functionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden (vgl. S. 313 f.¹⁾).

So mischen sich CaCO_3 und MgCO_3 in variablen Proportionen und erzeugen homogene Individuen. — Hängt man einen Krystall von dunkel weinrothem Chromalaun in eine gesättigte Lösung von farblosem Kalialaun, so wächst er darin, wie in seiner eigenen Substanz fort. Doch hat *Klocke* darauf aufmerksam gemacht, dass ein Alaun in isomorpher Lösung anfänglich niemals direct so weiterwächst, wie in seiner eigenen Lösung, indem er sich zunächst mit einzelnen getrennten, scharf begrenzten Fortwachsungen bedeckt, und erst wenn diese seitlich an einander geschlossen sind, der Krystall sich also nun in seiner eigenen Lösung befindet, geht der Weiterabsatz geschlossen und glattflächig vor sich.

Für die Auffassung der Isomorphie ist die Thatsache bemerkenswerth, dass in einer übersättigten Salzlösung hineingebrachte Krystalle eines isomorphen Salzes, aber auch nur diese, eine sofortige Krystallisation hervorbringen; so z. B. krystallisirt aus einer übersättigten Lösung von $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ das Salz heraus durch Einbringen fester Theile von $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; inactiv, d. h. die Ausscheidung nicht bewirkend, verhalten sich z. B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Das letztere Salz wird alsdann seinerseits zum Krystallisiren gebracht durch $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, nicht durch $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Gewöhnlicher Alaun gelangt unter solchen Umständen zum Krystallisiren durch Chromalaun, Eisenalaun, nicht aber durch andere reguläre Krystalle, wie Chlornatrium, ein Hinweis darauf, dass es, abgesehen von der Form, auch auf die Aehnlichkeit der Constitution ankommt.

Die nähere Ursache der Isomorphie muss in dem analogen Aufbau des Krystallmolecüls, in der völligen oder doch nahezu völligen Congruenz der Structurformen erblickt werden.

¹⁾ Bei Annahme dieses Satzes würde allerdings für das Mineralreich die Anzahl der als isomorph wirklich nachweisbaren Substanzen sehr gering bleiben, theils weil natürlich vorkommende Mischkrystalle nicht bekannt sind, oder wo sie auftreten, die Mischungsreihe für solche Feststellungen zu klein ist, theils weil die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften auf Schwierigkeiten stösst (z. B. des spec. Gewichts wegen vorhandener Verunreinigungen, der optischen wegen Impellucidität). — Es ist sehr fraglich, ob es gerechtfertigt ist, dann die Isomorphie zu bezweifeln, wenn trotz aller sonstigen Uebereinstimmung von Substanzen keine Mischungen derselben vorzukommen pflegen. So kennt man allerdings bis jetzt keine Mischungen der Substanzen von Rutil, Zinnstein, Zirkon, obschon für diese durchaus analog zusammengesetzte Gruppe Axenverhältniss, Formausbildung, Zwillingsverwachsung auf die vollendete Isomorphie hinweisen. Eine sehr geringe Neigung zur Mischung ist auch bei den offenbar isomorphen beiden Rothgültigerzen vorhanden.

Verschieden beantwortet wird die namentlich bei den regulären Mineralien zur Geltung kommende Frage, ob auch Identität der Spaltbarkeit zu den Erfordernissen der Isomorphie gehört; bei der Bejahung derselben könnte dann Steinsalz und Flussspath, oder Chlorsilber und Steinsalz nicht als isomorph betrachtet werden, was allerdings in beiden Fällen annehmbar erscheint; anderseits spricht aber für die Verneinung jener Frage, dass es unangemessen wäre, die Isomorphie von Spinell (mit mangelnder) und Automolit (mit vollkommener oktaëdrischer Spaltbarkeit) oder diejenige der tetraëdrischen Zinkblende ZnS (mit dodekaëdrischer) und der tetraëdrischen Manganblende MnS (mit hexaëdrischer Spaltbarkeit) läugnen zu müssen. Vgl. auch die S. 304 aufgeführten Unterschiede in der Spaltbarkeit bei den zweifellos isomorphen Witherit, Aragonit, Cerussit.

Isomorphe Körper pflegen hinsichtlich der auf ihren Flächen hervorgerufenen Aetzfiguren nahe übereinzustimmen, doch können sie aber auch Verschiedenheiten zeigen, wenigstens was die Lage der Aetzindrücke betrifft. So lässt der Kalkspath nach dem Aetzen mit Salzsäure auf seinen Spaltungsrhomboëderflächen deutliche dreiseitige gleichschenkelige Vertiefungen erkennen, welche ihre Spitze der Polecke des Rhomboëders zuwenden. Umgekehrt (mit der Basis nach der Polecke) liegen die durch Aetzen mit kochender Salzsäure auf den Spaltungsflächen des isomorphen Eisenpaths erzeugten, etwas langgedehnten dreiseitigen gleichschenkeligen Vertiefungen. Dies lässt auf eine entsprechende Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Structur und der Molecularformen dieser Körper schliessen (vgl. dazu die Anmerk. auf S. 304). — Aehnliche Abweichungen kommen nach *Jannettax* bezüglich des thermischen Verhaltens isomorpher Krystalle vor; beim Kalkspath fällt das Maximum der Wärmeleitung mit der Hauptaxe zusammen, während es beim Dolomit und Magnesitpath normal zur Hauptaxe geht; beim Baryt und Cölestin ist das Wärmeleitungs-Minimum zwar normal zur Hauptspaltungsfläche $\infty\bar{P}\infty$, die beiden anderen Axen sind aber mit einander vertauscht, indem das Maximum beim Baryt die Brachydiagonale, beim Cölestin die verticale Axe ist. — Aragonit und Strontianit einerseits, Cerussit und Witherit anderseits, alle formell isomorph, optisch negativ und die spitze Bisectrix parallel der Verticalaxe besitzend, unterscheiden sich dadurch, dass in den beiden ersten die optische Axenebene parallel $\infty\bar{P}\infty$ und $\rho < \nu$, in den letzteren jene Ebene parallel $\infty\bar{P}\infty$ und $\rho > \nu$ ist. Künstliches Kaliumchromat K_2CrO_4 hat positiven und Kaliumsulfat K_2SO_4 negativen Charakter der Doppelbrechung.

Isodimorphie herrscht zwischen zwei oder mehreren Substanzen, wenn von ihnen eine jede zwei dimorphe Modificationen aufweist, und diese wiederum unter sich zu je zwei in gleicher Weise isomorph sind: die eine Substanz besitzt die beiden Dimorphieen A und B, die andere diejenigen A' und B', und A ist dann mit A', B mit B' isomorph. So sind Kalisalpeter und Natronsalpeter isomorph sowohl im Bereich des hexagonal-rhomboëdrischen als des rhombischen Systems; die Sulfate von Mg, Zn, Ni, Co, Fe, je mit 7 Mol. H_2O (entweder natürlich vorkommend oder künstlich dargestellt) sämtlich einerseits rhombisch-, anderseits monoklin-isomorph. Eine isodimorphe Gruppe bilden auch TiO_2 (tetragonal als Rutil, rhombisch als Brookit) und SnO_2 (tetragonal als Zinnstein, rhombisch künstlich erhalten). Ferner das Eisenmetaniobat FeNb_2O_6 (tetragonal als Mossit, rhombisch als Columbit) und das Eisenmetatantalat FeTa_2O_6 (tetragonal als Tapiolit, rhombisch als Tantalit).

Die Verhältnisse der Isomorphie sind dazu angethan, allerhand Schlussfolgerungen betreffs der Heteromorphie aufzustellen, wodurch dem Kreise der heteromorphen Substanzen eine wesentliche Erweiterung zu Theil werden würde. Die rhomboëdrischen Carbonate von Mg, Fe, Mn, Zn sind mehr oder weniger isomorph mit CaCO_3 als Kalkspath; die rhombischen Carbonate von Ba, Sr, Pb sind isomorph mit CaCO_3 als Aragonit; wegen der Dimorphie von CaCO_3 ist es daher an sich wahrscheinlich, dass

die übrigen als rhomboëdrisch bekannten Carbonate auch in der rhombischen Aragonitform, und umgekehrt die bis jetzt nur als rhombisch bekannten auch in der rhomboëdrischen Kalkspathform krystallisiren können, wengleich die wirkliche Zweigestaltigkeit bis jetzt sicher bloß bei dem Kalkcarbonat angetroffen wurde. In der That hat auch der Plumbocalcit, eine Mischung von CaCO_3 und PbCO_3 , die Form des Kalkspaths, zur Unterstützung jener Folgerung, dass das Bleicarbonat als solches rhomboëdrisch krystallisiren könne; auch gibt es rhomboëdrische Kalkspathe mit einem Gehalt an SrCO_3 oder an BaCO_3 . In solchem Falle, wo es sich nicht um eine offenbare Dimorphie reiner krystallisirter Substanzen handelt, sondern die Dimorphie nur durch eine Betheiligung an Mischkrystallen realisirt und zu erschliessen wäre, redet Brauns von Kryptodimorphie; PbCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 wären also kryptodimorph, CaCO_3 offen dimorph. — Die Silicate Mg^2SiO_4 , Fe^2SiO_4 , Mn^2SiO_4 und deren Mischungen sind isomorph rhombisch (Forsterit, Fayalit, Olivin, Tephroit); die entsprechenden Zn^2SiO_4 (Willemit), Be^2SiO_4 (Phenakit) isomorph rhomboëdrisch. Da nun im Tephroit auch Zn^2SiO_4 vorkommt, und da es umgekehrt ein rhomboëdrisches, dem Willemit isomorphes Mineral gibt, der Troostit, in welchem neben Zn^2SiO_4 stets Mn^2SiO_4 (oft auch Mg^2SiO_4 und Fe^2SiO_4) vorkommt, so darf man glauben, die neutralen Silicate von Mg, Fe, Mn auch in der rhomboëdrischen Willemitform, diejenigen von Be, Zn auch in der rhombischen Olivinform zu finden. — Das Kupfer krystallisirt regulär, das Zink künstlich hexagonal, gleichwohl sind die künstlichen Legirungen Cu^mZn^n (Messing, Rothguss) regulär; daraus würde folgen, dass auch das Zink regulär krystallisiren könne. Zinn ist nur tetragonal, Eisen nur regulär bekannt; dennoch sind die Legirungen Fe^mSn^n tetragonal. Sehr sonderbar ist, dass Goldamalgam Au^2Hg^3 tetragonal ist, da doch sowohl Gold als Quecksilber nur regulär krystallisiren und auch das Silberamalgam dem regulären System angehört.

Wenn überhaupt, wie dies häufig der Fall ist, analog constituirte Verbindungen wider Erwarten nicht isomorph sind, so liegt die begründete Vermuthung nahe, dass dies eine Folge ihrer Hetermorphie ist, und wir von den zwei Gestalten bis jetzt nur bei der einen Verbindung die eine, bei der anderen die andere kennen.

Mitunter hat sich die Richtigkeit derartiger Speculationen bestätigt. Ag^2S war bekannt als regulärer Silberglanz, das analog constituirte Cu^2S als rhombischer Kupferglanz, und ausserdem war Cu^2S künstlich in regulärer Form erhalten sowie im regulären Japait mit Ag^2S zusammenkrystallisirt gefunden worden; der Schluss lag somit nahe, dass auch umgekehrt Ag^2S rhombisch krystallisiren könne, wie es in der That bei dem rhombischen Silberkupferglanz $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Ag}^2\text{S}$ der Fall ist. — Schwefelzink ZnS krystallisirt gewöhnlich regulär als Zinkblende, das so ähnliche Schwefelcadmium CdS hexagonal als Greenockit; diese Differenz musste Wunder nehmen, bis man ZnS auch in hexagonalen Krystallen künstlich darzustellen vermochte und natürlich als Wurtzit fand; es ist darnach kaum zweifelhaft, dass es auch umgekehrt reguläres CdS gibt. — Der für sich anfangs nur rhombisch bekannte Zinkvitriol krystallisirt mit monoklinem Eisenvitriol in monoklinen Mischkrystallen; schien er deshalb auch selbst monokliner Form fähig zu sein (wie der analog zusammengesetzte Magnesiavitriol thatsächlich rhombisch und monoklin dimorph war), so wurde er später in monokliner Gestalt künstlich dargestellt.

Dass bei einer durch solche Folgerungen supponirten Hetermorphie eine Substanz dennoch bis jetzt bloß in der einen Form gefunden wurde, dies liegt möglicherweise daran, dass diese es ist, welche der stabileren Gleichgewichtslage der Molecüle entspricht, während die andere, bis jetzt nur vorauszusetzende Modification mit unbeständigerem Molecularzustande verknüpft ist (wie z. B. die monokline Form des Schwefels) und sie sich deshalb nur in Mischungen kundgibt, wo sie sich an eine andere stabile und eminent krystallisationsfähige isomorphe Substanz anlehnen kann. So scheint das Bleicarbonat nur da rhomboëdrisch krystallisiren zu können, wo es sich mit Kalkspaths Substanz an dem Aufbau eines Individuums betheiligt.

Anm. 1. Als Morphotropie bezeichnete *Groth* diejenige Einwirkung auf die Form, welche bei einer krystallisirbaren Substanz vermöge der Substitution des Wasserstoffs durch andere Atome oder Atomgruppen in gesetzmässiger Weise hervorgerufen werde. Bei den von ihm zunächst an organischen Substanzen darüber angestellten Untersuchungen hat sich die Aenderung theilweise derart herausgestellt, dass bei rhombisch krystallisirten Substanzen zwei Axen fast ihre Werthe behalten, und nur die dritte sich stärker verändert. Mit der Substitution von Cl gegen H im rhombischen Benzol stellt sich das monokline System ein; in der Derivatenreihe des Naphthalins bringen Br und Cl gleiche morphotropische Wirkung hervor, sind isomorphotrop.

Betrachtet man die Morphotropie als die aus der partiellen Aenderung der Zusammensetzung resultirende gesetzmässige Aenderung der Form, so würde dieselbe gewissermassen einen speciellen Fall der Isomorphie darstellen. Sie würde abhängen von der Art des neu eintretenden Atoms oder Atomcomplexes, von der Disposition der zum Ausgang gewählten Substanz, solche Veränderungen an sich zu erfahren, von dem Maass der Symmetrie-Eigenschaften, welche sie besitzt, wohl auch von der Grösse des Molecüls. Die morphotropische Wirkung könnte über die Schranken hinwegsetzen, welche die geometrischen und physikalischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Krystallsystemen aufrichten. — Hauptsächlich haben diese Betrachtungen Bedeutung für die Krystallisation der organischen Kohlenstoffverbindungen und anderer künstlich erzeugter Substanzen. Immerhin hat sich herausgestellt, dass vielfach in den homologen Derivaten sich die morphotropische Kraft der eintretenden Gruppen nicht in derselben gleichsinnigen Weise geltend macht, also die Beziehungen nicht constant sind¹⁾.

Anm. 2. Eine Untersuchung der monoklinen Doppelsalze von der allgemeinen Form $\overset{\text{I}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{R}}[\text{SO}_4]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, wobei $\overset{\text{I}}{\text{R}} = \text{K, Rb, Cs}$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$, sowie der neutralen Sulfate und der Selenate von K, Rb, Cs, hat *Tutton* zu dem wichtigen Schluss geführt, dass hier die morphologischen und physikalischen Eigenschaften dieser isomorphen Substanzen Functionen des Atomgewichts der unter einander vertauschbaren, derselben Gruppe des periodischen Systems angehörigen Elemente sind (Z. f. Kryst. XXI. 1893. 491; XXIV. 1895. 4; XXVII. 1897. 143; XXIX. 1898. 63; vgl. auch *Muthmann* über die Permanganate jener Alkalimetalle, ebendas. XXII. 1894. 527). Nach *G. Linck's* Annahme ist dies eine allgemein gesetzliche Thatsache, welche er als katamere Eutropie oder Eutropie schlechthin bezeichnet (ebendas. XXVI. 1896. 280).

§ 450. **Isomorphe Mischungen.** Eine für die Chemie wie für die Mineralogie äusserst wichtige (auch schon im vorigen Paragraph angedeutete) Thatsache ist es, dass isomorphe Elemente oder Verbindungen in schwankenden und unbestimmten (d. h. stöchiometrisch nicht abgemessenen) Verhältnissen zu einem homogen erscheinenden Individuum zusammenkrystallisiren können, welches dann vermöge seiner Form mit in die isomorphe Gruppe hineingehört. Hier finden

4) Auffallend ist das gegensätzliche Verhalten von Ca einerseits, Mg, Fe, Mn, Zn anderseits. Die Form der Carbonate, Sulfate, Silicate ändert sich oft nur in ganz geringfügiger Weise, wenn statt des Mg die entsprechenden Mengen von Fe, Mn, Zn eintreten. So sind z. B. MgSiO_3 und FeSiO_3 im rhombischen Enstatit und Hypersthen völlig isomorph. Dagegen verändert sich die Krystallform ganz erheblich, wenn anstatt des Mg das Ca in die Verbindung eintritt: das analoge CaSiO_3 ist als Wollastonit monoklin und auch sonst mit den vorigen formell nicht zu vergleichen. Ebenso sind Magnesit MgCO_3 und Eisenspath FeCO_3 durchaus isomorph, während Kalkspath CaCO_3 zwar auch morphologisch und in der Spaltbarkeit übereinstimmt, aber in anderen Cohäsionsverhältnissen (Schlagfigur, Aetzfigur) abweicht. Der Gegensatz zeigt sich auch darin, dass in der Spinellgruppe $\overset{\text{II III}}{\text{RR}^2\text{O}_4}$ das zweiwerthige R aus Mg, Fe, Mn, Zn bestehen kann, aber Ca nie in diese Verbindungen eintritt. — Die Carbonate von Ca, Ba, Sr, Pb sind zwar alle völlig isomorph, aber das Sulfat von Ca (Anhydrit) kann nicht als isomorph mit den Sulfaten von Ba, Sr, Pb gelten.

also übereinstimmend constituirte und struirte Krystallmolecüle einer wie einer anderen Substanz beim Wachsthum des Krystalls als Bausteine gleichmässig Verwendung. Der frühere Sprachgebrauch drückte dies auch so aus, dass in einer und derselben chemischen Verbindung isomorphe Bestandtheile sich gegenseitig vertreten oder für einander vicariiren können, ohne dass dadurch die Krystallform und die von dieser abhängigen physischen Eigenschaften eine wesentliche Veränderung erleiden.

Ein Beispiel einer solchen isomorphen Mischung ist ein rhombischer Olivinkrystall, welcher aus den isomorphen Silicaten Mg^2SiO_4 (der Substanz des Forsterits) und Fe^2SiO_4 (derjenigen des Fayalits) besteht (vgl. S. 310). Oder ein aus einer Lösung von Bittersalz, Zinkvitriol und Manganvitriol gewachsener Krystall, welcher alle drei isomorphen Sulfate gleichzeitig enthält und die rhombische Form der letzteren selbst darbietet; bei der Analyse würde derselbe daher die Zusammensetzung $x(\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}) + y(\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}) + z(\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O})$ liefern. — Die Mischkrystalle sind von ganz homogener Beschaffenheit und das Vorhandensein einer Mischung tritt erst durch die chemische Analyse und deren Vergleichung mit der Zusammensetzung anderer isomorpher Substanzen hervor¹⁾. Das Verhältniss der Componenten ändert sich stetig mit der Zusammensetzung der Lösung, aus welcher sich die Mischkrystalle absetzen. — Das schwankende Mischungsverhältniss und die Isomorphie der zusammensetzenden Glieder unterscheidet die isomorphen Mischungen von den constanten Molecularverbindungen der Doppelsalze, welche auch nach allen Erfahrungen niemals mit einem ihrer Componenten isomorph sind und einen Schmelzpunkt besitzen, der in gar keiner Beziehung zu den Schmelzpunkten der letzteren steht. — *Nepomuk Fuchs* hat bereits 1815 vor der Entdeckung der Isomorphie auf das Verhältniss der sog. vicariirenden Bestandtheile aufmerksam gemacht.

Die Formeln der isomorphen Mischungen werden oft so geschrieben, dass das den einzelnen zusammenkrystallisirten Gliedern Gemeinsame nur einmal gesetzt wird; so bedeutet z. B. $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ eine isomorphe Mischung von CaCO_3 , MgCO_3 und FeCO_3 . Bei der Ableitung der Formel werden die aus den Analysenresultaten und den Atomgewichten sich ergebenden Verhältnisszahlen (S. 294) für alle sich gleichsam isomorph vertretenden Elemente oder Verbindungen zusammengefasst und dann als gemeinsamer Quotient betrachtet.

Sehr viele Mineralien sind als isomorphe Mischungen zu deuten, z. B. die Fahlerze, zahlreiche andere Schwefelmetalle, Glieder der Spinell-, der Kalkspathgruppe, die meisten Granaten, Turmaline, Amphibole, Pyroxene, Plagioklase u. s. w. Die Erkenntniss ihrer Zusammensetzung gelingt nur von dem Gesichtspunkt aus, dass sie eben isomorphe Mischungen von Grundverbindungen darstellen. Die spärliche Gegenwart mancher anscheinend fremder Stoffe, die früher wohl als Verunreinigungen galten, erklärt sich durch das Zugemischtssein isomorpher Substanz, z. B. die geringen Quantitäten von Mg im Kalkspath, von Ca im Albit, von Na im Anorthit, von Sr im Baryt u. s. w. — Für manche isomorphe Mischungen sind

1) Die Erscheinung, dass ein Krystall aus schalenförmig sich umhüllenden Schichten von etwas abweichender chemischer Zusammensetzung und gewöhnlich auch verschiedener Farbe besteht (§ 68), kann nicht als isomorphe Mischung aufgefasst werden; die einzelnen Schichten desselben stellen allerdings gewöhnlich als solche isomorphe Mischungen in verschiedenen Verhältnissen dar.

Die Mischungsfähigkeit zweifellos isomorpher Substanzen scheint übrigens manchmal nicht in ganz beliebiger Weise, sondern nur innerhalb gewisser Grenzen stattzufinden; so hebt *Weinschenk* hervor, dass Eisenoxydulgranaten mit wenig Kalk, und Kalkgranaten mit wenig Eisenoxydul vorhanden sind, während solche, in denen FeO und CaO in annähernd gleicher Menge auftreten, bisher völlig unbekannt sind.

übrigens die Grundverbindungen als solche isolirt noch nicht aufgefunden worden, z. B. die Verbindung FeSiO_3 , welche sich mit Enstatit-Substanz (MgSiO_3) in den Mineralien Bronzit und Hypersthen mischt. Namentlich in der so zahlreichen Gruppe der Silicate übt das gleichzeitige Vorhandensein verschiedener isomorpher Verbindungen vorzüglich dann einen sehr wesentlichen Einfluss auf den Habitus derselben aus, wenn anscheinend die Oxyde schwerer Metalle für Erden und Alkalien eintreten. In diesem Falle müssen nämlich die übrigen, von der Krystallform nicht unmittelbar abhängigen physischen Eigenschaften, wie z. B. Härte, specifisches Gewicht, Farbe, Glanz und Pellucidität grösseren oder geringeren Veränderungen unterliegen; wofür u. A. der Pyroxen, Amphibol, Granat, Epidot sehr auffallende Belege liefern, indem ihre Varietäten z. Th. ausserordentlich abweichend erscheinen. Diese Verschiedenheiten des Habitus können jedoch nicht zu einer specifischen Trennung berechtigen, so lange sie für die morphologischen Eigenschaften gar nicht, für die physischen und chemischen aber nur innerhalb solcher Grenzen stattfinden, dass die durch sie bedingten verschiedenen Varietäten durch allmähliche Uebergänge mit einander verknüpft werden.

Wenn zwei Verbindungen von analoger chemischer Constitution sich in verschiedenen Verhältnissen mischen und dabei doch Krystalle von übereinstimmender Form erzeugen, so darf man daraus umgekehrt auf die Isomorphie dieser Verbindungen schliessen. Vgl. auch S. 308.

Merkwürdig ist es, dass, während in gewissen Silicaten die Zumischung von isomorphen Metallsilicaten zur Regel gehört, in anderen Silicaten fast gar keine Spur oder doch nur sehr selten etwas von diesem Verhältniss zu finden ist (Feldspathe, Zeolithe).

Was die Molecularstruktur eines isomorphen Mischkrystalls anbelangt, so ist die Vorstellung, denselben als aus den Molecülen der beiden isomorphen Substanzen aufgebaut zu betrachten, wohl berechtigter als diejenige, dass er aus gleichartigen Molecülen bestehe, von denen jedes schon die betreffende Mischung darstellt.

Wenn *van't Hoff* die isomorphen Mischkrystalle zu den »festen Lösungen« rechnet, in welchem Falle schon die einzelnen Molecüle als gemischt gelten müssten, so werden die bisherigen Beobachtungen vielfach als nicht genügend zu einem exacten Beweis dieser Anschauung betrachtet. Während nämlich die Eigenschaften der festen Lösungen im Allgemeinen nicht additiv sind, erweisen sich diejenigen der isomorphen Mischkrystalle auf vielen Gebieten gerade als rein additiv. Doch sind diese Fragen zur Zeit noch nicht erledigt, wie denn nach *Bodländer* bei den letzteren der Gang der Schmelzpunkte ein anderer ist, als er sich aus den Gesetzen für feste Lösungen ergeben würde, dagegen nach *Sommerfeldt* Löslichkeit und Lösungswärme, als nicht additive Eigenschaften zu Gunsten der Auffassung von *van't Hoff* sprechen.

Von vielem Interesse sind die Fragen, wie sich die Krystallform der isomorphen Mischung zu derjenigen ihrer Grundverbindungen im Specielleren verhält und in welchem Einklang die physikalischen Eigenschaften der ersteren mit denen der letzteren stehen.

Da die Grundverbindungen immer kleine Differenzen ihrer Dimensionsverhältnisse aufweisen, so sollte man wohl in formeller Hinsicht erwarten, dass die Krystalle der Mischungen sich nicht nur innerhalb dieser Grenzunterschiede halten, sondern auch der Form derjenigen Grundverbindung am nächsten anschliessen, welche am reichlichsten bei der Mischung theilhaftig ist. Nur in sehr wenigen Fällen zeigt sich diese

Voraussetzung einer geometrischen Continuität erfüllt; anderseits kennt man manche Belege dafür, dass das Verhältniss zweier isomorpher Verbindungen in einer Mischung mit der krystallographischen Entwicklung nicht im Einklang steht. So gibt es rhomboëdrische Mischungen von MgCO_3 und FeCO_3 , welche, obschon der Polkantenwinkel der ersten Grundverbindung stumpfer ist ($107^\circ 30'$) als der der zweiten ($107^\circ 0'$), dennoch einen um so schärferen Polkantenwinkel besitzen, je grösser das Verhältniss des Mg ist. *Groth* hat sogar gefunden, dass bei den rhombischen isomorphen Mischungen von überchlorsaurem Kali (KClO_4) und übermangansaurem Kali (KMnO_4) die Kantenwinkel zum Theil gar nicht innerhalb derjenigen Differenzen fallen, welche die beiden Grundverbindungen aufweisen. *Neminar* hat auch für den Baryto-Cölestin dar, dass seine Winkel keineswegs zwischen denen seiner Grundverbindungen (Baryt und Cölestin) schwanken. Nach *M. Bauer* liegen ebenso bei den Gliedern der Olivinreihe die Winkelwerthe der eisenreichen Mischungen nicht zwischen denen des Fayalits und Forsterits, sondern ausserhalb derselben (N. Jahrb. f. Min. 1887. I. 35). — Isomorphe Mischungen können auch gebildet werden von Substanzen, welche hinsichtlich der Theilflächigkeit abweichen, z. B. von dem rhomboëdrisch-hemiëdrischen Eisenglanz und dem rhomboëdrisch-tetartoëdrischen Titaneisen.

Die optische Beschaffenheit der isomorphen Mischungen erweist sich häufig geregelt nach derjenigen der zusammengetretenen Verbindungen. Doch ist zum Zusammenkrystallisiren isomorpher Substanzen eine völlige Uebereinstimmung der optischen Charaktere nicht unbedingt erforderlich. — Bei den optisch einaxigen Mineralien besitzen die vereinigten Componenten gewöhnlich gleichartigen Charakter; wäre dies nicht der Fall, so würde theoretisch eine gleichmässige Mischung eines optisch positiven und eines optisch negativen Gliedes isotrop ausfallen (vgl. unten), und mit dann wachsender Betheiligung eines abweichend beschaffenen Gliedes die Doppelbrechung zunehmen. — Auch bei rhombischen isomorphen Mischungen haben die einzelnen Componenten in der Regel gleichartige optische Orientirung und die Differenz beschränkt sich blos auf die Grösse des Axenwinkels; *Penfield* erwies z. B. auf diesem Gebiet beim Topas einen Zusammenhang zwischen dem Werth des optischen Axenwinkels und dem Maass des gegenseitigen Ersatzes von Fluor und Hydroxyl. — Beim Variiren des Axenwinkels kann es vorkommen, dass z. B. die Verticalaxe c in der einen Mischung die spitze Bisectrix, in der anderen, bei der Aufstellung ebenso gerichteten und die Elasticitätsaxen in gleicher Orientirung besitzenden Mischung die stumpfe Bisectrix darstellt, daher der optische Charakter der Doppelbrechung verschieden ist und auch das Symbol $\rho : \nu$ sich gegensätzlich verhält. In diesem Falle zeigt sich wohl eine Abhängigkeit des optischen Axenwinkels von dem Verhältniss der Mischung. So fand *Tschermak*, dass in der Bronzitreihe, welche Mischungen von MgSiO_3 und FeSiO_3 darstellt, mit der Zunahme der zweiten Verbindung, also dem Wachsen des Eisengehalts, auch der positive Axenwinkel sich vergrössert, so dass hier theils positiv (eisenarme), theils negativ (eisenreiche) sich verhaltende Exemplare vorkommen. Bei ungleichförmiger Mischung könnte dann der Krystall an einer Stelle positives, an einer anderen negatives Verhalten zeigen. — Es kann aber auch der seltene Fall eintreten, dass die Axenebene in den beiden Componenten ihrer Lage nach nicht übereinstimmt. Die beiden isomorphen Salze rechtsweinsaures Natrium-Kalium (Seignettesalz) und rechtsweinsaures Natrium-Ammonium (Ammonium-Seignettesalz) besitzen zwar gleiche Axenwinkel und $\rho > \nu$, aber die optische Axenebene ist in dem ersteren $\infty\bar{P}\infty$, in dem letzteren $\infty\bar{P}\infty$; dennoch mischen sich die beiden und nach *Sénarmont* zeigen die Mischkrystalle bei wachsendem Gehalt an dem Ammoniumsalz immer kleinere Axenwinkel, bis bei einem bestimmten Gehalt zuerst der Axenwinkel für Roth, dann derjenige für Violett = 0 wird und bei noch steigendem Gehalt die Axen wiederum und zwar in einer zu der anfänglichen senkrechten Ebene ($\infty\bar{P}\infty$) auseinandergehen. — Ferner zeigt auch die Aragonitgruppe (s. S. 309), dass verschiedene Isomorphie vorkommen kann — und auch isomorphe Mischungen möglich sind — selbst wenn die optischen Eigenschaften sich nicht alle genau decken.

Ein Beispiel hierher gehöriger Beziehungen liefert folgende Tabelle über die Glieder der Olivengruppe, Mischungen von Fe^2SiO_4 und Mg^2SiO_4 (nach *Penfield* und *Forbes*):

	FeO in %	$2V$, gemessen über $\alpha = b$	β für gelb
Fayalit, Rockport	68,4	$49^\circ 50'$	1,864
Hortonolith, Monroe	47,3	$69^\circ 24'$	1,794
Olivin, Auvergne	13,0	$89^\circ 36'$	1,692
» Vesuv	12,6	$89^\circ 42'$?
» Hawaii	10,3	$91^\circ 2'$?
» Aegypten	9,2	$94^\circ 19'$	1,678
» Neu-Mexico	8,6	$94^\circ 24'$?
» Unbekannt	?	$92^\circ 14'$	1,678
» Ostindien	?	$92^\circ 45'$	1,670
Forsterit, Vesuv	2	$93^\circ 50'$	1,657

Mit der Abnahme des Eisengehalts nimmt der opt. Axenwinkel $2V$ constant zu und zwar erfolgen die Aenderungen viel schneller am Fe-reichen als am Mg-reichen Ende der Reihe. Mit der Verminderung von Fe nimmt der mittlere Brechungsquotient β ab, sowie auch die Stärke der Doppelbrechung. Bei einem FeO-Gehalt von ca. 12 pCt. wird $2V$ etwa 90° für gelbes Licht. Olivine mit einem grösseren FeO-Gehalt als 12 pCt. haben $\alpha = b$ zur spitzen Bisectrix und sind negativ, solche mit geringerem FeO-Gehalt haben $c = a$ zur spitzen Bisectrix und sind positiv.

Aehnlich verhält es sich bei den isomorphen Mischungen des monoklinen Systems. Hier braucht sich bei den Componenten nur zu decken, dass eine Elasticitätsaxe die Orthodiagonale ist und die beiden anderen in der Symmetrieebene liegen. Ein Beispiel von der Beeinflussung der specielleren optischen Beschaffenheit durch das Mischungsverhältniss liefern die der Diopsidreihe angehörigen Silicate $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. In beiden geht die optische Axenebene parallel dem Klinopinakoid, aber der Winkel $c : a$ ist in der ersteren Substanz $51^\circ 6'$, in der letzteren $44^\circ 4'$. In den Mischkrystallen ist nun, wie abermals *Tschermak* zeigte, dieser Winkel kleiner als $51^\circ 6'$ und nähert er sich um so mehr dem Werthe von 44° , je mehr von der zweiten eisenhaltigen Substanz darin vorhanden ist; zugleich wird auch hier, wie beim Bronzit (s. oben) mit dem Eisengehalt der positive Axenwinkel grösser (Min. Mittheil. 1871. 17). — Im triklinen System können die sich mischenden Substanzen im Allgemeinen optisch ganz verschieden sein. Für die Plagioklase, welche Mischungen von Albit und Anorthit sind, hat aber *Schuster* nachgewiesen, dass sich Orientirung, Dispersion und Axenwinkel entsprechend dem Mischungsverhältniss ändert (vgl. den speciellen Theil); hier ist es z. B. möglich, aus der regelmässigen Aenderung des auf den Spaltflächen abzumessenden Auslöschungswinkels direct das Mischungsverhältniss und damit die chemische Zusammensetzung zu bestimmen.

Wird durch isomorphe Mischung eine innere Spannung erzeugt, so kann der Mischkrystall sich optisch anders verhalten als die beiden Componenten: zwei als solche einfachbrechende Alaune liefern doppeltbrechende Mischkrystalle (S. 248).

Dufet stellte mehrere Mischungen von isomorphem Nickel- und Magnesavitriol dar und fand, dass der mittlere Brechungsquotient mit Zunahme des einen höheren Brechungsquotienten besitzenden Nickelsalzes fortwährend proportional wächst; nach ihm verhalten sich die Differenzen zwischen den Brechungsquotienten einer Mischung zweier isomorpher Salze und denjenigen der reinen Salze selbst umgekehrt wie die Anzahl der in der Mischung enthaltenen Aequivalente beider Salze. Auch *Soret* zeigte, dass bei Mischungen von Kalium- und Ammonium-Alaun eine Proportionalität der Brechungsquotienten vorliegt; vgl. auch die obigen Angaben über die Olivengruppe; die Brechungsquotienten des Alstonits $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{CO}_3$ liegen allerdings nicht zwischen denen des Witherits und Aragonits. — *Mallet* betrachtet es als in der That erwiesen, dass die optischen Eigenschaften der isomorphen Mischungen durch einfache Summation der Einzelwirkungen der sich mischenden Körper zu Stande kommen.

Bodländer untersuchte isomorphe Gemische zweier circularpolarisirender Substanzen (unterschwefelsaures Blei und Strontium) und fand das optische Drehungsvermögen proportional mit der chemischen Zusammensetzung der Salzgemische.

Bei den wirklich isomorphen Mischungen scheint sich das spec. Gewicht gemäss dem procentarischen Verhältniss der Componenten zu regeln. In der Plagioklasgruppe variirt es so genau mit dem Mischungsverhältniss, dass bei reinen und frischen Substanzen direct aus dem einen auf das andere ein Schluss gezogen werden kann. Dasselbe ist zufolge *Retgers* an Mischkrystallen von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat sowie an solchen von Kaliumalaun und Thalliumalaun, ferner von Magnesiumvitriol und Eisenvitriol der Fall. — *Fr. W. Küster* befand den Schmelzpunkt isomorpher Mischungen zwischen den Schmelzpunkten der reinen Componenten liegend und aus diesen berechenbar nach der Mischungsregel unter Zugrundelegung des molecularen Verhältnisses (*Z. f. phys. Chem.* V. 1890. 605; VIII. 1894. 577).

Anm. Ob eine moleculare Mischung zweier chemisch und krystallographisch einander völlig fernstehender Substanzen zu einem homogenen Krystall möglich sei, ist noch Gegenstand der Controverse. Vorkommnisse, welche hierher zu gehören scheinen und wegen der vollständigen gegenseitigen Abweichung der Componenten nicht als isomorphe Mischungen im gewöhnlichen Sinne gelten können, selbst wenn dieser Begriff die weiteste Ausdehnung erfährt, hat man Mischungsanomalieen genannt. So bildet der farblose reguläre Salmiak mit sonst monoklinem Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$) braune doppeltbrechende Würfel. Ob sich hier eine unbekannte reguläre Form des Eisenchlorids trotz des Constitutionsgegensatzes mit Salmiak mischt, oder ob es sich um »feste Lösungen« von doppeltbrechendem Eisenchlorid in Salmiak handelt, oder ob im Salmiak intramoleculare Hohlräume, die mit Eisenchlorid gefüllt sind, vorliegen, oder ob die beiden nicht isomorphen Substanzen dennoch eine der isomorphen gleiche wirkliche Mischfähigkeit besitzen — diese Fragen sind zur Zeit noch nicht endgültig erledigt. Nach *Doss* können auch rhomboëdrische Calcitindividuen eine moleculare Beimischung von Gyps führen, indem in den gypshaltigen Calciten weder eingewachsene Gypspartikel noch flüssige Einschlüsse von Gypslösung erkennbar sind.

II. Abtheilung. Von den chemischen Reactionen der Mineralien.

§ 454. **Wichtigkeit derselben.** Unter dem Namen der chemischen Reactionen der Mineralien sind alle diejenigen Erscheinungen und Veränderungen begriffen, welche die Mineralien zeigen, wenn sie entweder auf dem trockenen oder auf dem nassen Wege auf ihre qualitative Zusammensetzung geprüft werden. Dazu bedarf es nur solcher Operationen, welche mit sehr kleinen Quantitäten des Minerals sowie mittels kleiner und einfacher Apparate ausgeführt werden. Es liefern aber diese chemischen Reactionen äusserst wichtige Merkmale zur Bestimmung und Unterscheidung der Mineralien; Merkmale, welche einen um so grösseren Werth besitzen, weil sie von der besonderen Ausbildungsform der Mineralien gänzlich unabhängig sind, und an jedem kleinen Splitter oder Korn zu einer Erkennung derselben gelangen lassen. — Da nun bei verbreiteteren Mineralien die wichtigeren Reactionen besonders angegeben werden sollen, und die Erscheinungen, durch welche sich diese letzteren kund geben, wesentlich auf den Reactionen der einzelnen Bestandtheile der Mineralien beruhen, so kann sich die folgende allgemeine Betrachtung zunächst nur auf die Reactionen der wichtigeren Bestandtheile beziehen, wobei vorzugsweise die Prüfung vor dem Löthrohr berücksichtigt werden soll.

Kleine Stücke von der Grösse eines Hanfkorns, feine Splitter von einem halben cm Länge sind gewöhnlich vollkommen ausreichend, wenigstens für die Prüfungen auf dem trockenen Wege, bei welchen in der Regel die Anwendung grösserer Stücke nicht einmal rathsam ist. — Auf welche Weise die quantitative Analyse der Mineralien, die Trennung und die Quantitätsbestimmung der einzelnen Bestandtheile vorgenommen wird, darüber können sich die vorliegenden »Elemente« nicht verbreiten.

3. Prüfung der Mineralien auf dem trockenen Wege.

§ 452. **Prüfung auf Schmelzbarkeit und flüchtige Bestandtheile.** Zur Prüfung der Mineralien auf dem trockenen Wege dient das Löthrohr, mittels dessen die Hitze einer Lampenflamme auf einen kleinen Raum concentrirt und folglich bedeutend erhöht werden kann. Indem die Einrichtung und Manipulation des Löthrohrs sowie der übrigen Apparate als bekannt vorausgesetzt wird, mag nur in Erinnerung kommen, dass man die Probe (d. h. einen Splitter oder ein kleines Körnchen des zu prüfenden Minerals) der Flamme entweder mit einer Platinzange, oder auch auf einer Unterlage von Holzkohle oder Platindraht darbietet, und dass die Flamme selbst eine chemisch verschiedene Wirkung ausübt, je nachdem sie hauptsächlich als gelbe oder als blaue Flamme hervorgebracht wird, und je nachdem man nur die Spitze derselben auf die Probe richtet, oder diese letztere ganz in die Flamme eintaucht (Oxydations- und Reductionsfeuer)¹⁾. Uebrigens behandelt man die zu prüfende Substanz theils für sich, theils mit verschiedenen Reagentien, und schliesst aus den Erscheinungen, welche sich in beiden Fällen zu erkennen geben, auf ihre qualitative chemische Zusammensetzung.

Für sich erhitzt man die Probe:

- a) im Kolben (oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre) über der Flamme einer Spirituslampe oder eines Bunsen'schen Brenners, um zu sehen, ob sich etwas auch ohne Zutritt der Luft verflüchtigt und an den kühleren Stellen condensirt.

Hierbei entweicht das vorhandene Wasser und setzt sich im Halse des Röhrchens wieder ab; flüchtige Säuren (arsenige, antimonige Säure) entweichen und röthen ein in die Mündung gehaltenes Streifchen von blauem Lackmuspapier; Schwefel, Arsen, Quecksilber sublimiren; Antimon- und Tellur-Verbindungen geben einen weissen Rauch, u. s. w. Weiterhin kann sich hierbei zeigen: Phosphorescenz, ein Aufglühen (z. B. beim Gadolinit), eine Farbenveränderung (Limonit), eine eintretende Schmelzung.

- b) im beiderseits offenen, etwas geneigt gehaltenen Glasrohr, um zu sehen, ob etwa beim Durchströmen der Luft flüchtige Oxyde oder Säuren sich bilden.

Auf diese Weise erkennt man durch das Reagenspapier, durch den Geruch oder die Beschaffenheit des Sublimats die meisten Schwefel-, Selen-, Tellur-, Antimon-, Arsen- und Wismut- sowie Quecksilber-Verbindungen; Kohle verbrennt beim Glühen an der Luft, alle organischen Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen, die meisten unter Abscheidung von Kohle.

4) Der nicht leuchtende heissere Flammentheil am Ende der Löthrohrflamme hat wegen des directen Zuströmens der Luft einen Ueberschuss von Sauerstoff und wirkt daher oxydirend; man erzeugt ihn am besten, wenn die Spitze des Löthrohrs ein wenig in die Flamme eingeführt wird. In dem leuchtenden Flammentheil bringen die vorhandenen glühenden Kohletheilchen und der Mangel an Sauerstoff eine Reduction hervor, welche am besten vermittelt wird, wenn man die Löthrohrspitze in geringer Entfernung von der Flamme hält.

- c) auf Kohle, um die Gegenwart von Arsen (im Reductionsfeuer), oder von Selen und Schwefel (im Oxydationsfeuer) zu entdecken, welche sich durch den Geruch zu erkennen geben; Antimon, Zink, Blei und Wismut werden durch den Sublimatbeslag erkannt, mit welchem sich die Kohle durch die Wirkung der äusseren Flamme in der Umgebung der Probe bedeckt¹⁾; aus manchen Metalloxyden und Schwefelmetallen lässt sich in der inneren Flamme das Metall (Blei, Kupfer, Zinn) regulinisch darstellen.
- d) in der Platinzange, im Oehre eines Platindrahts oder auf Kohle, um ihre unmittelbare Schmelzbarkeit zu prüfen, wobei jedoch alle ausserdem stattfindenden Erscheinungen (Aufschäumen, Anschwellen, Aufblähen, Leuchten, Funkensprühen, Färbung der Flamme) mit zu berücksichtigen sind.

Rücksichtlich ihrer Schmelzbarkeit verhalten sich die Mineralien sehr verschieden; einige schmelzen selbst in grösseren Körnern leicht, andere schwieriger, noch andere nur in feinen Splittern oder scharfen Kanten, und manche sind vor dem Löthrohr ganz unschmelzbar. Bei diesen Versuchen hat man auch besonders darauf zu achten, ob die Löthrohrflamme während der Erhitzung und Schmelzung der Probe eine auffallende Färbung zeigt, welche für manche Substanzen sehr charakteristisch ist. — Die Beschaffenheit des Schmelzungsproducts ist ebenfalls zu bemerken: ob dasselbe als Glas (klares oder blasiges), als Email, oder als Schlacke erscheint u. s. w. Sehr viele, und zumal krystallisirte Mineralien, zerknistern oder decrepitiren mehr oder weniger heftig in der Hitze, weshalb es rathsam ist, sie zuvörderst im Kolben zu erhitzen, um die kleinen Splitter nicht zu verlieren, welche dann weiter auf geeignete Art zu prüfen sind.

Um die Schmelzbarkeit etwas genauer zu bestimmen, dazu schlug *v. Kobell* eine Scala der Schmelzbarkeit vor, deren sechs Grade durch folgende Mineralien dargestellt werden: Antimonglanz (schmilzt schon an der blosen Lichtflamme); Natrolith (schmilzt nur in feinen Nadeln an der Lichtflamme); Almandin (schmilzt nicht mehr an der Lichtflamme, aber recht gut vor dem Löthrohr zu einem Kügelchen); Strahlstein (schmilzt noch in feinen Splittern vor dem Löthrohr ziemlich gut zu rundem Köpfchen); Orthoklas (schmilzt dann schon recht schwer); Bronzit (rundet sich dann nur an den schärfsten Kanten etwas ab). Quarz ist so völlig unschmelzbar. Der Gebrauch dieser Scala setzt voraus, dass man einen Splitter der Probe zugleich mit dem Splitter eines der genannten Mineralien in der Zange fasst und der Flamme darbietet. *Plattner* unterscheidet folgende fünf Abstufungen der Schmelzbarkeit: 1) leicht zur Kugel schmelzend; 2) schwer zur Kugel schmelzend; 3) leicht in Kanten schmelzbar; 4) schwer in Kanten schmelzbar; 5) unschmelzbar.

Nach *Ralph Cussak* beträgt der Schmelzpunkt bei: Bleiglanz 727° , Axinit und auch Zoisit 995° , Cyanit 1090° , Staurolith 1115° , Zinnstein 1127° , Adular 1168° , Albit 1172° , Augit und Hornblende 1190° , Andalusit 1209° , Apatit 1227° , Vesuvian 1230° , Almandin 1265° , Strahlstein 1280° , Enstatit 1295° , Leucit 1298° , Olivin 1378° , Quarz 1425° , Rutil 1560° . — In der Knallgasflamme schmilzt Bronzit mit Leichtigkeit; auch schmilzt Platin, dessen Schmelztemperatur zu 2500° angenommen wird. — *Spezia* verstärkte die Wirkung des gewöhnlichen Leuchtgas-Löthrohrs durch einen unter 25 Mm. Quecksilberdruck stehenden Sauerstoffstrom; eine ganze Menge von Mineralien, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren unschmelzbar sind, wird dadurch

¹⁾ Diese und andere Sublimationsproducte können, auf einem Objectträger aufgefangen, mikroskopisch und mikrochemisch untersucht werden; vgl. *V. Goldschmidt*, Z. f. Kryst. XXI. 1893. 329.

geschmolzen, z. B. Korund, Quarz, Spinell, Chrysoberyll, Cyanit, Sillimanit, Olivin, Phenakit, Perowskit, Molybdänglanz.

Sehr interessant und sogar wichtig für die Diagnose mancher Mineralien sind die von *G. Rose* ausgeführten Untersuchungen über die Bildung mikroskopischer Krystalle gewisser Bestandtheile der Mineralien, wenn solche vor dem Löthrohr in Borax oder Phosphorsalz geschmolzen oder aufgelöst worden sind. Während der Erkaltung der Schmelzprobe scheiden sich dann gewisse Bestandtheile in vollkommen ausgebildeten Krystallen aus, welche in der vorher platt gedrückten Perle unter dem Mikroskop genau zu erkennen sind. Auf diese Weise erhielt *G. Rose* 1867 z. B. in der Boraxperle die Oxyde des Eisens in den Formen des Eisenglanzes oder Magnet-eisens und die Titansäure nach Maassgabe der Temperatur in der Form des Rutil; die von *G. Rose* als Anatas bestimmten Kryställchen sind indessen nach *Wunder* Rhomboëder des Titannatriumphosphats $Ti^2Na[PO_4]^3$; doch ist es später *Doss* gelungen, auch wirklichen Anatas in der Phosphorsalzperle darzustellen, und zwar in nicht allzu-hoher Temperatur durch relative Erniedrigung des P_2O_5 -Gehalts, indem z. B. wiederholt oxydirt und reducirt, sowie von neuem Titansäure zugesetzt wird. Vor allem wichtig ist auf diesem Gebiete der Aufsatz von *W. Florence* »Darstellung mikroskopischer Krystalle in Löthrohrperlen« (N. Jahrb. f. Miner. 1898. II. 112), welcher eine grosse Menge praktischer Handgriffe mittheilt und für die Diagnose der Ausscheidungsproducte viel Neues bietet.

Bestimmte Färbungen der äusseren Flamme, bei Erhitzung der Probe in der Spitze der inneren Flamme, bringen folgende Substanzen hervor:

carminroth: Lithium; purpurroth: Strontium; orangeroth: Calcium;
röthlichgelb: Natrium; violett: Kalium;
gelblichgrün: Baryum; zeisiggrün: Borsäure; bläulichgrün: Phosphorsäure;
smaragdgrün: Kupferoxyd; rein grün: Thallium;
hellblau: Arsen; grünlichblau: Antimon; azurblau: Chlorkupfer, Selen.

In manchen Fällen wird die Färbung der Flamme durch Befeuchtung der Probe mit Salzsäure oder Schwefelsäure (bisweilen auch durch einen Zusatz von Chlorsilber) gesteigert oder doch nachhaltiger gemacht.

Sind Natron und Kali neben einander vorhanden, so verdeckt die gelbe Färbung die violette; um die letztere dennoch hervortreten zu lassen, blickt man nach *Bunsen's* Vorschlag durch ein blaues Kobaltglas oder durch eine parallelwandige mit Kupferoxydammoniak-Lösung gefüllte Flasche; in beiden »Lichtfiltern« werden die gelben Strahlen zurückgehalten, während die violetten durchgehen.

Die bei Verbrennung gewisser Stoffe entstehenden Färbungen der Flamme haben bekanntlich durch die Spectralanalyse eine ganz ausserordentliche Bedeutung gewonnen. Die Analyse der Flammenfarbe wird mittels eines Spectroskops unternommen, nachdem man das Mineralpulver mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure (oder bei schwieriger Zersetzbarkeit mit etwas Fluorammonium und Schwefelsäure) auf einem Platinblech angemacht, von dem Gemisch etwas in das Ohr eines Platindrahtes aufgenommen und in den Saum eines *Bunsen's*chen Brenners gebracht hat. — Wenn man den elektrischen Funken eines durch einen starken Inductionsapparat geladenen Condensators zwischen zwei kleinen, von Pincetten mit Platinspitzen gehaltenen Stückchen eines Minerals, welches metallisch leitet oder auch nur im Funken flüchtig ist, überspringen lässt, so sind im Spectrum des Funkens durch ein gewöhnliches Spectroskop mit einem Prisma die charakteristischen Linien der einzelnen Bestandtheile des Minerals, nicht nur der Metalle, sondern auch der Metalloide, direct sichtbar. Bei nichtleitenden Mineralien wird eine kleine feingepulverte Probe in einem Platinlöffelchen mit Li^2CO_3 zum Schmelzen erhitzt und auf diese lässt man den elektrischen

Funken überspringen (*de Gramont*, vgl. *Z. f. Kryst.* XXVII. 1897. 622; XXXII. 1900. 637).

§ 453. **Reagentien.** Die wichtigsten Reagentien, welche bei der Prüfung der Mineralien vor dem Löthrohr ihre Anwendung finden, sind folgende:

1) Soda (doppelt-kohlensaures Natron oder Natriumbicarbonat). Dieses Salz dient zur Auflösung des Baryts, der Kieselsäure und vieler Silicate, ganz besonders aber zur Reduction der Metalloxyde. Für diesen letzteren Zweck wird die Probe pulverisirt, mit feuchter Soda zu einem Teig geknetet und dieser auf Kohle im Reductionsfeuer behandelt. Meist zieht sich das Natron in die Kohle, weshalb nach beendeter Operation die mit ihm erfüllte Kohlemasse höchst fein pulverisirt und das Kohlepulver durch Wasser sorgfältig fortgespült werden muss, worauf das Metall am Boden des Mörsers sichtbar wird. Als Reductionsmittel sind das neutrale oxalsaure Kali und das Cyankalium noch vorzuziehen.

2) Borax (zweifach-borsaures Natron); diese Substanz, welche selbst zu klarem Glas (Perle) schmilzt, hat, wie die folgende, die Eigenschaft, in der Schmelzhitze Metalloxyde aufzulösen, welche ihr eine besondere, als Kennzeichen dienende Färbung mittheilen¹⁾. Die Substanzen werden im Oehr eines dünnen Platindrahts geschmolzen, die Mineralien als kleine Splitter oder als Pulver zugesetzt. Man beobachtet, ob letztere sich leicht oder schwer, ob mit oder ohne Brausen lösen, ob eine, und welche Farbe in dem Schmelzproduct zum Vorschein kommt, wobei das Verhalten sowohl im Oxydationsfeuer als im Reductionsfeuer, auch das Aussehen in der Hitze oder Kälte zu berücksichtigen ist.

3) Phosphorsalz (phosphorsaures Natron-Ammoniak); ist vorzüglich wichtig zur Unterscheidung der Metalloxyde, deren Farben mit ihm weit bestimmter hervortreten pflegen, als mit Borax²⁾. Auch ist es ein gutes Reagens zur Erkennung der Silicate, deren Kieselsäure von den Basen abgeschieden wird und in dem geschmolzenen Phosphorsalz in Form eines sog. Skeletts ungelöst bleibt.

Zu bemerken ist, dass die Schwefelmetalle und Arsenmetalle vor der Prüfung mit Borax, Phosphorsalz oder Soda erst auf Kohle geröstet werden müssen, um ihren Schwefel- oder Arsengehalt zu entfernen, und sie selbst zu oxydiren. Ist wegen allzu reichlichen Zusatzes der Probe die Borax- oder Phosphorsalzperle zu opak ausgefallen, um die charakteristische Farbe zu zeigen, so kann man sie im heissen Zustande mit dem Hammer ausplätten, oder zu einem Faden ausziehen, oder sie kalt zerkleinern und einen Theil mit neuem Flussmittel behandeln.

Andere nur in besonderen Fällen zur Anwendung kommende Reagentien sind:

1) Verglaste Borsäure (Anhydrid der Borsäure), ist unentbehrlich zur Entdeckung der Phosphorsäure.

2) Saures schwefelsaures Kali, im wasserfreien Zustande, dient zur Entdeckung von Lithion, Borsäure, Fluor, Brom und Jod, sowie zur Zerlegung titansauren, tantal-saurer und wolframsaurer Verbindungen. *Websky* empfiehlt es auch als Reagens und Aufschlussmittel für geschwefelte Erze und analoge Verbindungen.

1) Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$) entwässert sich beim Schmelzen unter Aufblähen; die Borsäure treibt in der Gluthitze andere Säuren aus und gibt mit Metallen schmelzbare Verbindungen, welche mit borsaurem Natrium besonders leicht schmelzbare Doppelsalze der Metaborate liefern; z. B. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CuO} = \text{Cu}[\text{BO}_2]_2 + 2\text{NaBO}_2$.

2) Phosphorsalz ($\text{H}[\text{NH}_4]\text{NaPO}_4$) verliert in der Hitze Wasser und Ammoniak und wird zu metaphosphorsaurem Natrium (NaPO_3), welches Metalloxyde klar löst; z. B. $\text{NaPO}_3 + \text{CuO} = \text{NaCuPO}_4$.

3) Kobaltsolution (verdünnte Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul) oder auch trockenes oxalsaures Kobaltoxyd, dient besonders zur Erkennung der Thonerde, Magnesia und des Zinkoxyds, jedoch nur bei weissen oder bei solchen Mineralien, welche nach dem Glühen im Oxydationsfeuer noch weiss sind, indem beim Glühen mit der Solution charakteristische Farben auftreten.

4) Oxalsaures Nickeloxydul, führt zur Entdeckung von Kali in Salzen, welche zugleich Natron und Lithion enthalten.

5) Zinn, in Form von Stanniolstreifen, dient zur Beförderung vollkommener Reduction der Metalloxyde; besser wirkt noch ein Körnchen Zinnchlorür.

6) Eisen, in Form von Claviersaiten, zur Erkennung von Phosphorsäure.

7) Silber, als Silberblech, zur Erkennung von löslichen Schwefelmetallen.

8) Kupferoxyd, zur Erkennung von Chlor und Jod.

9) Lackmus- und Fernambuk-Papier.

4. Prüfung der Mineralien auf nassem Wege.

§ 154. **Eintheilung der Mineralien nach ihrer Auflöslichkeit.** Die Prüfung der Mineralien auf dem nassen Wege gründet sich auf die Wechselwirkung der verschiedenen Säuren und Basen, wenn solche im Zustand der wässerigen Flüssigkeit mit einander in Conflict treten. Daher ist es auch die erste Bedingung, die zu untersuchenden Mineralien dieses Zustandes fähig zu machen, wenn sie nicht schon an und für sich im Wasser auflöslich sind. Hieraus ergibt sich folgende Eintheilung: 1) im Wasser auflösliche Mineralien, Hydrolyte; 2) in Salzsäure oder Salpetersäure auflösliche oder zersetzbare Mineralien; 3) weder im Wasser noch in den genannten Säuren auflösliche Mineralien.

Was man im gewöhnlichen Sprachgebrauch Auflösung nennt, besteht bekanntlich aus zwei verschiedenen Vorgängen. Wird Steinsalz NaCl durch Behandlung mit Wasser entfernt, so entsteht eben eine Lösung von NaCl in Wasser; deshalb kann ein in die gesättigte Lösung gebrachter Steinsalzkrystall darin weiterwachsen, und beim Verdunsten der Lösung scheidet sich wieder NaCl ab. Wenn dagegen Eisenoxyd Fe_2O_3 durch Behandlung mit Salzsäure als solches verschwindet, so ist dies nur eine scheinbare Lösung desselben: thatsächlich wird nicht Fe_2O_3 in Salzsäure gelöst, sondern es wird durch letztere zersetzt, und so entsteht eine neue Verbindung, das Eisenchlorid $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_6^{4-}$, welches nun seinerseits in Wasser gelöst erscheint. Dies erhellt auch daraus, dass in jener Lösung ein Krystall von Eisenoxyd nicht weiterwachsen kann und die Lösung beim Verdunsten nicht etwa wieder Eisenoxyd, sondern Eisenchlorid abscheidet.

Die im Wasser leicht auflöslichen sind nicht sehr zahlreich; es sind Säuren (Sassolin, arsenige Säure), einige Sauerstoffsalze (Soda, Glaubersalz, Thonerdesulfate, Eisensulfate, Alaune, Vitriole, Salpeter), sowie einige Haloidsalze, namentlich Chloride (Steinsalz, Sylvin, Salmiak); sie finden sich nur da, wo sie vor Zutritt des Wassers geschützt sind. Andere wenige Mineralien sind schwer im Wasser löslich, z. B. Gyps, andere langsam, wie Kieserit.

Die im Wasser leicht löslichen Mineralien zeichnen sich durch starken Geschmack auf der Zunge aus. Die Löslichkeit im Wasser wird befördert durch Pulvern der Substanz, meist auch durch Erhöhung der Temperatur, durch Anwendung von Druck¹⁾.

1) Doch darf die Einwirkung des Drucks nicht überschätzt werden. Nach den Versuchen von *Spezia* scheint bei geringer Temperatur ein selbst sehr hoher Druck die Löslichkeit in Wasser nicht zu befördern; nur bei der Anwendung auch von hoher Temperatur kommt hoher Druck zur Geltung, indem er die Lösung einigermaßen unterstützt.

— Uebrigens sind wohl die meisten, wenn nicht alle anderen Mineralien in überaus geringen Spuren im Wasser löslich. So haben die Gebrüder *W. B. und R. E. Rogers* dargethan, dass eine ganze Menge von Mineralien, wie Feldspath, Chalcodon, Glimmer, Augit, Hornblende, Turmalin, Axinit, Olivin die ihnen beigelegte absolute Unlöslichkeit im Wasser nicht besitzt; namentlich tritt dies hervor, wenn die Mineralien im sehr fein gepulverten Zustand vom Wasser angegriffen werden. Darauf beruht auch die alkalische Reaction, welche das mit Wasser befeuchtete Pulver vieler als unlöslich geltender Mineralien auch schon ohne vorhergegangenes Glühen auf rothem Lackmuspapier erkennen lässt (*Kenngott*, N. Jahrb. f. Miner. 1867. 77 u. 302). Besonders stark reagiren Apophyllit, Pektolith, Natrolith, Sodalith, auch Epidot, Serpentin. Man kann auch die alkalische Reaction durch die Färbung ersichtlich machen, welche eine Mineralprobe auf einem Uhrglas wenigen Tropfen von destillirtem Wasser ertheilt, die mit einem Tropfen von Phenolphthaleinlösung versetzt sind.

Aus Doppelsalzen kann wohl ein Theil als im Wasser löslich herausgezogen werden, während ein darin unlöslicher oder schwerlöslicher Rest zurückbleibt; so wird aus Glauberit Na_2SO_4 gelöst und CaSO_4 bleibt als Gyps zurück.

Diejenigen Mineralien, welche nicht im Wasser auflöslich sind, prüft man zunächst auf ihr Verhalten gegen Säuren. Dadurch werden sehr viele derselben entweder gänzlich aufgelöst, oder so zersetzt, dass die Abscheidung gewisser Bestandtheile oder Producte erfolgt. Man bedient sich dabei der Chlorwasserstoffsäure oder auch der Salpetersäure, welche letztere z. B. vorzuziehen ist, wenn der äussere Habitus des Minerals vermuthen, oder eine vorläufige Prüfung vor dem Löthrohr erkennen lässt, dass man es mit einer Metall-Legirung, einem Schwefelmetall oder Arsenmetall zu thun hat. Auf diese Weise werden die Carbonate, Phosphate, Arsenate, Chromate, sehr viele wasserhaltige, sowie auch manche wasserfreie Silicate, viele Schwefelmetalle, Arsenmetalle und andere Metallverbindungen auflöslich gemacht.

Die in Säuren vollständig auflöslichen Mineralien lösen sich entweder ohne Gasentwicklung (z. B. Eisenglanz, Brauneisenerz, Atacamit, etliche Sulfate, viele Arsenate und Phosphate), oder mit Gasentwicklung, wenn bei dem Lösungsprocess ein gasförmiger Bestandtheil entweder entweicht (Kohlensäure) oder erzeugt wird (Chlor, Schwefelwasserstoff, Stickstoffoxyd).

Was die letztere Erscheinung betrifft, so lösen sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von

Kohlensäure (also mit Brausen) alle Carbonate, z. B. Kalkspath, Eisenspath;

Chlor alle Manganerze, ferner Chromate (Rothbleierz) und Vanadate;

Schwefelwasserstoff manche Schwefelmetalle (Zinkblende, Antimonglanz, Magnetkies); das Gas bräunt feuchtes Bleipapier (mit einer Lösung von essigsaurem Blei getränktes Filtrirpapier); über andere Schwefelmetalle vgl. unten.

Wasserstoff gediegene Metalle, Eisen, Kupfer.

In Salpetersäure sind unter Entwicklung von Stickstoffoxyd NO (welches an der Luft rothe Dämpfe von Stickstoffdioxid NO_2 oder Untersalpetersäure erzeugt) löslich viele Elemente, namentlich Metalle und deren Legirungen, ferner niedere Oxyde, wie Magneteisen, Rothkupfererz. — Gold, Platin, Zinnober sind nur in Königswasser löslich. — In Ammoniak lösen sich mit blauer Farbe die Carbonate, Sulfate, Arsenate, Phosphate des Kupfers, der Atacamit. — Eine wässerige Lösung von Kalilauge löst Schwefel, Realgar, Auripigment, Antimonglanz, Antimon- und Arsenoxyd, Carbonate von Blei und Zink. Ueber die Löslichkeit metallhaltiger Verbindungen in siedender Cyankalium-Lösung s. *Lemberg*, Z. geol. Ges. LII. 1900. 488.

Viele Mineralien sind nun aber in Säuren nicht vollständig, sondern durch eine erfolgende Zersetzung nur theilweise löslich, wobei dann gewisse Körper als unlösliche Bestandtheile oder Erzeugnisse abgeschieden werden.

So verhalten sich die Schwefelmetalle gegen Salpetersäure, indem aus ihnen das Metall in Lösung geht, dagegen ein Theil des Schwefels abgeschieden wird, während ein anderer Theil sich in Schwefelsäure verwandelt; dabei bilden sich rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd. Bei Gegenwart von Schwefelantimon scheidet sich antimönige Säure, oder deren Verbindung mit Antimonsäure ab.

Hierher gehört ferner die Zersetzung von Silicaten, Titanaten, Wolframaten durch Chlorwasserstoffsäure, wobei das Anhydrid der Kieselsäure, Titansäure, Wolframsäure abgeschieden wird. Namentlich ist dies Verhalten wichtig bei manchen weit verbreiteten Silicaten; bei ihnen wird die Kieselsäure entweder im gallertartigen Zustand (z. B. bei Nephelin, Sodalith, Analcim, Kieselzinkerz, Cerit — die sog. gelatinirenden Silicate) oder im mehr pulverigen Zustand ausgeschieden (z. B. bei Leucit, Apophyllit, Stilbit, Harmotom, Natrolith); alle Basen gehen dabei als Chlorverbindungen in Lösung. Bisweilen bleibt auch die Kieselsäure in der Form des ursprünglichen Minerals zurück, z. B. als Fasern bei der Zersetzung von faserigem Serpentin.

Zu denjenigen Mineralien endlich, welche weder im Wasser, noch in den genannten Säuren auflöslich oder dadurch direct zersetzbar sind, gehören Schwefel, Diamant, Graphit, Oxyde von leichten und schweren Metallen (Korund, Diaspor, Spinell, Chromeisen, Quarz, Zinnstein, Rutil, Zirkon), einige Fluor- und Chlorverbindungen (z. B. Flussspath), einige Sulfate (Schwerspath, Cölestin, Bleivitriol) und Phosphate (z. B. Amblygonit), Boracit, ganz besonders aber zahlreiche Silicate, z. B. die meisten Feldspathe, die Augite, Hornblenden, Glimmer, Granaten, Turmaline; ferner Topas, Andalusit, Epidot, Vesuvian, Cyanit, Chlorit u. s. w.

Derlei unzersetzbare Verbindungen werden namentlich aufgeschlossen, d. h. ganz oder theilweise in Chlorwasserstoffsäure und Wasser löslich gemacht:

Durch Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien im Platintiegel und Zersetzung des Schmelzproducts vermittle Chlorwasserstoffsäure (Quarz, Silicate, Schwerspath).

Durch Zusammenschmelzen mit Aetzkalken im Silbertiegel und Behandlung der Masse mit Wasser (Zinnstein, Spinell, Korund).

Durch Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali im Platintiegel (Korund, Spinell, Titanate, Tantalate, Niobate).

Durch Zusammenschmelzen mit Borax oder Borsäure (Silicate).

Durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium und Behandlung mit Schwefelsäure (Silicate).

Durch Schmelzen mit saurem Fluorkalium (Titanate, Tantalate, Niobate).

Mehre dieser Mineralien werden auch aufgelöst oder zersetzt, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Röhren einschliesst und sie alsdann längere Zeit auf 200°—300° erhitzt.

Auch gibt es Silicate, z. B. Granat, Vesuvian, Epidot, Axinit, welche, im natürlichen Zustand von Säuren ganz unangreifbar, dadurch unter Abscheidung von Kieselsäuregallert leicht zersetzt werden, wenn man sie stark geglüht oder geschmolzen hat. Das amorphe glasige Schmelzproduct ist eben eine ganz andere Modification derselben Substanz, als ihr krystallinischer Zustand, wie sich dies auch durch das abweichende specifische Gewicht derselben gegenüber demjenigen der krystallinischen Ausbildungsweise zu erkennen gibt (vgl. S. 208).

Der Umstand, dass die Anzahl derjenigen Felsarten-Gemengtheile, welche der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure Widerstand leisten, eine sehr geringe ist (z. B. Zirkon, Spinell, Rutil, Turmalin, Andalusit), wird bei

petrographischen Untersuchungen mit Vortheil dazu angewandt, solche Mineralien durch eine Behandlung des zerkleinerten Gesteins mit jenen Säuren von den dadurch zur Lösung oder Zersetzung gelangenden getrennt zu erhalten.

Wegen der Aufzählung und Beschreibung der einzelnen Reagentien sowohl als auch der Reactionen der Bestandtheile der Mineralien muss auf die Werke über qualitative chemische Analyse verwiesen werden.

5. Prüfung der Mineralien auf ihre wichtigsten Elemente.

§ 455. Prüfung auf nicht-metallische Elemente und deren Sauerstoff-Verbindungen¹⁾.

Wasser; dasselbe wird ganz oder theilweise durch Erhitzen der Probe im Kolben ausgetrieben, in dessen oberem Theile es sich niederschlägt; wo es jedoch als Product entsteht (S. 293), da entweicht es nur durch starkes Glühen.

Salpetersäure; die salpetersauren Salze verpuffen auf glühender Kohle; ausserdem geben sie, beim Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali, salpetrige Säure, die an Farbe und Geruch zu erkennen ist.

Schwefel und Schwefel-Verbindungen entwickeln auf Kohle oder im offenen Glasrohr schwefelige Säure; Schwefelarsen und Schwefelquecksilber sublimiren im Kolben; einige Schwefelmetalle, wie z. B. Eisenkies, verflüchtigen einen Theil ihres Schwefels, wenn sie im Kolben erhitzt werden. Alle Schwefelmetalle geben nach dem Erhitzen mit Eisenpulver im Kölbchen Schwefelwasserstoff, welcher ein mit Bleilösung getränktes Papier schwarz färbt.

Schwefelsäure und jeder noch so geringe Schwefelgehalt werden entdeckt, wenn man ein ganz kleines Fragment des Minerals mit 2 Th. Soda und 4 Th. Borax auf Kohle im Reductionsfeuer schmilzt, die geschmolzene Masse auf ein blankes Silberblech legt und mit etwas Wasser befeuchtet, wodurch das Silber braun oder schwarz gefärbt wird. Indessen verhält sich Selen und Tellur auf ähnliche Weise.

Aeusserst empfindlich ist die von *Dana* vorgeschlagene Methode. Man schmilzt nämlich die Probe auf Kohle mit Soda im Reductionsfeuer, bringt sie auf ein Uhrglas mit einem Tropfen Wasser, und setzt ein kleines Körnchen von Nitroprussidnatrium hinzu, worauf die von *Playfair* beobachtete Purpurfärbung eintritt. Auf nassem Wege, oder in Solutionen ist die Schwefelsäure am sichersten durch Chlorbaryum zu erkennen, welches einen schweren, weissen, in Salzsäure und Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag bildet. Einen ähnlichen Niederschlag bewirkt essigsäures Blei, doch wird derselbe in heisser concentrirter Salzsäure aufgelöst.

Um zu entscheiden, ob das Mineral Schwefel oder Schwefelsäure hält, dazu dient folgendes von *v. Kobell* vorgeschlagene Verfahren. Man kocht die pulverisirte Probe in Kalilauge ein, erhitzt bis zur beginnenden Schmelzung des Kalis, löst auf, filtrirt, und steckt in das Filtrat ein Stück blankes Silber, welches sich schwärzt, wenn der Schwefel als solcher vorhanden war. Auf diese Weise lässt sich der Schwefelgehalt im Häüyn, Helvin und Lasurstein nachweisen.

Phosphorsäure. Die meisten phosphorsauren Verbindungen färben, nachdem ein etwa vorhandener Wassergehalt durch Glühen entfernt worden, die Löthrohrflamme für sich blaugrün, zumal nach vorheriger Befeuchtung mit Schwefelsäure; nur muss der Versuch im Dunkeln angestellt werden; die Reaction ist noch bei einem Gehalt von 3 Procent erkennbar. Bei grösserem Gehalt wird die Probe mit Borsäure auf Kohle im Oxydationsfeuer geschmolzen, in die glühende Perle ein Stückchen Eisendraht gesteckt und darauf das Ganze im Reductionsfeuer behandelt. Dadurch bildet

¹⁾ Obgleich in diesen Elementen zunächst nur das Löthrohrverhalten der Mineralien berücksichtigt werden soll, so mögen doch bei den wichtigeren Bestandtheilen einige Reactionen zu ihrer Erkennung auf nassem Wege in Erinnerung gebracht werden. — Für dieses Kapitel schien es zweckmässiger, sich theilweise noch der älteren Bezeichnungsweise zu bedienen.

sich Phosphoreisen, welches nach Abkühlung der Perle als eisenschwarzes, dem Magnet folgsames Korn herausgeschlagen werden kann. Diese Reaction gilt jedoch nur bei Abwesenheit von Schwefelsäure, Arsensäure oder durch Eisen reducirbarer Metalloxyde.

Um ganz geringe Mengen Phosphorsäure nachzuweisen, wird die durch Erhitzen vollständig entwässerte Substanz mit einem Stückchen Magnesiumdraht oder auch mit einem Stückchen Natrium in einem Glasröhrchen erhitzt. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht unter lebhafter Feuererscheinung Phosphor-Magnesium resp. -Natrium, welche dann beim Befeuchten mit Wasser und Zerdrücken den höchst charakteristischen Geruch des Phosphorwasserstoffgases entwickeln (*Bunsen*). — Auf nassem Wege ist die Phosphorsäure dadurch nachzuweisen, dass sie mit schwefelsaurer Magnesia bei Zusatz von Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak einen weissen, krystallinischen, in Säuren, aber nicht in Ammoniak, sehr wenig in Salmiak auflöselichen Niederschlag gibt, und dass der durch essigsäures Blei bewirkte Niederschlag, vor dem Löthrohr geschmolzen, zu einem krystallisirten Korn erstarrt. Schneller und sicherer ist sie an dem gelben Präcipitat durch überschüssiges molybdänsaures Ammoniak zu erkennen, welche Reaction freilich nur bei der einen Modification der Phosphorsäure eintritt, übrigens aber auch mit der Kieselsäure und in der Hitze mit der Arsensäure sich einstellt. Bei Gegenwart der Kieselsäure wird man behufs deren Abscheidung die zu prüfende Lösung unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure bis zur Trockniss verdampfen, den Rückstand mit dem Molybdat im Ueberschuss versetzen.

Selen und Selensäure verrathen sich sogleich durch den höchst auffallenden faulen Rettiggeruch (auch durch eine schön blaue Flamme) im Oxydationsfeuer, und durch den grauen, metallisch glänzenden Beschlag auf Kohle; auch kann man das Selen durch Röstung der Probe im Glasrohr leicht als rothes Sublimat ausscheiden.

Chlor und Chloride. Man schmilzt Phosphorsalz mit so viel Kupferoxyd, dass die Perle sehr dunkelgrün wird; mit dieser Perle wird die Probe zusammengeschmolzen, worauf sich die Flamme röthlichblau färbt, bis alles Chlor ausgetrieben ist. Einige andere Kupfersalze zeigen zwar für sich, aber nie mit Phosphorsalz eine ähnliche Reaction. Ist nur sehr wenig Chlor vorhanden, so muss die Probe in Salpetersäure aufgelöst (und zu dem Ende, wenn sie nicht schon auflöslich ist, vorher mit Soda auf Platindraht geschmolzen) werden; die mit Wasser verdünnte Solution gibt dann mit Silbernitrat Niederschlag von Chlorsilber. — Ueberhaupt ist das Chlor in Solutionen am sichersten durch diesen Niederschlag zu erkennen, welcher erst weiss ist, sich aber am Licht allmählich bräunt und schwärzt, übrigens leicht in Ammoniak, aber nicht in Salpetersäure auflöst.

Jod und Jodide ertheilen, auf dieselbe Art mit Phosphorsalz und Kupferoxyd behandelt, der Flamme eine sehr schöne und stark grüne Farbe; auch geben sie im Kolben mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen violette Dämpfe. — In Solutionen gibt Jod mit salpetersaurem Silber zwar einen ähnlichen Niederschlag wie Chlor, derselbe ist jedoch gelblich gefärbt und in Ammoniak sehr schwer auflöslich. Die blaue Farbe des Jod-Amylums ist bekanntlich das sicherste Erkennungsmittel, und am leichtesten dadurch nachzuweisen, dass man das Mineral in einem Probirglas mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und im oberen Ende des Glases einen mit Stärkekleister bestrichenen Streifen Papier befestigt, der dann durch die Joddämpfe gefärbt wird.

Brom und Bromide färben, ebenso mit Phosphorsalz und Kupferoxyd geschmolzen, die Flamme grünlichblau. Mit saurem schwefelsaurem Kali im Kolben geschmolzen geben sie Bromdämpfe, welche an der rothgelben Farbe und dem eigenthümlichen Geruch erkennbar sind. Wird ein bromhaltiges Mineral mit conc. Schwefelsäure behandelt und Stärkekleister darüber gebracht, so färbt sich derselbe nach einigen Stunden pomeranzgelb.

Fluor; ist es in geringer Menge und blos accessorisch in einem wasserhaltigen Mineral vorhanden, so braucht man die Probe nur für sich im Kolben zu erhitzen, in

dessen offenes Ende ein Streifen feuchtes Fernambukpapier gesteckt worden ist; das Glas wird angegriffen und das Papier strohgelb gefärbt. Wenn aber das Fluor reichlicher zugegen ist, so kann dieselbe Reaction nur dadurch erhalten werden, dass man die Probe mit geschmolzenem Phosphorsalz im offenen Glasrohr erhitzt, und dabei einen Theil der Flamme in das Rohr streichen lässt.

Auf nassem Wege ist das Fluor am sichersten dadurch nachzuweisen, dass man die pulverisirte Probe mit concentrirter Schwefelsäure in einem kleinen Platintiegel erwärmt, welcher mit einer Glasplatte bedeckt wird, die vorher mit einer dünnen Wachsschicht überzogen wurde, in welche man mit einer Holzspitze Linien einzeichnete, um den Glasgrund stellenweise zu entblößen. Nach einiger Zeit findet man das Glas an diesen Stellen geätzt. Nach *Nickles* ist es jedoch besser, eine Platte von Bergkrystall anzuwenden, weil die Schwefelsäuredämpfe für sich allein auf das Glas wirken.

Borsäure; man mengt die pulverisirte Probe mit 4 Th. Flussspath und $4\frac{1}{2}$ Th. saurem schwefelsaurem Kali und schmilzt das Gemeng; im Augenblick der Schmelzung färbt sich die Flamme vorübergehend gelblichgrün (durch Fluorbor). Dieselbe Färbung der Flamme geben fast alle borsäurehaltigen Mineralien, wenn ihr mit Schwefelsäure befeuchtetes Pulver in der blauen Flamme erhitzt wird. — Auf nassem Wege ist die Borsäure dadurch nachzuweisen, dass man die Probe mit Schwefelsäure erhitzt, dann Alkohol hinzufügt und diesen anzündet; die Flamme wird durch die mit dem Alkohol verdampfende Borsäure sehr deutlich grün gefärbt.

Kohle; pulverisirt und mit Salpeter erhitzt verpufft sie und hinterlässt kohlensaures Kali. Die Kohlensäure ist auf trockenem Wege nicht wohl nachzuweisen, weshalb zu ihrer Erkennung die Probe mit Salzsäure behandelt wird, wobei die Kohlensäure unter Aufbrausen als farbloses Gas entweicht, welches Lackmus vorübergehend röthet und Kalk- oder Barytwasser trübt. Ist Kohlensäure in Solutionen vorhanden, so erkennt man sie daran, dass Kalkwasser und Barytwasser Niederschläge geben, welche sich in Säuren unter Aufbrausen auflösen.

Kieselsäure; bleibt für sich unverändert; wird von Borax sehr langsam, von Phosphorsalz sehr wenig, dagegen von Soda unter starkem Aufbrausen ganz zu klarem Glas aufgelöst; mit Kobaltsolution geglüht erhält sie schwache bläuliche Färbung. Die Silicate werden vom Phosphorsalz mit Hinterlassung der Kieselsäure zersetzt, welche als Pulver oder als Skelett in der Perle schwimmt; ausserdem schmelzen sie grossentheils mit Soda zu klarem Glas.

Die Kieselsäure findet sich in zwei Modificationen, von welchen die eine (amorphe) in Wasser und Säuren löslich ist, während die andere (krystallinische) nur von Flusssäure angegriffen wird. Jene wird auch in kochender Kalilauge leicht, diese nur sehr schwierig aufgelöst. Was die Silicate betrifft, so werden viele derselben von Salzsäure zersetzt, und zwar um so leichter, je stärker die Basis, je geringer der Gehalt an Kieselsäure, und je grösser der Wassergehalt ist. Dabei zieht die Salzsäure entweder nur die Basis aus, indem die Kieselsäure als Gallert oder als Pulver zurückbleibt, oder sie löst auch die Kieselsäure mit auf, welche dann erst bei dem Abdampfen der Solution eine Gallert bildet. Sehr viele Silicate sind aber unauflöslich in Säuren, und müssen daher durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossen werden, wobei sich die Kieselsäure mit dem Alkali verbindet. Die hierauf gebildete Lösung gibt bei dem Abdampfen erst eine Gallert und endlich einen trockenen Rückstand, dessen in kochender Salzsäure unauflöslicher Theil sich wie Kieselsäure verhält.

§ 456. Prüfung auf Alkalien und Erden.

Ammoniak verräth sich sogleich durch seinen Geruch, wenn die Probe mit Soda im Kolben erhitzt wird. Reibt man ammoniakhaltige Salze mit Kalkhydrat zusammen, oder erwärmt man solche mit Kalilauge, so wird das Ammoniak gleichfalls ausgetrieben, und gibt sich sowohl durch seinen Geruch, als auch durch seine Reaction auf feuchtes Curcumapapier, sowie durch die weissen Nebel zu erkennen, welche entstehen, wenn man ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen über die Probe hält.

Natron ist in den Mineralien daran zu erkennen, dass die Probe während des Schmelzens oder starken Glühens die äussere Flamme röthlichgelb färbt und auffallend vergrössert. Spectroskopisch leicht erkennbar. — In den Solutionen, welche Natron enthalten, gibt dasselbe mit Platinchlorid und schwefelsaurer Thonerde und Weinsäure keinen Niederschlag. Das Natron wird überhaupt auf nassem Wege mehr durch negative als durch positive Merkmale charakterisirt, und seine Anwesenheit ist, ebenso wie die des Lithions, leichter vor dem Löthrohr zu erkennen.

Lithion wird, wenn es nicht in zu geringer Menge vorhanden ist, durch die schöne carminrothe Färbung der Flamme erkannt, welche die Probe während des Schmelzens hervorbringt; bei geringem Lithiongehalt tritt nach *Turner* dieselbe Färbung ein, wenn man die pulverisirte Probe mit einem Gemeng von 4 Th. Flussspath und $1\frac{1}{2}$ Th. schwefelsaurem Kali schmilzt. Doch wird diese Reaction durch die Anwesenheit von Natron gestört; der 7 pCt. Lithion haltende Amblygonit zeigt daher nur die gelbe Färbung der Flamme. Spectroskopisch auch in Spuren nachweisbar. — Lithion gibt in Solutionen mit Platinchlorid, schwefelsaurer Thonerde und Weinsäure keinen Niederschlag; wohl aber, wenn die Lösung nicht zu sehr verdünnt ist, mit kohlensaurem Natron, noch leichter mit phosphorsaurem Natron.

Kali; wenn es allein, d. h. ohne Natron oder Lithion vorhanden ist, lässt es sich dadurch erkennen, dass die Probe, in der Spitze der blauen Flamme erhitzt, eine violette Färbung der äusseren Flamme bewirkt. Diese Reaction wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natron oder Lithion gestört, tritt jedoch hervor, wenn man die Flamme durch ein Kobaltglas betrachtet (vgl. S. 319). Gleichfalls ist das Kali noch nachzuweisen, wenn man die Probe in einem durch Nickeloxydul braun gefärbten Boraxglas schmilzt, welches durch Kali bläulich wird. — In den concentrirten Auflösungen der Kalisalze erkennt man das Kali daran, dass es mit Platinchlorid einen citrongelben, krystallinischen schweren Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, mit Weinsäure einen weissen, krystallinisch-körnigen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kali, mit schwefelsaurer Thonerde nach einiger Zeit einen Niederschlag von Alaunkrystallen bildet. Sollte auch Ammoniak vorhanden sein, so muss dies vorher ausgetrieben werden. Das Kali ist sehr häufig nur auf nassem Wege nachzuweisen, weil seine Reactionen vor dem Löthrohr durch Natron unscheinbar werden. Vermuthet man also in einem Silicat ausser Natron auch Kali, so mengt man die feinpulverisirte Probe mit dem doppelten Volumen Soda, schmilzt das Gemeng auf Kohle (in einer Vertiefung), pulverisirt die geschmolzene Masse, löst sie in Salzsäure, dampft ein, löst den Rückstand in wenig Wasser, und versetzt dann die Lösung mit den oben genannten Reagentien.

Baryt; der kohlensaure Baryt schmilzt leicht zu einem klaren, nach dem Erkalten milchweissen Glas; der schwefelsaure Baryt ist sehr schwer schmelzbar, reducirt sich aber auf Kohle im Reductionsfeuer zu Schwefelbaryum. In seinen Verbindungen mit Kieselsäure kann der Baryt nicht wohl auf trockenem Wege erkannt werden. Spectroskopisch leicht erkennbar. — Die Auflösungen eines Barytsalzes geben mit Schwefelsäure und mit Gypssolution sogleich einen feinen, weissen, in Säuren und Alkalien unlöslichen Niederschlag; ebenso mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

Strontian; der kohlensaure schmilzt nur in den äussersten Kanten, und bildet dabei staudenförmige, hell leuchtende Ausläufer; der schwefelsaure schmilzt ziemlich leicht im Oxydationsfeuer, und verwandelt sich im Reductionsfeuer in Schwefelstrontium, welches in Salzsäure aufgelöst, eingetrocknet und mit Alkohol übergossen, die Flamme des letzteren schön roth färbt. In anderen Verbindungen muss die Prüfung auf nassem Wege erfolgen. Spectroskopisch leicht erkennbar. — Solutionen, welche Strontian enthalten, geben zwar mit Schwefelsäure und mit Gypssolution ein Präcipitat, jedoch nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit; dagegen wird der Strontian durch Kieselfluorwasserstoffsäure gar nicht gefällt. Die salzsaure Lösung des Strontians ertheilt auf die angegebene Weise der Alkoholflamme eine carminrothe Farbe. Sind

in einem Mineral Baryt und Strontian zugleich vorhanden, so stellt man eine salzsaure Solution derselben her, dampft ein, glüht den Rückstand, pulverisirt und digerirt ihn mit Alkohol, welcher das Chlorstrontium auflöst, das Chlorbaryum dagegen unauflöst zurücklässt.

Kalk findet sich in so mannfaltigen Verbindungen, dass kein allgemeines Verfahren zu seiner Nachweisung auf trockenem Wege angegeben werden kann; der kohlensaure Kalk wird für sich kaustisch, und reagirt dann alkalisch; schwefelsaurer Kalk verwandelt sich auf Kohle im Reductionsfeuer in Schwefelcalcium, welches ebenfalls alkalisch reagirt. — Kalk präcipitirt mit Schwefelsäure nur aus concentrirten Solutionen, mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak aber auch bei sehr starker Verdünnung, mit Kieselfluorwasserstoffsäure gar nicht. Weil jedoch Baryt und Strontian mit Oxalsäure gleichfalls ein Präcipitat geben, so muss man solche, wenn sie zugleich mit Kalk vorhanden sind, vorher durch schwefelsaures Kali trennen. Uebrigens färbt Chlorcalcium die Flamme des Alkohols gelblichroth. Spectroskopisch leicht erkennbar.

Enthält ein Magnesiasalz nur sehr wenig Kalk, so ist solcher nach *Scheerer* durch oxalsaures Ammoniak nicht mehr nachzuweisen; wohl aber gelingt ihre Trennung sehr gut, wenn man das Salz in ein neutrales schwefelsaures Salz verwandelt, im Wasser auflöst, und dann vorsichtig unter stetem Umrühren Alkohol zusetzt, bis eine schwache Trübung entsteht; nach einiger Zeit hat sich aller Kalk als Gyps abgeschieden. Nach *Sonstadt* wird aus einer Solution, welche Kalk und Magnesia zugleich enthält, der erstere durch wolframsaures Natron gefällt, wenn die Mischung bis 42° erwärmt wird, während die Magnesia gelöst bleibt; diese Reaction erfolgt noch deutlich, wenn 1000 Theile Magnesiasalz gegen 1 Theil Kalksalz vorhanden sind.

Magnesia ist für sich, als Hydrat, als Carbonat und in einigen anderen Verbindungen dadurch zu erkennen, dass die Probe mit Kobaltsolution oder oxalsaurem Kobalt geglüht lichtroth wird. — Magnesia wird weder durch Schwefelsäure noch durch Oxalsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt; dagegen gibt sie durch phosphorsaures Natron mit Zusatz von Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, der in Säuren löslich ist.

Thonerde, welche für sich ganz unveränderlich ist, kann in vielen ihrer Verbindungen daran erkannt werden, dass die erhitzte Probe mit Kobaltsolution befeuchtet und abermals stark erhitzt eine schöne blaue Farbe erhält. — Thonerde wird durch Kali als ein weisser voluminöser Niederschlag gefällt, welcher sich in einem Uebermaass von Kali leicht und vollständig auflöst, aus dieser Auflösung aber durch Salmiak wiederum gefällt wird. Kohlensaures Ammoniak bewirkt gleichfalls ein Präcipitat, welches jedoch im Uebermaass nicht löslich ist.

Beryllerde und **Yttererde** lassen sich in ihren Verbindungen vor dem Löthrohr nicht füglich erkennen und erfordern daher die Anwendung des nassen Weges; dasselbe gilt von der Zirkonsäure und dem Thoroxyd, obgleich die Mineralien, in welchen diese Substanzen vorkommen, z. Th. durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr recht gut charakterisirt sind. — Beryllerde verhält sich gegen Kali wie Thonerde; dagegen ist ihr Verhalten zu kohlensaurem Ammoniak insofern verschieden, wiefern im Ueberschuss desselben das gebildete Präcipitat löslich ist, wodurch sich die Beryllerde von der Thonerde unterscheiden und trennen lässt. — Yttererde wird durch Kali gefällt, ohne im Uebermaass desselben wieder aufgelöst zu werden, während sie sich gegen kohlensaures Ammoniak wie Beryllerde verhält. — Zirkonsäure verhält sich gegen Kali wie Yttererde, und gegen kohlensaures Ammoniak wie Beryllerde; durch concentrirtes schwefelsaures Kali wird aus ihren Lösungen ein Doppelsalz von Zirkonsäure und Kali gefällt, welches in reinem Wasser sehr wenig auflöslich ist. Nach *Bailey* schlägt concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd das Zirkon aus einer Lösung von Zirkonsäure in überschüssiger Schwefelsäure sogleich und völlig in Form einer höheren Oxydationsstufe Zr^2O^5 nieder; da Wasserstoffsuperoxyd weder Eisen und

Thonerde noch Titan fällt, so gestattet diese Reaction, kleine Mengen von ZrO_2 in den Mineralien unmittelbar von den genannten Elementen zu trennen.

§ 157. Prüfung auf Arsen, Antimon, Tellur, Wismut und Quecksilber.

Die schweren Metalle und deren Oxyde sind als Bestandtheile der Mineralien vor dem Löthrohr grossentheils leicht zu erkennen. Es seien daher für die wichtigsten dieser Metalle in aller Kürze die Reactionen angegeben, welche für sie besonders charakteristisch sind.

Gediegen **Arsen** verflüchtigt sich auf der Kohle zu Dämpfen von Suboxyd, die an ihrem knoblauchähnlichen Geruch zu erkennen sind; auch sublimirt es im Glaskolben. Schwefelarsen verhält sich ähnlich. Die meisten Arsenmetalle geben auf Kohle im Reductionsfeuer einen von der Probe weit entfernten weissen, durch erneutes Anblasen leicht zu vertreibenden Beschlag, oder auch (bei grösserem Arsengehalt) graulichweisse Dämpfe von knoblauchähnlichem Geruch; einige Arsenmetalle sublimiren im Kolben metallisches Arsen. Sämmtliche Arsenmetalle aber entwickeln im offenen Glasrohr arsenige Säure, die Arsen- und Schwefel-Metalle zugleich schwefeligsaurer Dämpfe. — Viele arsensaure Salze geben mit Soda auf Kohle im Reductionsfeuer sehr deutlich den Geruch nach Arsen-Suboxyd, auch färben sie in der Zange erhitzt die äussere Flamme hellblau; die arsensauren Erdsalze sublimiren z. Th. metallisches Arsen, wenn sie mit Kohlepulver im Kolben erhitzt werden.

Manche Arsenverbindungen und arsensaure Salze erfordern zur Nachweisung des Arsens eine Behandlung auf nassem Wege, welche dadurch vorbereitet wird, dass man die pulverisirte Probe mit dem drei- bis sechsfachen Volumen Salpeter im Platinlöffel schmilzt, wobei arsensaures Kali entsteht. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser digerirt, die Auflösung in einem Probirglas concentrirt, mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt, geschüttelt, und das gebildete Schwefelarsen durch verdünnte Salzsäure gefällt, das Präcipitat abfiltrirt, getrocknet und mit einem Gemeng von Cyankalium und Soda im Kolben geglüht, wobei sich metallisches Arsen sublimirt. — Eine sehr empfindliche Reaction auf Arsen besteht darin, dass dasselbe in salzsaurer Lösung einer Wasserstoffentwicklung ausgesetzt, auf Filtrirpapier, welches mit concentrirter Silbernitratlösung getränkt ist, einen gelben Fleck gibt.

Antimon schmilzt leicht auf Kohle, verdampft dann und umgibt sich dabei mit weissem, krystallinischem Antimonoxyd (antimoniger Säure); der Beschlag ist dick, bildet sich in der Nähe der Probe und kann nicht so leicht wie der Arsenbeschlag durch erneutes Anblasen vertrieben werden; über Schwefelammonium gehalten, wird der weisse Beschlag orangeroth. Im Kolben sublimirt Antimon nicht. Im offenen Glasrohr verbrennt es langsam mit weissem Rauch, der am Glas ein Sublimat bildet, das von einer Stelle zur anderen verflüchtigt werden kann (doch nicht so leicht wie der Arsenbeschlag). Dieselbe Reaction geben die meisten Mineralien, in welchen Antimon mit Schwefel und mit Metallen verbunden ist. Antimonoxyd schmilzt leicht, verdampft, wird auf Kohle reducirt, und färbt dabei die Flamme schwach grünlichblau. — Ist das Antimon als Oxyd oder als Säure vorhanden, so ist es bisweilen gut, die Probe mit Soda zu mengen und auf Kohle im Reductionsfeuer zu behandeln, worauf dann der charakteristische Beschlag sichtbar wird.

Wismut schmilzt sehr leicht, verdampft dann, und beschlägt die Kohle mit gelbem Oxyd. Im Kolben sublimirt es nicht. Im Glasrohr gibt es keinen Dampf, umgibt sich aber mit geschmolzenem Oxyd, welches warm dunkelbraun, kalt hellgelb erscheint. Dieses Verhalten und die sehr leichte Reducirbarkeit des Oxyds lassen das Wismut auch in seinen Verbindungen leicht erkennen. — In Solutionen bildet Wismutoxyd mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag, und wird durch Kali oder Ammoniak als weisses Hydrat gefällt, das im Uebermaass des Fällungsmittels nicht gelöst wird; reichlicher Zusatz von Wasser bewirkt einen weissen Niederschlag von schwer löslichem basischem Salz. Schwefelwismut gibt nach *v. Kobell* mit Jodkalium auf Kohle erhitzt einen rothen Beschlag.

Tellur schmilzt sehr leicht, verdampft auf Kohle und umgibt sich mit einem weissen, rothgesäumten Beschlag, welcher in der Reductionsflamme mit blaugrünem Licht verschwindet; im Kolben sublimirt es metallisch; im Glasrohr gibt es dicke Dämpfe und einen weissen Anflug von telluriger Säure, der sich zu kleinen klaren Tropfen schmelzen lässt. — Zur Erkennung des Tellurs auf nassem Wege gibt *v. Kobell* folgende Methode an. Man übergiesst das Erzpulver in einem Probirglas, von 4 bis 5 Linien Durchmesser und 6 Zoll Länge, einen Zoll hoch mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt über der Spiritusflamme; bei der ersten Einwirkung der Wärme wird die Säure von Tellur, Sylvanit und Tetradymit roth gefärbt; bei stärkerer Erhitzung verschwindet die Farbe wieder. Setzt man zu der rothen Flüssigkeit Wasser, so bildet sich ein schwärzlichgraues Präcipitat von Tellur, und die Flüssigkeit wird farblos. Der Nagyagit gibt eine trübe, bräunliche Flüssigkeit, welche, sich selbst überlassen, hyacinthroth wird, mit Wasser aber dasselbe Verhalten zeigt, wie vorher angegeben wurde.

Quecksilber; alle Quecksilberverbindungen sublimiren metallisches Quecksilber, wenn sie mit einem Zusatz von Zinn oder Soda im Kolben erhitzt werden.

§ 458. Prüfung auf Zink, Blei, Zinn und Cadmium.

Zink; man behandelt die Probe mit Soda auf Kohle, wodurch das Zink metallisch ausgetrieben, aber zugleich wieder (und zwar bei grösserem Gehalt mit bläulichgrüner Flamme) zu Oxyd verbrannt wird, welches die Kohle beschlägt; der Beschlag erscheint in der Wärme gelb, nach dem Erkalten weiss, wird aber mit Kobaltsolution geglüht schön grün gefärbt, und lässt sich im Oxydationsfeuer nicht weiter verflüchtigen. — In Solutionen ist das Zinkoxyd am sichersten daran zu erkennen, dass es durch Kali als weisses gelatinöses Hydrat gefällt wird, welches im Uebermaass des Kali leicht wieder aufgelöst, aus dieser Auflösung aber durch Schwefelwasserstoff als weisses Schwefelzink gefällt werden kann.

Blei. In seinen Verbindungen mit Schwefel und anderen Metallen wird es an dem in der Wärme dunkelcitrongelben, erkaltet schwefelgelben Beschlag von Bleioxyd erkannt, welcher sich im Oxydationsfeuer auf der Kohle absetzt. In den Bleisalzen verräth sich das Blei, bei Behandlung mit Soda auf Kohle im Reductionsfeuer, sowohl durch den Beschlag von Bleioxyd, als auch durch Reduction von metallischem Blei. — Die Solutionen der Bleisalze sind farblos, und geben mit Schwefelwasserstoff ein schwarzes Präcipitat. Durch Salzsäure wird weisses Chlorblei gefällt, welches von Ammoniak keine Veränderung erleidet, in vielem heissen Wasser aber auflöslich ist. Mit Schwefelsäure erfolgt ein weisser, mit chromsaurem Kali ein gelber Niederschlag.

Zinn; dasselbe findet sich wesentlich nur im Zinnkies und Zinnstein; es gibt sich durch den weissen Beschlag von Zinnoxid zu erkennen, welcher auf der Kohle dicht hinter der Probe abgesetzt wird, und sich weder im Oxydations- noch im Reductionsfeuer vertreiben lässt. Dieser Beschlag nimmt durch Kobaltsolution eine bläulichgrüne Farbe an, welche jedoch von der des Zinkoxyds sehr verschieden ist. Das Oxyd kann übrigens mit Soda zu kleinen metallischen dehnbaren Kügelchen reducirt werden, was selbst dann gelingt, wenn das Zinn nur in sehr kleinen Quantitäten, als accessorischer Bestandtheil, vorhanden ist. — Schmilzt man ganz minimale Mengen von Zinnstein in der Reductionsflamme mit einer Kupferperle zusammen, so nimmt dieselbe eine rubinrothe Färbung an; Rutil und Zirkon bewirken dies nicht.

Cadmium. Dieses in manchen Varietäten der Zinkblende und des Galmei, sowie im Greenockit vorkommende Metall ist daran zu erkennen, dass sich die Kohle im Reductionsfeuer (nach Befinden unter Zusatz von Soda) mit einem rothbraunen bis pomeranzgelben Beschlag bedeckt. Die saure Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff citrongelben, in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag.

§ 159. Prüfung auf Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer.

Mangan. Dasselbe ist in solchen Mineralien, welche kein anderes, die Flüsse färbendes Metall enthalten, sehr leicht nachzuweisen, indem die mit Borax oder Phosphorsalz auf Platindraht im Oxydationsfeuer behandelte Probe ein durch Manganoxyd schön amethystfarbiges Glas liefert, welches im Reductionsfeuer farblos wird; diese Reaction erfolgt im Allgemeinen leichter mit Borax, als mit Phosphorsalz. Sind jedoch andere Metalle vorhanden, so mengt man die fein pulverisirte Probe mit 2 bis 3 Mal so viel Soda, und schmilzt das Gemeng auf Platinblech im Oxydationsfeuer, wodurch es eine blaugrüne Farbe (von mangansaurem Natron) erhält. Diese letztere Reaction ist überhaupt das sicherste Erkennungsmittel des Mangans, und gewährt den Nachweis auch eines sehr kleinen Manganangehalts, wenn man der Probe etwas Salpeter zusetzt. — Aus den Auflösungen seiner Salze wird das Manganoxydul durch Kali (oder Ammoniak) als weisses Hydrat gefällt, welches an der Luft allmählich schwarzbraun, und durch kohlen-saures Ammoniak nicht wieder aufgelöst wird. Die Reaction mit Soda ist übrigens immer entscheidend. — In der Phosphorsäure hat *v. Kobell* ein sehr gutes Reagens auf Mangan erkannt; alle Manganerze und manganhaltige Verbindungen geben nämlich, wenn sie mit concentrirter Phosphorsäure in einer Platinschale bis zur Syrupsdicke eingekocht werden, entweder unmittelbar (wie die eigentlichen Manganerze, der Frankinit und Manganepidot) oder nach Zusatz von Salpetersäure (wie fast die sämtlichen übrigen manganhaltigen Mineralien) eine violette Farbe.

Kobalt ist gewöhnlich sehr leicht nachzuweisen. Hat das betreffende Mineral metallischen Habitus, so wird die Probe erst auf Kohle geröstet, und dann mit Borax im Oxydationsfeuer behandelt, wodurch ein Glas von sehr schöner blauer Farbe erhalten wird, welche von Kobaltoxydul herrührt. Kobalthaltige Mineralien von nicht-metallischem Habitus schmilzt man sofort mit Borax. In manchen Fällen (wenn nämlich zugleich Mangan, Eisen, Kupfer oder Nickel vorhanden ist) tritt die blaue Farbe erst dann deutlich hervor, wenn das Glas eine Zeit lang im Reductionsfeuer erhitzt worden ist. — Die Salze des Kobaltoxyduls geben eine hellrothe Solution, aus welcher Kali ein blaues flockiges Präcipitat niederschlägt, welches an der Luft olivengrün wird, und durch kohlen-saures Ammoniak wieder aufgelöst werden kann. Ausserdem geben neutrale Lösungen von Kobaltoxydul nach Zusatz von etwas Essigsäure mit salpetrigsaurem Kali einen charakteristischen gelben Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali (Unterschied von Nickel).

Nickel. Gewöhnlich ist die Gegenwart dieses Metalls sehr leicht daran zu erkennen, dass die im Glasrohr oder auf Kohle geröstete Probe mit Borax im Oxydationsfeuer ein Glas gibt, welches heiss röthlich- bis violettbraun, kalt gelblich bis dunkelroth ist (von Nickeloxydul); ein Zusatz von Salpeter verändert die Farbe in blau, wodurch sich das Nickeloxyd vom Eisenoxyd unterscheidet. Im Reductionsfeuer verschwindet die Farbe, und das Glas wird graulich von fein zertheiltem Nickelmetall, besonders leicht bei Zusatz von etwas Zinn. Die Reactionen mit Phosphorsalz sind ähnlich, doch verschwindet die Farbe des Glases nach der Abkühlung fast gänzlich. — Die Solutionen der Nickeloxydsalze haben eine hellgrüne Farbe und geben mit Kali ein hellgrünes Präcipitat von Nickeloxydhydrat, welches an der Luft unveränderlich ist, von kohlen-saurem Ammoniak aber wiederum aufgelöst wird.

Kupfer. Dasselbe ist in den meisten Fällen dadurch zu erkennen, dass die (bei metallischem Habitus des Minerals vorher geröstete) Probe mit Borax oder Phosphorsalz im Reductionsfeuer ein undurchsichtiges braunrothes Glas liefert, was nöthigenfalls durch einen kleinen Zusatz von Zinn befördert wird. Bei sehr geringen Mengen von Kupfer wird die Perle hoch purpurroth. Im Oxydationsfeuer behandelt erscheint das Glas heiss grün, kalt blau. Mit Soda erhält man metallisches Kupfer. — Oft lässt sich ein kleiner Gehalt an Kupfer dadurch entdecken, dass man die Probe mit Salzsäure befeuchtet und in der Oxydationsflamme erhitzt, wobei die äussere Flamme schön grünlichblau gefärbt wird. — Die Solutionen der Kupferoxydsalze sind blau

oder grün und geben mit Schwefelwasserstoff einen bräunlichschwarzen Niederschlag; Ammoniak bewirkt anfangs einen blassgrünen oder blauen Niederschlag, der sich im Uebermaass desselben mit prächtiger blauer Farbe auflöst. Cyaneisenkalium gibt, auch bei grosser Verdünnung, einen dunkelbraunen Niederschlag, und Eisen fällt das Kupfer metallisch.

§ 160. Prüfung auf Silber, Gold, Platin und dessen Begleiter.

Silber ist als gediegenes Silber sogleich zu erkennen, und lässt sich aus vielen seiner Verbindungen auf Kohle leicht darstellen. Andere Verbindungen und solche Schwefelmetalle, in denen das Silber nur als accessorischer Bestandtheil vorhanden ist, untersucht man folgendermassen. Die pulverisirte Probe wird mit Boraxglas und Probirblei gemengt, und auf Kohle in einer Vertiefung derselben erst im Reductionsfeuer geschmolzen, dann aber eine Zeit lang im Oxydationsfeuer behandelt, wodurch zunächst ein silberhaltiges Bleikorn (Werkblei) erhalten wird. Dieses Werkblei wird nun in einer kleinen, vorher ausgeglühten Capelle aus Knochenasche im Oxydationsfeuer geschmolzen und abgetrieben (d. h. zumeist in Glätte PbO verwandelt), und endlich das so erhaltene silberreiche Bleikorn in einer zweiten Capelle feingetrieben, wobei sich die Glätte in die Capelle zieht und das Silberkorn rein zurücklässt. Einige Mineralien geben bei diesem Verfahren ein kupferhaltiges oder goldhaltiges Silberkorn. — Aus seiner salpetersauren Solution wird Silber durch Salzsäure als weisses käsiges Chlorsilber niedergeschlagen, welches am Licht allmählich schwarz wird, sich in Ammoniak löst, und aus der Lösung wieder als Chlorsilber gefällt werden kann.

Gold ist als gediegenes Gold hinreichend charakterisirt, und kann aus seinen Tellurverbindungen (auf Kohle) leicht ausgeschieden werden. Ist das so erhaltene Metallkorn weiss, so hält es mehr Silber als Gold und muss dann in einem Porzellanschälchen mit etwas Salpetersäure erwärmt werden, in welcher sich das Korn schwarz färbt und das Silber allmählich auflöst, sobald das Gold nur den vierten Theil oder noch weniger beträgt. Ist der Goldgehalt grösser, so wendet man Salpetersalzsäure an, durch welche das Gold ausgezogen wird. — Aus der Solution des Goldes in Salpetersalzsäure wird durch Zinnchlorür, mit etwas Zinnchlorid versetzt, Goldpurpur, durch Eisenvitriol metallisches Gold gefällt.

Platin und die mit ihm vorkommenden Metalle lassen sich auf trockenem Wege nicht von einander trennen. Nur das Osmiridium wird zerlegt, wenn man dasselbe mit Salpeter im Kolben stark erhitzt, wodurch sich Osmiumsäure entwickelt, welche an ihrem äusserst stechenden Geruch erkannt wird. — Das gewöhnliche Platinkörnergemeng löst sich in erhitzter Salpetersalzsäure auf, mit Hinterlassung der Osmiridiumkörner; aus der Solution wird das Platin durch Salmiak als Zweifach-Chlorplatin-Ammonium gefällt, worauf die abgedampfte und wieder verdünnte Lösung durch Cyanquecksilber das Palladium als gelbweisses Cyanpalladium ausscheidet, während Jodkalium einen braunschwarzen Niederschlag von Jodpalladium erzeugt. Die Trennung des Rhodiums beruht darauf, dass sich dasselbe in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali auflöst, was mit Platin und Iridium nicht der Fall ist.

§ 161. Prüfung auf Cerium, Eisen, Chrom, Vanadium und Uran.

Cerium lässt sich in solchen Mineralien, welche kein anderes die Flüsse färbendes Metall (namentlich kein Eisenoxyd) enthalten, leicht dadurch erkennen, dass die Probe im Oxydationsfeuer mit Borax und Phosphorsalz ein rothes oder dunkelgelbes Glas gibt, dessen Farbe jedoch bei der Abkühlung sehr licht wird und im Reductionsfeuer verschwindet. Ceroxyd ist oft mit Lanthanoxyd und Didymoxyd verbunden.

Eisen; das Oxyd und Oxydhydrat wird vor dem Löthrohr schwarz und magnetisch. Uebrigens ist das Verhalten zu den Flüssen sehr entscheidend, indem die eisenhaltigen Mineralien mit Borax im Oxydationsfeuer ein dunkelrothes, nach dem Erkalten hellgelbes, im Reductionsfeuer ein olivengrünes bis berggrünes Glas liefern, welche letztere Reaction durch einen Zusatz von Zinn befördert wird. Doch

sind hierbei noch einige Rücksichten zu nehmen, wenn zugleich Kobalt, Kupfer, Nickel, Chrom, Uran oder Wolfram vorhanden sein sollte. Die Reactionen mit Phosphorsalz sind ähnlich. Ist das Eisen mit Schwefel oder Arsen verbunden, so muss die Probe vorher geröstet werden.

Die Eisenoxydsalze geben eine grünliche Solution, aus welcher das Oxydul durch Kali (oder Ammoniak) als Hydrat gefällt wird, welches erst weiss ist, bald aber schmutzigrün und zuletzt gelblichbraun wird; kohlensaurer Kalk bringt keine Fällung hervor. Ferrocyankalium (Kaliumeisencyanür) bewirkt einen voluminösen bläulich-weissen Niederschlag, der sich an der Luft blau färbt, während Ferridcyankalium (Kaliumeisencyanid) einen sehr schönen blauen Niederschlag gibt. — Die Eisenoxydsalze dagegen geben gelbe Solutionen, aus welchen das Oxyd durch Kali (oder Ammoniak) als flockiges braunes Hydrat gefällt wird; kohlensaurer Kalk veranlasst gleichfalls ein Präcipitat. Ferrocyankalium bewirkt einen sehr schönen blauen, Ferridcyankalium dagegen gar keinen Niederschlag.

Chrom. Die meisten chromhaltigen Mineralien zeigen die sehr entscheidende Reaction, dass sie, mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen, ein Glas liefern, welches nach dem Erkalten schön smaragdgrün erscheint, obgleich es warm gelblich oder röthlich zu sein pflegt. Gewöhnlich zeigt sich diese Reaction am besten im Reductionsfeuer; wenn jedoch Blei oder Kupferoxyd vorhanden ist, im Oxydationsfeuer. Bei einem geringen Chromgehalt ist man oft genöthigt, das Verfahren auf dem nassen Wege zu Hülfe zu nehmen. — In Solutionen ist das Chromoxyd gewöhnlich schon durch die grüne Farbe angezeigt: durch Kali wird dasselbe als bläulichgrünes Hydrat gefällt, welches sich im Uebermaass des Fällungsmittels wieder auflöst. Sehr sicher wird der Chromgehalt mancher Mineralien dadurch erkannt, dass man die Probe mit dem dreifachen Volumen Salpeter schmilzt, wodurch chromsaures Kali gebildet wird, welches, durch Wasser ausgezogen, mit essigsaurem Blei ein gelbes Präcipitat von chromsaurem Blei liefert.

Vanadium, als Vanadinsäure, gibt mit Borax oder Phosphorsalz auf Platindraht geschmolzen ein Glas, das im Oxydationsfeuer gelb oder braun, im Reductionsfeuer schön grün ist; das Verhalten im Oxydationsfeuer lässt das Vanadium vom Chrom unterscheiden.

Uran. In den meisten uranhaltigen Mineralien wird dieses Metall an dem Verhalten der Probe mit Phosphorsalz erkannt, welches im Oxydationsfeuer ein klares, gelbes, im Reductionsfeuer ein schönes grünes Glas liefert. Mit Borax sind die Reactionen dieselben wie des Eisens. — Nach der Methode von *Bunsen* werden die Uranverbindungen mit zweifach schwefelsaurem Kali am Platindraht geschmolzen, die Schmelze dann mit einigen Körnchen krystallisirten kohlensauren Natrons zerrieben und befeuchtet, darauf mit Filtrirpapier aufgesogen; auf diesem entsteht nach dem Befeuchten mit Essigsäure durch Blutlaugensalz ein brauner Fleck.

§ 162. Prüfung auf Molybdän, Wolfram, Tantal und Titan.

Molybdän; dieses, nur in wenigen Mineralien vorkommende Metall gibt sich dadurch zu erkennen, dass die Probe im Reductionsfeuer mit Phosphorsalz ein grünes, mit Borax dagegen ein braunes Glas liefert, wodurch es sich von anderen Metallen unterscheidet, welche mit Borax gleichfalls ein grünes Glas geben. Der Molybdänbeschlagn ist weiss, wird aber bei der Berührung mit der Reductionsflamme blau. — *Bunsen* gibt als Probe auf Molybdän folgendes Verfahren an: Man schmilzt die fein zerriebene Probe mit Soda am Platindraht zusammen, digerirt diese Masse mit ein paar Tropfen Wasser in der Wärme und saugt dann die Flüssigkeit mit Filtrirpapier auf. Wird ein Theilchen dieses Papiers mit Salzsäure und einem Tropfen Blutlaugensalz befeuchtet, so erhält es rothbraune Farbe. Ein anderes Papierstückchen wird mit Zinnchlorür befeuchtet in der Wärme blau (wird es gelb, so muss noch etwas von der ursprünglichen Lösung zugesetzt werden). Ein drittes Papierstückchen wird durch Schwefelammonium gebräunt.

Wolfram; kommt im Mineralreich wohl nur als Wolframsäure vor, welche in einigen Fällen daran zu erkennen ist, dass die Probe mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer ein farbloses oder gelbliches, im Reductionsfeuer dagegen ein sehr schönes blaues Glas liefert, welches, so lange es warm ist, grün erscheint. Ist jedoch Eisen vorhanden, so wird das Glas nicht blau, sondern blutroth. — Auch gilt folgendes Verfahren: Man schmilzt die Probe mit 5mal soviel Soda im Platinlöffel, löst in Wasser auf, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, wodurch die Wolframsäure gefällt wird, welche kalt weiss, erwärmt citrongelb erscheint. — Wolframitpulver löst sich in siedender concentrirter Schwefelsäure zu klarer Flüssigkeit, welche beim Erkalten schön blau wird, und aus dieser Lösung scheidet sich durch Zusatz von Wasser Wolframsäurehydrat als voluminöse weisse Masse ab, welche bei längerem Stehen oder Kochen in gelbe Wolframsäure übergeht.

Tantal, als Tantalsäure, ist vor dem Löthrohr schwierig zu erkennen; sie wird von Phosphorsalz leicht und in grosser Menge zu einem farblosen Glas aufgelöst, welches bei der Abkühlung nicht unklar wird, und färbt sich mit Kobaltsolution nicht blau. Dieses Verfahren lässt allerdings die Tantalsäure von der Beryllerde, Yttererde, Zirkonerde und Thonerde unterscheiden; zu ihrer wirklichen Erkennung gelangt man jedoch am besten auf folgende Art: Man schmilzt die Probe mit doppelt so viel Salpeter und 3mal so viel Soda im Platinlöffel, löst auf, filtrirt, und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, wodurch sich die Tantalsäure als weisses Pulver abscheidet, welches erhitzt nicht gelb wird. — Eine saure Lösung von Niobium, gekocht mit metallischem Zinn, gibt eine blaue Farbe.

Titan, als Titansäure und Titanoxyd; die erstere lässt sich im Anatas, Rutil, Brookit und Titanit dadurch nachweisen, dass die Probe mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer ein Glas gibt, welches farblos ist und bleibt, im Reductionsfeuer aber ein Glas, welches heiss gelb erscheint, während des Erkaltes indess durch roth in schön violett übergeht. Ist jedoch Eisen vorhanden, so wird das Glas braunroth, was erst nach dem Zusatz von etwas Zinn in violett übergeht. Nach *Riley* soll ein Zusatz von etwas Zink in allen Fällen noch wirksamer sein.

Eine sehr scharfe Reaction auf ganz geringe Mengen von Titansäure erhält man dadurch, dass die titanhaltige Probe vorsichtig an einem Platindraht mit einem Korn entwässerten Kaliumbisulfats zusammengeschmolzen, die Schmelze auf einen Porzellanscherven gebracht und mit einem Tropfen Wasserstoffsperoxyd in wässriger Lösung befeuchtet wird; alsdann erhält die Probe und die Lösung, je nach der Menge der vorhandenen Titansäure, eine gelbe bis orangerothe Färbung, welche durch die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Titans bedingt wird. — Bringt man einen Partikel von Rutil in eine Phosphorsalzperle, so zeigt dieselbe sofort die charakteristische violette Färbung der Titanverbindungen, die bei Zusatz von Zinn noch etwas intensiver wird; der manchmal damit leicht zu verwechselnde Zirkon verändert, auch nach längerer Einwirkung der Reductionsflamme, die Phosphorsalzperle nicht im mindesten, welche ganz farblos bleibt (*Sandberger*).

Im Titaneisen wird das Titan daran erkannt, dass die Probe in Salzsäure gelöst und die Solution mit etwas Zinn gekocht wird, wodurch sie die violette Farbe des Titanoxyds erhält; nach der Reduction färbt die salzsaure Lösung das Curcumapapier nicht mehr braun (was bei Zirkonsäure der Fall ist). Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt gibt Titaneisen eine blaue Farbe. — Nach *G. Rose* lässt sich in den Eisenerzen ein Titangehalt dadurch nachweisen, dass man das Erz mit Phosphorsalz in der äusseren Flamme schmilzt, die geschmolzene Masse noch heiss mit der Zange platt drückt, und dann unter das Mikroskop bringt, welches in derselben deutlich ausgeschiedene Krystalle (nicht von Anatas, sondern zufolge *Wunder*) von Titansäure-Natriumphosphat $\text{Ti}^2\text{Na}[\text{PO}_4]^3$ erkennen lässt.

Aus salpetersaurer Lösung können Titansäure und Zirkonsäure durch Zusatz von Aceton getrennt werden, indem dann die erstere vollständig ausfällt, die letztere gelöst bleibt (*Ad. Lindner*).

6. Mikrochemische Prüfung.

§ 463. **Verfahren bei derselben.** Vielfach ist der Mineralog in die Lage versetzt, mikrochemische Reactionen, qualitative Prüfungen im kleinsten Maassstabe, vorzunehmen. Der Unterschied zwischen diesen selbstverständlich in ihrer Ausdehnung beschränkteren und den makrochemischen beruht bloss darin, dass es bei ihnen das bewaffnete Auge ist, welches die zu prüfenden Objecte, die daran erfolgenden Veränderungen und die etwaigen neu hervorgerufenen Producte erkennt. Die Probirröhrchen, Bechergläser, Kolben, Abdampfschalen werden hier durch den gläsernen Objectträger, ein Platinblech, ein kleines Uhrglas, einen kleinen Glastrog ersetzt, und die Reagentien mit einer feinen Pincette oder einer Capillarpipette aufgetragen. An einem Dünnschliff oder einem kleinen Mineralfragmentchen lassen sich so Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Säuren, Einwirkung von Reagentien auf die erhaltene Lösung, Entwicklung von Gasen, Bildung von Kieselgallert u. s. w. beobachten.

Das Gelatiniren mit Salzsäure wird an der Abnahme der Pellucidität, an dem Aufhören der Polarisationserscheinungen und einem schleimigen Aufquellen des Minerals erkannt; die gebildete Gallert ist einer starken Imbibition mit farbiger Fuchsinlösung fähig. Bei Behandlung eines zersetzbaren natronhaltigen Silicats mit Salzsäure bilden sich unter dem Mikroskop Kochsalzwürfeln.

Sollen solche Reactionen an einer gewissen bestimmten Stelle eines bloss mit einer Canadabalsamschicht bedeckten Dünnschliffs vorgenommen werden, so wird die feine Oeffnung eines durchlochten Deckgläschens gerade über das zu prüfende Theilchen geschoben, das Deckgläschen unter Erwärmen fest angedrückt und der Canadabalsam aus der Oeffnung vermittels eines in Spiritus oder in Aether getauchten Pinsels entfernt; dadurch erhält man ein Loch zur Einführung des Reagens, welches auf keine andere Stelle des Präparats wirken kann. Bei grösseren Partikeln kann man auch mit einer feinen Nadel direct die gerade deckende feste Canadabalsamschicht entfernen und so lediglich das zu untersuchende Theilchen blosslegen.

Namentlich von *Lemberg* stammt eine Anzahl von Methoden, zur Erkennung und gegenseitigen Unterscheidung von Mineralien auf deren Oberfläche Reactionsproducte zu erzielen. Um in einem Gemenge von Brucit und Carbonaten beide Mineralien zu unterscheiden, erhitzte er das Präparat auf einem Platinblech bis zum Wasserverlust des Brucits und behandelte es nach dem Abkühlen mit einer Lösung von Silbernitrat; die Brucitheile färben sich alsdann in Folge der von ihnen bewirkten Ausfällung von Silberoxyd bräunlich bis schwarz, die Carbonate bleiben unverändert (Z. geol. Ges. XXIV. 1872. 226). — Wirkt auf Körner des chlorhaltigen Minerals Sodalith eine gleichzeitig 4% Salpetersäure und 2% Silbernitrat enthaltende Lösung 10 Minuten lang ein, so lagert sich auf ihnen ein zwar dünner aber gut haftender Ueberzug von AgCl ab; wird dieser rasch mit Pyrogallol zu Silber reducirt, so erscheint der Sodalith durch die Kruste des letzteren ganz undurchsichtig (ebendas. XLII. 1890. 738). — Behandelt man Calcit mit Chloraluminiumlösung in der Kälte, so wird auf ihm Thonerdehydrat rasch und vollständig gefällt, welches dann durch eine Blauholzlösung bleibend violett gefärbt erscheint; auf Dolomit erfolgt jener Absatz und diese Färbung nicht oder nur ganz spurenhafte (ebendas. XL. 1888. 357; vgl. auch XLIV. 1892. 224, LII. 1900. 488).

Von besonderem Belang, auch für petrographische Untersuchungen, sind aber diejenigen mikrochemischen Methoden, durch welche beim Verdunsten charakteristisch krystallisirte mikroskopische Producte der Reaction hervorgerufen und zur Erkennung des dieselben bedingenden, in der Mineralprobe enthaltenen Elements verwerthet werden. Die Reaction darf nur für ein bestimmtes

Element ganz allein gültig sein und muss selbst bei minimalen Mengen eines Stoffs zum Vorschein kommen; die durch Einwirkung des Reagens entstehenden Krystalle müssen als solche durch Form und optisches Verhalten leicht und sicher erkannt werden (Aggregationsformen, dendritische Bildungen, Skelett- und Zerrgestalten sind nur ausnahmsweise charakteristisch, vielfach aber ganz verschiedenartigen Verbindungen gemeinsam)¹⁾.

Die zunächst vorliegende Aufgabe, das zu prüfende Material in Lösung zu bringen, erfolgt bei den Nicht-Silicaten, z. B. Carbonaten, vielen Erzen, nach den bekannten Methoden. Um insbesondere die Silicate fähig zu machen, die in ihnen enthaltenen Substanzen zur Erzeugung von krystallisirten Reactionsproducten abzugeben, bedient man sich namentlich folgender Methoden:

- 4) Der zu prüfende Partikel wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure H^2SiF^6 behandelt, welche beim Verdunsten Fluorwasserstoff entwickelt und dadurch Silicate, selbst ohne Anwendung der Wärme sehr energisch zersetzt. Kalium, Natrium, Lithium, die Metalle der alkalischen Erden, sowie Eisen und Mangan bilden dabei krystallisirbare Fluorsiliciumsalze, welche durch ihre Formen unterschieden werden (Verfahren von *Bořický*).

Auf einem mit einer Balsamschicht überzogenen Objectträger (oder auf einem durchsichtigen Schwerspathplättchen) fügt man zu der stecknadelkopf- oder hirsekorn-grossen Mineralprobe einen Tropfen Kieselflussssäure und untersucht nach dem Eintrocknen die krystallisirten Reactionsproducte; besser trocknet man bei mässiger Hitze ein, löst den Rückstand in einem Tropfen destillirten Wassers und bringt diese Lösung mit einem Haarröhrchen auf einem Objectträger zur langsamen Verdunstung und Umkrystallisation. Das Kieselfluorkalium bildet z. B. reguläre Krystalle (meist Würfel), das Kieselfluornatrium hexagonale (Prisma mit Basis oder mit Pyramide), das Kieselfluormagnesium rhomboëdrische, das Kieselfluorcalcium spindelförmige Gestalten.

- 2) Man zersetzt den Partikel in einem winzigen Platinschälchen mit Flussssäure und führt die gebildeten trocknen Fluoride durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate über, aus deren Lösung alsdann durch directen Zusatz von Reagentien mikroskopische Krystallisationsproducte erhalten werden (Verfahren von *Behrens*). — Auch können Reactionen vorgenommen werden mit den Chloriden, in welche die Basen der Silicate übergeführt wurden (*Streng*).
- 3) Die Probe wird zum Zweck des Aufschliessens in der Schlinge eines Platindrahts oder einem Platintiegelchen mit anderen Substanzen zusammengeschmolzen, je nach der Natur des Minerals mit Soda, Phosphorsalz, Fluorkalium, saurem schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali u. s. w., die

1) Von zusammenfassenden Schriften sind zu nennen:

- E. Bořický*, Elemente einer neuen, chemisch-mikroskopischen Mineral- u. Gesteinsanalyse. Prag 1877.
Behrens, Mikrochemische Methoden zur Mineralanalyse. Amsterdam 1884. — Essai d'une méthode d'analyse qualitative microchimique (Annales de l'école polytechnique de Delft VI. 1890. 82). — A manual of microchemical analysis. London and New York 1894. — Anleitung z. mikrochemischen Analyse. 2. Aufl. Hamburg und Leipzig 1899.
Fuchs-Brauns, in Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. Giessen 1898. 69—109.
K. Haushofer, Mikrochemische Reactionen. Braunschweig 1885. Auch in Leitfaden f. d. Mineralbestimmung. Braunschweig 1892.
Klement und Renard, Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles 1886.
A. C. Huijsse, Atlas zum Gebrauch bei d. mikrochemischen Analyse. Anorgan. Theil. Leiden 1900.

entstandene Schmelze nach Maassgabe ihrer Beschaffenheit mit Wasser oder Schwefelsäure u. s. w. aufgelöst oder ausgelaugt und darauf in der Lösung ein krystallisiertes Reactionsproduct erzeugt.

Die vollkommensten Krystallisationen finden sich gewöhnlich in der Grenzzone der beiden sich berührenden Flüssigkeiten oder am Rande der Flüssigkeit ausserhalb der Hauptmasse des Niederschlags. Anfangs sich bildende oft undeutliche Krystalle kann man dadurch theilweise wieder in Lösung überführen, dass man mit einem spitzen Platindraht die Lösung aus dem inneren Theil des Tropfens über den Rand hinwegführt; dadurch entstehen oft in der Nähe desselben die deutlichsten Krystalle. — Sehr schwer lösliche Stoffe liefern bisweilen blos dann Krystalle, wenn das Reagens und die zu prüfende Lösung sich nur sehr langsam vermischen; zu diesem Behuf bringt man die beiden Tröpfchen derselben weit von einander entfernt auf den Objectträger, setzt einen grösseren Wassertropfen zwischen beide, und verbindet nun jeden der beiden Tropfen mit zwei gegenüberliegenden Punkten des Wassertropfens. Eine ähnliche Diffusion lässt sich auch bewirken, wenn die beiden Tropfen durch einen feuchten Leinenfaden oder ein Stückchen Glasfaden mit einander verbunden werden.

Eine specielle Aufzählung der für die einzelnen Elemente charakteristischen mikroskopischen Krystallisationsproducte kann an dieser Stelle nicht gegeben werden und es mögen nur etliche Beispiele zur weiteren Kennzeichnung des Verfahrens folgen.

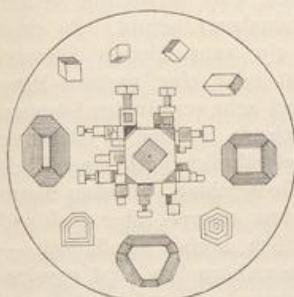


Fig. 325.

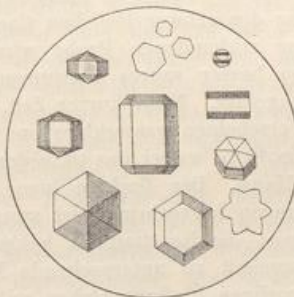


Fig. 326.

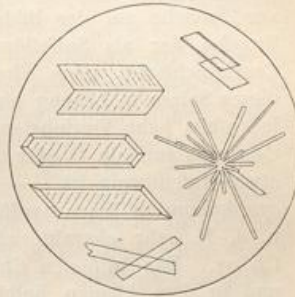


Fig. 327.

Kalium. Bei der Behandlung mit Kieselflussssäure entstehen reguläre wasserhelle aber schwach lichtbrechende Kryställchen von K_2SiF_6 , meist $\infty 0 \infty$, auch 0, $\infty 0$ und Combinationen (Fig. 325). — In der nach Aufschliessung mit Flusssäure erhaltenen Chlorid- oder Sulfatlösung bildet ein Tröpfchen von Platinchlorid gelbe scharfe, stark lichtbrechende reguläre Kryställchen von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 (0, $\infty 0 \infty$, auch $\infty 0$ in Combination). — **Natrium.** Aus der kieselflusssauren Lösung bilden sich beim Eintrocknen hexagonale farblose Kryställchen von Kieselfluornatrium, Na_2SiF_6 (die Combinationen $\infty P.0P$ oder $\infty P.P$, mit stumpfer Pyramide), welche bald auf der Prismenfläche, bald auf der Basis liegen, sehr schwach doppeltbrechend und optisch negativ sind (Fig. 326). Nach *Behrens* kann man anstatt der Kieselfluorwasserstoffsäure auch Kieselfluorammonium als Reagens wählen, wobei die dickeren Individuen des gebildeten Natriumsalzes eine sehr charakteristische schwach rosenrothe Färbung gewinnen. — Die Entstehung der sehr charakteristischen Kryställchen kann umgekehrt auch zur Erkennung von Silicium oder Fluor dienen. — Als anderes empfindliches Reagens auf gelöste Natriumsalze schlug *Streng* das essigsaure Uranyl vor. Von dem festen pulverisirten Salz werden einige Körnchen gleichzeitig mit einem Tröpfchen Essigsäure der auf Natron zu untersuchenden Probe zugesetzt; es entstehen alsdann zahlreiche sehr scharf ausgebildete, schwach gelbliche und völlig isotrope Tetraëder von essigsaurem Uranylnatrium, die während des Wachsens meist noch das Gegentetraëder und Rhombendodekaëder entwickeln. — **Calcium** lässt sich

mikroskopisch nachweisen als Gyps, als Oxalat, als Carbonat und als Kieselfluorcalcium. Die empfindlichste Reaction beruht auf der Bildung von Gyps (Fig. 327), auch dadurch ausgezeichnet, dass sie durch die Gegenwart irgend eines anderen Stoffes nicht beeinträchtigt wird. — Bei dem nach dem *Behrens'schen* Verfahren erhaltenen Probetropfen scheiden sich, sofern er aus einem kalkhaltigen Mineral Calciumsulfat enthält, beim Verdunsten freiwillig Gypskryställchen aus, dünne Säulchen $\infty P. \infty R \infty$. — P, meist auf $\infty R \infty$ liegend, auch rosettenförmige Gruppen oder Garben. Am Rande des Tropfens zeigen sich oft grössere Kryställchen auch in den bekannten Schwalbenschwanzwillingen. Mit dieser Reaction sind 0,0005 mg CaO nachweisbar. — Magnesium. Das charakteristischste Reactionsproduct sind die rhombisch-hemimorphen Krystalle des Magnesium-Ammoniumphosphats $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ (Struvit, Fig. 14), welche aus neutralen salmiakhaltigen oder schwach ammoniakalischen Lösungen von Magnesiasalzen entweder durch Natriumphosphat oder durch phosphorsaures Ammonium-Natrium (Phosphorsalz) erzeugt werden. Umgekehrt dient die Reaction zur Erkennung von Phosphorsäure. — Das beim Eintrocknen der kieselfluss-sauren Lösung (*Bořický*) sich ausscheidende Kieselfluormagnesium $MgSiF_6 + 6H_2O$ erscheint in farblosen Rhomboëdern, deren Polecken durch 0R abgestumpft sind und in Combinationen von $R. \infty P_2$, oder $R. \infty P_2. 0R$. Die Krystalle sind scharfkantig, optisch positiv, stark doppelbrechend und polarisiren mit den grellen Farben der 2. Ordnung; auf der Basis liegend geben sie ein sehr deutliches Interferenzbild. — Aluminium. *Behrens* schlug, um Thonerde nachzuweisen, eine vorzügliche Methode vor, welche auf der Bildung des schwer löslichen Caesiummalauns beruht. Zu einem Tropfen der als Sulfatlösung vorhandenen Probe wird ein ganz kleines Körnchen Caesiumchlorid, nach *Streng* besser saures Caesiumsulfat oder eine geringe Menge dieses Salzes in Lösung hinzugefügt. Nach kurzer Zeit, bei sehr verdünnten Lösungen jedenfalls beim Verdunsten, erscheinen wasserklare und scharfe isotrope Krystalle von Caesiummalaun als 0 oder $0. \infty 0 \infty$, wobei das Oktaëder gewöhnlich nach einer Fläche etwas tafelförmig ist. — Eisen. Der flockige blaue Niederschlag, welchen Ferrocyanalium in Eisenoxydlösungen hervorbringt, ist zwar nur amorph, aber doch auch u. d. M. sehr charakteristisch; die Reaction ist bekanntlich höchst empfindlich. — Chlor. Das auf den Chlorgehalt zu untersuchende Mineralkörnchen wird gepulvert und in dem kleinen halbkugeligen Platintiegelchen mit etwas concentrirter Schwefelsäure übergossen (dadurch unzersetzbar Substanzen müssen zuerst durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen werden). Auf das Platinschälchen wird ein Deckglas gelegt, welchem auf der unteren Seite ein kleiner Wassertropfen angehängt ist, während es von obenher durch einen grösseren Wassertropfen gekühlt wird. Die bei mässigem Erwärmen entweichende Salzsäure wird in dem unteren Tropfen aufgefangen. Nach Beendigung des kleinen Destillationsprocesses wird der obere Kühltropfen mit einer Capillarpipette oder Filtrirpapier entfernt, das Deckglas umgekehrt auf einen Objectträger gelegt und mitten in den Rest des kleinen unten befindlich gewesenen Wassertropfens ein Körnchen Thalliumsulfat gebracht. Alsdann bilden sich sehr schnell reguläre Kryställchen von Thalliumchlorid, Oktaëder und die Combination $0. \infty 0$; bei schwächerer Vergrösserung sind sie wegen ihres starken Brechungsvermögens im durchfallenden Licht fast schwarz, im auffallenden weiss (*Behrens*). — Man kann auch die Probe mit möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure zersetzen, auf dem Objectglas ein gleiches Volumen Wasser hinzufügen und in dem Sulfattropfen durch Silbernitrat Chlorsilber fällen, welches aber hierbei als ganz undurchsichtige Körnchen und Flocken völlig uncharakteristisch u. d. M. erscheinen würde; man löst daher den Niederschlag auf dem Objectglas in einer eben zureichenden Menge Ammoniak und lässt die Lösung verdunsten; dabei bilden sich dann meist gut entwickelte reguläre, stark lichtbrechende Kryställchen von Chlorsilber, vorherrschend $\infty 0 \infty$ und 0, auch beide in Combination, seltener mit $\infty 0$ (*Haushofer*).