



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Elemente der Mineralogie

Naumann, Carl Friedrich

Leipzig, 1901

II. Abtheilung. Von den chemischen Reactionen der Mineralien.

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

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 variiert 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 Mischkristallen 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 molecularare Mischung zweier chemisch und krystallographisch einander völlig fernstehender Substanzen zu einem homogenen Krystall möglich sei, ist noch Gegenstand der Controverse. Vorkommisse, 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 *Mischungsanomalien* 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 intramolekulare 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 molecularare 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.

§ 151. 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 ratsam 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.

§ 152. 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:

- 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.

- 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.

¹⁾ 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 Sublimatbeschlag 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 Schmelzungsprodukts ist ebenfalls zu bemerken: ob dasselbe als Glas (klares oder blasiges), als Email, oder als Schlacke erscheint u. s. w. Sehr viele, und zumal krystallisierte Mineralien, zerknistern oder decrepitiren mehr oder weniger heftig in der Hitze, weshalb es ratsam 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 Kugelchen); 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 Sublimationsprodukte können, auf einem Objectträger aufgefangen, mikroskopisch und mikrochemisch untersucht werden; vgl. *V. Goldschmidt*, Z. f. Kryst. XXL 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 Rutils; die von *G. Rose* als Anatas bestimmten Krystallchen sind indessen nach *Wunder* Rhomboëder des Titanmatriumphosphats $Ti^2Na[PO_4]^3$; 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 oxydiert und reduciert, 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:

carmin roth: Lithium; purpurroth: Strontium; orangeroth: Calcium;
röhlich gelb: Natrium; violett: Kalium;
gelblich grün: Baryum; zeisiggrün: Borsäure; bläulich grün: 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 Chlor-silber) gesteigert oder doch nachhaltiger gemacht.

Sind Natron und Kali neben einander vorhanden, so verdeckt die gelbe Färbung die violetten; 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 Zersetbarkeit 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*'schen Brenners gebracht hat. — Wenn man den elektrischen Funken eines durch einen starken Inductionsapparat geladenen Condensators zwischen zwei kleinen, von Pincetten mit Platin spitzen 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 Platin-löffelchen 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 pulverisiert, mit feuchter Soda zu einem Teig geknetet und dieser auf Kohle im Reductionsfeuer behandelt. Meist zieht sich das Natron in die Kohle, weshalb nach beendigter Operation die mit ihm erfüllte Kohlemasse höchst fein pulverisiert und das Kohlepulver durch Wasser sorgfältig fortgespült werden muss, worauf das Metall am Boden des Mörsers sichtbar wird. Als Reductionsmittel sind das neutrale oxalsäure 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 Ohr 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 hervorzutreten 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 ausfallen, um die charakteristische Farbe zu zeigen, so kann man sie im heissen Zustande mit dem Hammer ausplätzen, 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 titansaurer, tantalsaurer und wolframsaurer Verbindungen. *Websky* empfiehlt es auch als Reagens und Aufschliessungsmittel für geschwefelte Erze und analoge Verbindungen.

1) Borax ($\text{Na}^2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$) 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 Steinsalzkristall 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 Fe^2Cl^6 , welches nun seinerseits in Wasser gelöst erscheint. Dies erhellt auch daraus, dass in jener Lösung ein Kristall 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, Thonersulfat, Eisensulfat, 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, Chalcedon, 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 erheilt, 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 Gasentwickelung (z. B. Eisenglanz, Brauneisenerz, Atacamit, etliche Sulfate, viele Arsenate und Phosphate), oder mit Gasentwickelung, wenn bei dem Lösungsprocess ein gasförmiger Bestandtheil entweicht (Kohlensäure) oder erzeugt wird (Chlor, Schwefelwasserstoff, Stickstoffoxyde).

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 Vanadinate; Schwefelwasserstoff manche Schwefelmetalle (Zinkblende, Antimonglanz, Magnetkies); das Gas bräunt feuchtes Bleipapier (mit einer Lösung von essigsaurem Blei getränktes Filtrerpapier); 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 Stickstoffdioxyd NO_2 oder Unteralpetersäure 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 Arsentsioxyd, 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 antimonge 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 zersetztbar 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 mittels Chlorwasserstoffsäure (Quarz, Silicate, Schwerspath).

Durch Zusammenschmelzen mit Aetzalkalien 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).

Mehrere 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 Ausbildungweise 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 erhitzen 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 1 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 essigsaurer 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 pulverisierte 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 Häuyn, 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 Eisen draht 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 reducirebarer 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 Glasrörchen 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 auflöslichen Niederschlag gibt, und dass der durch essigsaures Blei bewirkte Niederschlag, vor dem Löthrohr geschmolzen, zu einem krystallisierten Korn erstarrt. Schmeller und sicherer ist sie an dem gelben Prächtig durch überschüssiges molybdänsaures Ammoniak zu erkennen, welche Reaction freilich nur bei der einen Modification der Phosphorsäure eintrifft, 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 Rettigeruch (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 Platindräht 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 Probinglas 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 reicher 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 pulverisierte 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 *Nicklēs* ist es jedoch besser, eine Platte von Bergkrystall anzuwenden, weil die Schwefelsäuredämpfe für sich allein auf das Glas wirken.

Borsäure; man mengt die pulverisierte Probe mit 4 Th. Flussspat und $4\frac{1}{2}$ Th. saurem schwefelsaurem Kali und schmilzt das Gemeng; im Augenblick der Schmelzung farbt 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; pulverisiert 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 gegläut 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 grossenteils 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 Flussäure 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 auf-
fallend 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 charakterisiert, 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 Fär-
bung ein, wenn man die pulverisierte Probe mit einem Gemeng von 1 Th. Flussspath
und $1\frac{1}{2}$ Th. schwefelsaurem Kali schmilzt. Doch wird diese Reaction durch die An-
wesenheit 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 gleich-
zeitiger 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 Auf-
lösungen der Kalisalze erkennt man das Kali daran, dass es mit Platinchlorid einen
citrongelben, krystallinischen schweren Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, mit Wein-
säure einen weissen, krystallinisch-körnigen Niederschlag von saurem, weinsaurem
Kali, mit schwefelsaurer Thonerde nach einiger Zeit einen Niederschlag von Alaun-
krystallen bildet. Sollte auch Ammoniak vorhanden sein, so muss dies vorher aus-
getrieben werden. Das Kali ist sehr häufig nur auf nassem Wege nachzuweisen,
weil seine Reactionen vor dem Löthrohr durch Natron unscheinbar werden. Ver-
mutet man also in einem Silicat ausser Natron auch Kali, so mengt man die fein-
pulverisierte Probe mit dem doppelten Volumen Soda, schmilzt das Gemeng auf Kohle
(in einer Vertiefung), pulverisiert 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. Spec-
troskopisch leicht erkennbar. — Die Auflösungen eines Barytsalzes geben mit Schwefel-
säure und mit Gypssolution sogleich einen feinen, weissen, in Säuren und Alkalien
unauflöslichen Niederschlag; ebenso mit Kieselfluorwasserstoffsaure 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 Kieselfluorwasserstoffsaure gar nicht gefällt. Die salzaure 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 salzsäure Solution derselben her, dampft ein, glüht den Rückstand, pulverisiert und digerirt ihn mit Alkohol, welcher das Chlorstrontium auflöst, das Chlorbaryum dagegen ungelöst zurücklässt.

Kalk findet sich in so manchfältigen 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 farbt 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 geblüht 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 erhitze 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 charakterisiert 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 gestaltet 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 grossenteils 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. Sämtliche Arsenmetalle aber entwickeln im offenen Glasrohr arsenige Säure, die Arsen- und Schwefel-Metalle zugleich schwefelig-saure 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 pulverisierte 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 gebrüht, wobei sich metallisches Arsen sublimirt. — Eine sehr empfindliche Reaction auf Arsen besteht darin, dass dasselbe in salzsaurer Lösung einer Wasserstoffentwickelung 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.

§ 158. 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 Zinnoxyd 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 Kugelchen 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 pulverisierte 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 Mangangehalts, 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 kohlensaures 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 Franklinit und Manganepidot) oder nach Zusatz von Salpetersäure (wie fast die sämmtlichen 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 kohlensaures Ammoniak wieder aufgelöst werden kann. Ausserdem geben neutrale Lösungen von Kobaltoxydul nach Zusatz von etwas Essigsäure mit salpetersaurem Kali einen charakteristischen gelben Niederschlag von salpetricsaurem 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 Nickel-metall, 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 kohlensaurem 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 pulverisierte 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 charakterisiert, 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 Platin-körnergemeng 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 Oxyhydrat 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 Eisenoxydulsalze geben eine grünliche Solution, aus welcher das Oxydul durch Kali (oder Ammoniak) als Hydrat gefällt wird, welches erst weiss ist, bald aber schmutziggrün und zuletzt gelblichbraun wird; kohlensaurer Kalk bringt keine Fällung hervor. Ferrocyanikalium (Kaliumeisencyanür) bewirkt einen voluminösen bläulichweissen Niederschlag, der sich an der Luft blau färbt, während Ferricyankalium (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. Ferrocyanikalium bewirkt einen sehr schönen blauen, Ferricyankalium 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 genötigt, 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, das 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 krystallisierten 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 Molybdänbeschlag 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 5 mal 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 3 mal 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 Erkaltens 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 Porzellscherben gebracht und mit einem Tropfen Wasserstoffsuperoxyd 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 salzaure 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 $Ti^2Na[PO_4]^3$ 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.

§ 163. **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 blos 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 Probirrörchen, 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 Polarisationerscheinungen 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 Kochsalzwürfelchen.

Sollen solche Reactionen an einer gewissen bestimmten Stelle eines blos mit einer Canadabalsamschicht bedeckten Dünnschliffs vorgenommen werden, so wird die feine Oeffnung eines durchlochten Deckgläschens gerade über das zu prüfende Theilchen geschoben, das Deckgläschchen unter Erwärmung 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 bloslegen.

Namentlich von *Lemberg* stammt eine Anzahl von Methoden, zur Erkennung und gegenseitigen Unterscheidung von Mineralien auf deren Oberfläche Reactionsprodukte 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 spurenhaft (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 krystallisierte 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 krystallisierten Reactionsproducten abzugeben, bedient man sich namentlich folgender Methoden:

1) Der zu prüfende Partikel wird mit Kieselfluorwasserstoffsaure 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 *Bořicky*).

Auf einem mit einer Balsamschicht überzogenen Objectträger (oder auf einem durchsichtigen Schwerspathplättchen) fügt man zu der stecknadelkopf- oder hirsekorngrossen Mineralprobe einen Tropfen Kieselflußsäure und untersucht nach dem Eintröcknen die krystallisierten 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 rhomboedrische, das Kieselfluorcalcium spindelförmige Gestalten.

2) Man zersetzt den Partikel in einem winzigen Platinschälchen mit Flusssäure 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 Platin-dräths oder einem Platintiegelchen mit anderen Substanzen zusammengeschmolzen, je nach der Natur des Minerals mit Soda, Phosphorsalz, Fluor-kalium, saurem schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali u. s. w., die

1) Von zusammenfassenden Schriften sind zu nennen:

E. Bořicky, Elemente einer neuen, chemisch-mikroskopischen Mineral- u. Gesteinsanalyse. Prag 1877.

Behrens, Mikrochemische Methoden zur Mineralanalyse. Amsterdam 1881. — *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. mikro-chemischen 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. Mineral-bestimmung. Braunschweig 1892.

Klement und Renard, Reactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles 1886.

A. C. Huyse, 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 bloß 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 Krystallisationsprodukte kann an dieser Stelle nicht gegeben werden und es mögen nur etliche Beispiele zur weiteren Kennzeichnung des Verfahrens folgen.

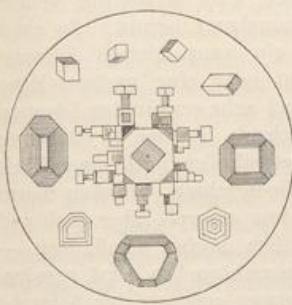


Fig. 325.

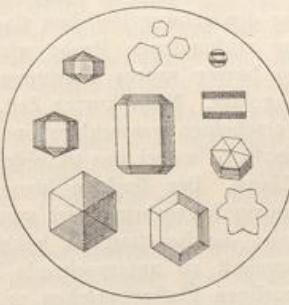


Fig. 326.

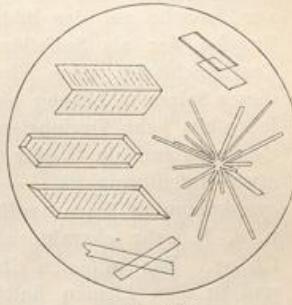


Fig. 327.

Kalium. Bei der Behandlung mit Kieselflusssäure entstehen reguläre wasserhelle aber schwach lichtbrechende Krystallchen von K^2SiF_6 , meist $\infty O \infty$, auch O , ∞O und Combinationen (Fig. 325). — In der nach Aufschliessung mit Flusssäure erhaltenen Chlorid- oder Sulfatlösung bildet ein Tröpfchen von Platinchlorid gelbe scharfe, stark lichtbrechende reguläre Krystallchen von Kaliumplatinchlorid K^2PtCl_6 (O , $\infty O \infty$, auch ∞O in Combination). — **Natrium.** Aus der kieselflusssauren Lösung bilden sich beim Eintrocknen hexagonale farblose Krystallchen von Kieselfluornatrium, Na^2SiF_6 (die Combinationen $\infty O \cdot O P$ oder $\infty P \cdot P$, 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 Krystallchen kann umgekehrt auch zur Erkennung von Silicium oder Fluor dienen. — Als anderes empfindliches Reagens auf gelöste Natriumsalze schlug Streng das essigsäure Uranyl vor. Von dem festen pulverisierten 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 isotope Tetraeder von essigsäurem Uranylatrium, die während des Wachsens meist noch das Gegentetraeder und Rhombendodekaeder 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 Gypskrystallchen aus, dünne Säulenchen $\infty P. \infty R \infty - P$, meist auf $\infty R \infty$ liegend, auch rosettenförmige Gruppen oder Garben. Am Rande des Tropfens zeigen sich oft grössere Krystallchen 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 $NH^4MgPO_4 + 6H_2O$ (Struyit, 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 kieselflüsssauren Lösung (*Boricky*) 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 Caesiumalauns 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 Caesiumalaun als 0 oder $0. \infty 0 \infty$, wobei das Oktaëder gewöhnlich nach einer Fläche etwas tafelförmig ist. — **Eisen.** Der flockige blaue Niederschlag, welchen Ferrocyanikum in Eiseoxydlösungen 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 unzersetzbare 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 Erwärmten entweichende Salzsäure wird in dem unteren Tropfen aufgefangen. Nach Beendigung des kleinen Destillationsprocesses wird der obere Kühl tropfen mit einer Capillarpipette oder Filtrerpapier 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 Krystallchen von Thalliumchlorid, Oktaëder und die Combination 0. ∞ 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 fallen, 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 Krystallchen von Chlorsilber, vorherrschend $\infty 0 \infty$ und 0, auch beide in Combination, seltener mit $\infty 0$ (*Haushofer*).