

145. Das spec. Gewicht vieler Minerale lässt sich auch durch Beobachtung des Schwimmens in schweren Lösungen ermitteln. Das Mineral wird in kleinen Stückchen oder in Pulverform in eine solche Lösung gebracht, auf der es anfänglich oben schwimmt. Durch Verdünnen der Lösung und Umrühren gelangt man zu dem Punkte, da das Mineral an jedem Punkte innerhalb der Lösung schwimmt und dabei weder steigt noch fällt. Nunmehr wird die Dichte der Lösung, welche jetzt gleich der des Minerals geworden, mit der Westphal'schen Wage bestimmt. Nach dieser Methode fällt das Abwägen des Minerals weg, und es kann die Bestimmung der Dichte auch an winzigen Splintern ausgeführt werden.

Für Minerale bis zu dem spec. Gewichte von 3.19 hat Thoulet nach dem Vorgange von Sonnstadt und Church eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid vorgeschlagen, welche im Maximum $s = 3.196$ zeigt, während Klein die Lösung von Cadmiumborowolframiat empfiehlt, welche im concentrirtesten Zustande $s = 3.298$ hat. Letztere ist nicht so giftig wie die vorige, doch löst sie gediegen Eisen und zersetzt Carbonate. Baryumquecksilberjodid ($s = 3.57$) wurde von Rohrbach, Methylenjodid ($s = 3.3$) von Feussner und Brauns vorgeschlagen.

Die Methode der schweren Flüssigkeiten eignet sich vorzüglich zur Trennung der Mineralgemenge, wie sie in den Felsarten vorkommen. Das Gesteinspulver wird in die Lösung gebracht, welcher man durch Verdünnen allmählig verschiedene Dichten ertheilt. Ist diese 2.6, so wird Orthoklas, dessen $s = 2.57$, darauf schwimmen, während Quarz, dessen $s = 2.65$, darin untersinkt. Goldschmidt bedient sich zur Anzeige des spec. Gewichtes der Lösung der Indicatoren, kleiner Mineralstückchen von bekanntem spec. Gewichte in absteigender Folge, welche der Reihe nach zum Sinken kommen. Dölter verbindet die Methode der Lösungen mit der von Fouqué angegebenen Scheidung mittels des Elektromagneten.

Lit. Kohlrausch, Praktische Regeln zur genaueren Bestimmung des specifischen Gewichtes, Marburg 1856. G. Rose, Pogg. Ann., Bd. 73, pag. 1. Schröder, ebendas., Bd. 106, pag. 226. Gadolin, ebendas., pag. 213. Autor, Sitzb. d. Wiener Ak., Bd. 47. V. Thoulet, Bull. soc. min., Bd. 2, pag. 189. Klein, ebendas., Bd. 4, pag. 149. Goldschmidt, Jahrb. f. Min. 1881, Beilagebd. I, pag. 179. Dölter, Sitzungsab. d. W. Ak., Bd. 85, pag. 47. Eine Uebersicht der Angaben des spec. Gew. der Minerale lieferte Websky in den Mineralog. Studien, I, Breslau 1868.

III. Mineralchemie.

146. Analyse und Synthese. Die Veränderungen, welche die Minerale erfahren können, sind zum Theil solche, bei denen bloß die Form oder der Aggregatzustand wechselt, zum Theil aber sind dieselben substantielle Veränderungen, bei welchen aus den ursprünglichen Mineralen Körper mit neuen Eigenschaften gebildet werden. Manchmal ist der Vorgang derart, dass aus einem Körper, ohne dass etwas hinzukommt oder verloren geht, zwei oder mehrere neue entstehen. So bildet sich aus dem Kalkspath durch Glühen Kohlensäuregas und Aetzkalk, so wird das Wasser durch den galvanischen Strom in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zerlegt. Wir drücken das Resultat dieser Versuche so aus, dass wir sagen,

der Kalkspath sei in zwei Bestandtheile: in Kohlensäure und Kalk zerlegt worden, das Wasser sei auch in zwei Bestandtheile: in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt worden. Unter Kohlensäure, Kalk, Wasserstoff sind hier bloß die Stoffe an sich gemeint, ganz abgesehen davon, ob dieselben gasförmig oder fest oder flüssig erscheinen. Oft ist die Zerlegung eine indirecte. So z. B. liefert Zinnober, wenn man denselben mit viel Eisenfeilspänen mischt und erhitzt, in der Vorlage flüssiges Quecksilber, und man findet ausserdem, dass die Eisenfeilspäne an Gewicht zugenommen haben und schwefelhaltig geworden sind. Die Wägungen zeigen, dass diese Gewichtszunahme mehr dem Gewichte des erhaltenen Quecksilbers so viel beträgt, als der angewandte Zinnober wog. Daraus wird man schliessen, dass der Zinnober in Quecksilber und Schwefel zerlegt wurde.

Das Verfahren der Zerlegung im allgemeinen nennt man chemische Analyse und unterscheidet jene Zerlegung, welche bloß den Zweck hat, die Bestandtheile des geprüften Körpers nachzuweisen, als qualitative Analyse, während jene Zerlegung, bei welcher der ursprüngliche Körper und die erhaltenen Producte dem Gewichte nach bestimmt werden, um das Gewichtsverhältnis der Bestandtheile zu ermitteln, die quantitative Analyse genannt wird.

Das der Analyse entgegengesetzte Verfahren heisst Synthese. Bei derselben werden die Bedingungen erfüllt, unter welchen Körper sich mit einander verbinden, also aus mehreren Stoffen ein neuer gebildet wird, welcher nun eine höhere Einheit darstellt.

So erhält man durch Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas Wasser, durch Ueberleiten von Kohlensäure über Aetzkalk wieder Kalkspath, durch Erhitzen von Quecksilber mit Schwefel und nachheriges Sublimiren Zinnober. Auch die Synthese ist sehr oft eine indirecte, wie spätere Beispiele zeigen werden. Da die Gewichtsverhältnisse bei der Analyse und Synthese dieselben sein müssen, so dient die Synthese zur Controle der Analyse und umgekehrt. Durch das Zusammenwirken beider erhalten wir eine Vorstellung von der Zusammensetzung der Körper. Beide Methoden wechseln daher bei den chemischen Operationen beständig ab. So ist die vorerwähnte Analyse des Zinnobers auch von einer Synthese begleitet, indem der Schwefel des Zinnobers mit dem Eisen sich zu Schwefel-eisen verbindet.

147. Einfache Stoffe. Durch Fortsetzung der Analyse gelangt man zu einer Grenze, welche weder durch ein directes, noch durch ein indirectes Verfahren überschritten werden kann. Man erhält schliesslich Stoffe, welche unseren Mitteln gegenüber unzerlegbar sind und welche demnach als einfache Stoffe oder als Elemente bezeichnet werden. Die bei der Analyse des Wassers erhaltenen beiden Stoffe, nämlich der Wasserstoff und der Sauerstoff, sind nicht weiter zerlegbar, sind also Elemente. Die Analyse des Kalkspathes liefert Kohlensäure und Kalk. Beide Körper können aber noch weiter zerlegt werden. Man weiss nämlich, dass durch Verbrennung der Kohle, bei welcher die Kohle sich mit Sauerstoff vereinigt, Kohlensäure entsteht, ferner, dass durch Verbindung des Metalles Calcium mit Sauerstoff Kalk gebildet wird. Somit besteht der Kalkspath aus Calcium, Kohlen-

stoff und Sauerstoff. Diese sind aber einfache Stoffe. Die zuvor erwähnten Bestandtheile des Zinnober, nämlich Quecksilber und Schwefel, sind auch Elemente.

Bisher sind ungefähr 70 einfache Stoffe aufgefunden worden. Darunter bilden zwei, nämlich der Wasserstoff und der Sauerstoff, gleichsam die Muster und den Maasstab für die übrigen. Nach dem Verhalten zu diesen beiden werden die anderen classificirt.

Die wichtigeren mögen hier aufgezählt werden:

1. Wasserstoff (Hydrogenium).
2. Lithium, Natrium, Kalium (Alkalimetalle).
3. Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Aluminium (Erdmetalle).
4. Kupfer, Silber, Gold — Quecksilber, Cadmium, Zink — Blei, Zinn, Titan.
5. Platin, Kobalt, Nickel, Eisen — Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram.
6. Wismut, Antimon, Arsen, Vanad (Sprödmetalle).
7. Bor, Kohlenstoff, Silicium — Phosphor, Stickstoff.
8. Tellur, Selen, Schwefel, Sauerstoff.
9. Jod, Brom, Chlor, Fluor (Halogene).

Die unter 2 und 3 angeführten Elemente werden auch Leichtmetalle genannt, die unter 4 und 5 hingegen Schwermetalle. Silber, Gold, Quecksilber, Platin sind Edelmetalle, die Stoffe unter 7 bis 9 werden als Metalloide bezeichnet.

Alle Elemente sind fähig, mit dem Sauerstoff (Oxygenium) Verbindungen einzugehen, welche Oxyde heissen, doch lassen sich manche Metalle nur schwierig oder indirect mit Sauerstoff verbinden, nämlich die genannten Edelmetalle. Der Vorgang der Verbindung heisst Oxydation, jener der Trennung oder Befreiung vom Sauerstoffe hingegen Reduction. Der Schwefel spielt eine ähnliche Rolle wie der Sauerstoff, die Verbindungen desselben heissen Sulfide.

Die Ursache der Verbindung zweier Stoffe, mögen diese einfache oder zusammengesetzte sein, wird Verwandtschaft genannt. Daher sagt man, wenn einem Stoffe mehrere andere dargeboten werden und er sich zuvörderst mit einem derselben verbindet, er habe zu diesem die grösste Verwandtschaft.

148. Prüfung auf trockenem Wege. Das chemische Verhalten der Minerale bietet viele ungemein werthvolle Kennzeichen, weil chemische Versuche immer ein bestimmtes Resultat geben und auch in dem Falle ausführbar sind, als das Mineral dicht oder gar erdig ist, also die Erkennung der Form und die Ermittlung der physikalischen Merkmale nicht zulässt. Die Ausführung einer einfachen chemischen Prüfung ist demnach öfter unumgänglich, daher jeder, der es dahin bringen will, Minerale richtig zu bestimmen, sich mit den gewöhnlichen qualitativen Methoden vertraut machen und sich einige Zeit darin üben muss.

Die Operationen, welche bei der qualitativen Untersuchung in Anwendung kommen, werden entweder mit kleinen Stückchen des starren Minerals vorgenommen, indem dieses einer hohen Temperatur ausgesetzt wird (trockener Weg), oder die Prüfung erfolgt an der flüssigen Auflösung des Minerals, zu welcher meist noch andere Probeflüssigkeiten oder Reagentien hinzugefügt werden (nasser Weg).

Um die Prüfung bei höheren Hitzegraden vorzunehmen, pflegt man entweder eine Kerzenflamme mittels des Löthrohres anzufachen oder die Flamme des

Bunsen'schen Gasbrenners zu benutzen. Die blaue Stiehflamme, welche das Ende der Löthrohrflamme bildet, hat in Folge des heftigen Zuströmens der Luft nicht nur eine höhere Temperatur als die übrigen Theile der Flamme, sondern auch einen Ueberschuss an Sauerstoff, daher sie oxydirend wirkt, während der leuchtende Theil der Löthrohrflamme wegen der vorhandenen glühenden Kohletheilchen und wegen Mangels an Sauerstoff als Reductionsflamme dienlich sein kann. Ebenso ist an der Bunsen'schen Flamme das Ende und der blaue Saum als Oxydationsflamme von dem inneren etwas leuchtenden Kegel, welcher eine Reductionsflamme bildet verschieden.

Als Unterlage für die Mineralprobe, welche etwa hirsekorngross genommen wird, dient Holzkohle, oder die Probe wird mit einer Pincette, die Platinspitzen besitzt, gefasst. Bei Benützung der Bunsen'schen Flamme wird das Ende eines feinen Platindrahtes um die Probe gewunden oder es werden Kohlenstäbchen, manchmal auch Asbestfäden als Unterlage benutzt.

Wenn Minerale beim Erhitzen zerknistern oder decrepitiren, so wird eine Probe zuerst in einem Kölbchen erhitzt, bis dieselbe zu gröblichem Pulver zersprungen ist, hierauf fein gepulvert mit einem Tropfen Wasser zum Teige angemacht und auf Kohle gestrichen und erhitzt, worauf man eine zusammenhängende Masse erhält, die nicht mehr zerspringt.

Oft wird der Versuch gemacht, die Probe im Kölbchen zu erhitzen, um zu sehen, ob nicht ein Stoff sich entwickelt und an den kühleren Wänden des Kölbchens condensirt. Wasserhaltige Minerale geben entweder einen Hauch oder gar Wassertropfen, manche Minerale geben ein gelbes Sublimat von Schwefel oder ein schwarzes, metallisch aussehendes von Arsen u. s. w.

Zuweilen wird ein beiderseits offenes Glasrohr benutzt, um die hineingeschobene Probe in einem Luftstrom zu erhitzen, wobei die Stoffe, welche im vorigen Versuche sublimirten, hier verbrennen und öfter charakteristische Oxydationsproducte liefern. Manche schwefelhaltige Minerale lassen den Geruch der schwefeligen Säure wahrnehmen, arsenhaltige geben gewöhnlich einen weissen Rauch, der einen krystallinischen Absatz bildet etc.

Beim Erhitzen auf der Kohle gibt der Rauch, welcher sich aus der Probe entwickelt, zuweilen einen weissen oder farbigen Beschlag, welcher an den Rändern wegen des dunklen Hintergrundes oft bläulich oder grünlich erscheint. Antimonhaltige Minerale liefern einen weissen, Wismut gibt einen gelben Beschlag. Auf der Kohle wird auch das Zusammenschmelzen der gepulverten Probe mit anderen Substanzen, besonders mit Soda ausgeführt. Durch das längere Erhitzen dieser Schmelze kann man aus den bleihaltigen Mineralen Körner von Blei erhalten, aus kupferhaltigen Körner von Kupfer, aus den zinnhaltigen solche von Zinn etc.

Häufig wird der Versuch gemacht, in das Ohr eines Platindrahtes eine kleine Menge von Soda, von Borax oder von Phosphorsalz einzuschmelzen und die so erhaltene Perle durch erneutes Schmelzen mit einer kleinen Menge des gepulverten Minerals zu vereinigen. Die Sodaperle und die Phosphorsalzperle dienen zur Erkennung der Silicate, die Boraxperle und Phosphorsalzperle zur Erkennung vieler Metalle, deren Oxyde diesen Schmelzen charakteristische Färbungen verleihen.

Für den letzteren Versuch müssen Mineralproben, welche flüchtige Stoffe, wie Schwefel, Arsen, Antimon enthalten, zuvor einige Zeit in gepulvertem Zustande auf Kohle erhitzt (geröstet) werden.

In der Borax- und in der Phosphorsalzperle bilden sich nach dem Zusammenschmelzen mit der Mineralprobe zuweilen Krystalle mit charakteristischen Formen, so dass man bei der mikroskopischen Betrachtung manche Stoffe leicht erkennen kann. G. Rose und später Wunder und A. Knop haben gezeigt, dass diese Methode in vielen Fällen gute Dienste leistet.

Wenn die Mineralprobe für sich in der Pincette oder im Ohr des Platindrahtes erhitzt wird, so gibt sich nicht nur der Grad der Schmelzbarkeit zu erkennen [139], sondern es zeigen sich oft Erscheinungen, die von einer chemischen Veränderung herrühren. Durch Entwicklung flüchtiger Stoffe wird bisweilen ein Aufblähen verursacht, oder das Schmelzen geschieht unter Schäumen und Blasenwerfen. Das Schmelzproduct kann sodann entweder ein durchsichtiges Glas oder eine emailartige oder eine schlackenähnliche Masse sein. Die Veränderung, welche die geglühte Probe erfahren hat, zeigt sich oft dadurch, dass dieselbe, auf geröthetes Lackmuspapier gelegt und befeuchtet, einen blauen Fleck hervorbringt: alkalische Reaction.

Eine Erscheinung, welche schon vor langer Zeit die Aufmerksamkeit der Forscher erregte, ist die Färbung, welche häufig der Löthrohrflamme durch die Mineralprobe ertheilt wird. Natriumhaltige Minerale färben die Löthrohrflamme gelb, kaliumhaltige weisslich-violett. Wenn aber beide Stoffe, nämlich Natrium und Kalium, gleichzeitig vorhanden sind, so ist die Flamme auch gelb, es wird also die violette Färbung durch das Gelb verdeckt. Um dennoch beide neben einander zu erkennen, benutzt man in solchem Falle nach Bunsen's Vorschlag eine parallelwandige Flasche mit einer Auflösung von Kupferoxydammoniak oder ein blaues Kobaltglas, welche die gelben Strahlen zurückhalten, aber die violetten durchlassen, also gleichsam als Lichtfilter wirken.

Um die Stoffe, welche sich aus der Mineralprobe entwickeln und der Flamme eine Färbung verleihen, mit Sicherheit sowohl für sich als neben einander zu erkennen, unternimmt man die Analyse der Flammenfarbe mittels eines Glasprisma [100] nach der von Bunsen angegebenen spectral-analytischen Methode.

Das Mineralpulver wird auf einem Platinblech mit ein wenig Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtet, oder im Falle schwieriger Zersetzbarkeit mit etwas Fluorammonium und Schwefelsäure angemacht, dann mit dem Ohr eines Platindrahtes etwas von dem Gemische aufgenommen und in den Saum der Bunsen'schen Flamme gebracht. Die gefärbte Flamme wird mittels eines kleinen Spectroskopes, wie es in den chemischen Laboratorien gebräuchlich ist, beobachtet. Der Anfänger prägt sich zuerst durch Uebungsversuche die Spectra der einfachen Stoffe ein, so dass er dieselben später auch in ihrer Vereinigung wieder erkennt.

Auf solche Art wird beim Bestimmen der Minerale der Gehalt an Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium, Baryum, eventuell an Caesium, Rubidium, Indium erkannt.

Lit. In den eingangs erwähnten Handbüchern, ferner Wunder, Journ. f. prakt. Chemie, 2. Ser., Bd. 1, pag. 452, Bd. 2, pag. 206. A. Knop, Ann. d. Chemie

u. Pharm., Bd. 157, pag. 363 und 159, pag. 36. Kenngott, Jahrb. f. Min. 1867, pag. 77.

149. Prüfung auf nassem Wege. Die Vorbedingung ist hier das Vorhandensein des Mineralen in wässriger Lösung. Bei einigen Mineralen ist dieses direct erreichbar, weil sie durch Wasser aufgelöst oder zerlegt werden, wie Steinsalz, Carnallit. Manche sind schwerlöslich in Wasser, wie z. B. Gyps, andere lösen sich langsam, wie der Kieserit.

Viele der Minerale, welche durch Wasser nicht gelöst werden, lassen sich durch Säuren zersetzen und in Lösung bringen. Die gewöhnlich angewandten Säuren sind Salzsäure, Salpetersäure, seltener kommt Schwefelsäure in Verwendung, öfter die Mischung von Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser). Die Auflösung, welche häufig durch Erwärmung beschleunigt wird, erfolgt entweder ruhig oder unter Gasentwicklung. Bei Anwendung von Salzsäure entwickeln manche Minerale Kohlensäure als geruchloses Gas unter Aufbrausen schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie der Kalkspath, oder beim Erwärmen, wie der Dolomit, Magnesit. Manche schwefelhaltige Minerale werden von Salzsäure unter Entwicklung eines übelriechenden Gases (Schwefelwasserstoffgas) zersetzt, welches feuchtes Bleipapier (Filtrirpapier mit einer Lösung von essigsäurem Blei getränkt) bräunt. Einige Minerale, wie z. B. die Manganerze, geben mit Salzsäure behandelt ein erstickend wirkendes Gas, nämlich Chlorgas.

Salpetersäure zerlegt die kohlensäurehaltigen Minerale ebenso wie die vorige Säure. Mit oxydirbaren Mineralen, wie z. B. mit Metallen, mit Cuprit, Magnetit und den Sulfiden zusammengebracht, entwickelt sie Stickoxydgas, welches an der Luft rothe Dämpfe von Untersalpetersäure bildet. Die schwefelhaltigen Minerale hinterlassen nach der Zersetzung oft einen Körper, der zu schwimmen pflegt und leicht als Schwefel erkannt wird. Die antimonhaltigen geben einen weissen Bodensatz von Antimonoxyden.

Manche Minerale liefern auch bei der Zersetzung durch Salzsäure einen Bodensatz, der aus Titansäure oder Wolframsäure besteht. Manche siliciumhaltige Minerale geben nach der Zersetzung eine leichte, pulverig aussehende Kieselerde, z. B. der Apophyllit, der Leucit, andere liefern, wofern man die Säure nicht zu sehr verdünnt in Anwendung bringt, Kieselerde in gallertartigem Zustande, wie z. B. der Nephelin, das Kieselzinkerz.

Viele Minerale, welche nach der gewöhnlichen Methode durch die genannten Säuren nicht gelöst werden, können durch Einschliessen des mit der Säure angemachten Pulvers in ein zugeschmolzenes Glasrohr und nachheriges Erhitzen auf 100° bis 300° zersetzt werden.

Eine grosse Zahl von Mineralen lässt sich nicht durch Säuren in Lösung bringen, daher man genöthigt ist, andere Methoden anzuwenden, durch welche das Mineral, wie man zu sagen pflegt, aufgeschlossen wird. Am häufigsten lässt sich das Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali und das Zersetzen der Schmelze mit Salzsäure ausführen, besonders bei den siliciumhaltigen Mineralen. Dieselben lassen sich auch durch Zusammenbringen mit Flussäure oder Fluorammonium und nachheriges Erwärmen unter Zufügung von

Schwefelsäure aufschliessen. In diesem Falle verflüchtigt sich das Silicium, indem es als Kieselflussäure davongeht. Andere Methoden der Aufschliessung bestehen in dem Zusammenschmelzen mit Kalihydrat, z. B. beim Spinell, oder mit saurem schwefelsauren Kali, z. B. beim Korund.

150. Bei der Prüfung auf nassem Wege kommen auch noch einige Erscheinungen von allgemeiner Anwendbarkeit in Betracht:

Die flüssigen Säuren, wie Schwefelsäure und die wässerigen Auflösungen der Säuren, haben die Eigenschaft, blaue Pflanzensäfte roth zu färben. Blaues Lackmuspapier wird beim Eintauchen in Säure roth gefärbt: saure Reaction. Dagegen haben andere Stoffe, z. B. die Oxyde der Alkalimetalle, welche Alkalien genannt werden, die Eigenschaft, in dem durch Säure gerötheten Lackmuspapier die ursprüngliche Farbe wieder herzustellen. Roths Lackmuspapier wird beim Eintauchen in eine Lösung von Alkalien blau: alkalische Reaction. Eine Auflösung, welche weder alkalische, noch saure Reaction zeigt, heisst neutral. Durch Zusammenfügen saurer und alkalischer Lösungen in bestimmtem Verhältnisse wird die Neutralisirung beider bewirkt.

Die meisten Schwermetalle werden aus ihren neutralen Lösungen, manche auch aus ihren sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt. Manche dieser Niederschläge werden durch Schwefelammonium aufgelöst.

151. Erkennung der Bestandtheile in einfachen Fällen. Die nachfolgenden Angaben können benutzt werden, wenn es sich um einfach zusammengesetzte Minerale handelt, oder wenn in den complicirter zusammengesetzten einzelne Stoffe leicht zu ermitteln sind.

Aluminium. Viele der aluminiumhaltigen Minerale werden durch Befeuchten mit Kobaltsolution und nachheriges Glühen blau gefärbt. In der Auflösung erkennt man das Aluminiumoxyd oder die Thonerde an dem weissen, flockigen Niederschlage, welcher durch Ammonflüssigkeit entsteht und durch Kalilauge, nicht aber durch kohlsaures Ammon gelöst wird.

Antimon. Durch Erhitzen auf Kohle für sich oder nach Zugabe von etwas Soda entsteht ein weisser Beschlag, der in der Nähe der Probe oft krystallinisch ist und durch die Flamme von einer Stelle zur andern verflüchtigt werden kann.

Arsen. Viele arsenhaltige Minerale verbreiten beim Erhitzen auf der Kohle einen charakteristischen knoblauchartigen Geruch und geben einen weissen Beschlag, der sich erst in einiger Entfernung von der Probe absetzt. Alle arsenhaltigen Proben liefern, mit Cyankalium und Soda im Kölbchen erhitzt, einen Metallspiegel, welcher durch Schwefelwasserstoff gelb wird.

Baryum. Spectroskopisch leicht erkennbar. Die Lösung liefert mit Kieselflussäure einen farblosen krystallinischen, mit Gypslösung sogleich einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Beryllium. In der Auflösung entsteht durch Ammoniak ein weisser Niederschlag, welcher sowohl durch Kalilauge als auch durch kohlsaures Ammon gelöst wird.

Blei. Manche Bleiverbindungen geben auf der Kohle einen schwefelgelben Beschlag. Mit Soda auf Kohle geschmolzen, liefert jede bleihaltige Probe ein Bleikorn. Die Lösung gibt mit einem Tropfen Schwefelsäure einen weissen, mit chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag.

Bor. Das gepulverte Mineral wird mit Schwefelsäure erwärmt, worauf Alkohol zugegossen und dieser angezündet wird. Ist Bor vorhanden, so wird die Flamme grün gefärbt.

- Brom.** Die in einem Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure übergossene Probe entwickelt Bromdampf, der einen mit Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen nach einigen Stunden gelb färbt.
- Cadmium.** Die Probe gibt im Reductionsfeuer einen braunen bis orangegelben Beschlag. Die saure Lösung liefert mit Schwefelwasserstoff einen citrongelben, in Schwefelammon unlöslichen Niederschlag.
- Calcium.** Spectroskopisch leicht erkennbar. Die Lösung liefert, auch wenn sie verdünnt ist, mit oxalsaurem Ammon einen weissen Niederschlag, der durch Säuren zerstört wird. Gypslösung gibt keinen Niederschlag.
- Chlor.** Die salpetersaure Auflösung gibt nach Hinzufügung von salpetersaurem Silber einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber, welcher sich am Lichte schwärzt und in Ammoniak auflöst.
- Chrom.** Die meisten Verbindungen geben eine schöne smaragdgrüne Borax- oder Phosphorsalzperle. Mit Salpeter geschmolzen, geben die Minerale eine Schmelze, welche, mit Wasser ausgezogen, eine gelbe Lösung liefert, in der essigsaures Blei einen gelben Niederschlag von Bleichromat erzeugt.
- Eisen.** Manche Verbindungen werden, auf Kohle erhitzt, magnetisch. Die sauerstoffreichen (oxydhaltigen) geben eine rothe, nach dem Erkalten gelbe Boraxperle, welche im Reductionsfeuer grün wird, die sauerstoffärmeren (oxydulhaltigen) geradezu eine grüne Perle. Die Lösung jedes eisenhaltigen Mineralen, welche nach Zusatz von Salpetersäure einige Zeit gekocht wurde, gibt mit Ammoniak einen braunen, flockigen Niederschlag, mit einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes einen blauen Niederschlag.
- Fluor.** Das Pulver des Mineralen wird in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, nachdem der Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt wurde, welche mit Wachs überzogen, stellenweise aber mittels eines Holzstiftes von Wachs entblösst worden ist. Die freien Stellen werden durch die entwickelten Dämpfe geätzt. Es ist gut, in einem zweiten Tiegel ohne Mineral mit der Schwefelsäure die Gegenprobe zu machen.
- Gold.** Die Probe liefert, auf Kohle erhitzt, ein Goldkorn. Aus diesem kann etwa beigemischtes Silber durch Erwärmen mit Salpetersäure ausgezogen und in der Lösung nachgewiesen werden.
- Jod.** Die in einem Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure übergossene Probe entwickelt Joddampf, der einen mit Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen blau färbt.
- Kalium.** Weisslich-violette Flammenfärbung. Anwendung des Lichtfilters oder Spectroskops. In der salzsauren Auflösung entsteht durch Zufügen von Platinchlorid ein citrongelber Niederschlag.
- Kobalt.** Die geröstete Probe liefert mit Borax ein schön blaues Glas, zuweilen erst nach längerem Erhitzen im Reductionsfeuer.
- Kohlenstoff.** Nur selten ist es nöthig, die Kohle besonders nachzuweisen. Durch Zusammenbringen mit heisser Salpeterschmelze entsteht eine Verpuffung. Bei geringerem Kohlengehalte wird durch den Salpeter die schwarze Farbe zerstört. Die Kohlensäureverbindungen entwickeln, wie schon bemerkt wurde, mit Säuren ein geruchloses Gas.
- Kupfer.** Die geröstete Probe gibt mit Borax ein blaues Glas, welches im Reductionsfeuer braunroth wird. Mit Soda auf Kohle zusammengeschmolzen, liefert die Probe ein Kupferkorn. Die Lösung wird, mit viel Ammonflüssigkeit versetzt, schön blau.
- Lithium** verursacht, wenn allein vorhanden, eine carminrothe Flammenfärbung, die aber durch Natrium, wenn solches vorhanden, verdeckt wird. Spectroskop.
- Magnesium.** Manche Verbindungen des Magnesiums, die ursprünglich weiss sind, werden nach dem Befechten mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt und nachherigem Glühen lichtroth. In der Auflösung wird die Gegenwart des Magnesiums an dem weissen, krystallinischen Niederschlag erkannt, welcher nach Zufügung einer erheblichen Menge von Salmiaklösung, einer kleinen Quantität von Ammonflüssigkeit bis zum deutlichen Ammongeruche und Hinzugabe von einer Lösung von phosphorsaurem Natron entsteht. Der Niederschlag wird durch Säuren gelöst.

- Mangan.** Das feine Pulver gibt, mit Soda und etwas Salpeter auf Platinblech erhitzt, eine blaugrüne Schmelze. Meistens darf man nur wenig von dem Mineral nehmen.
- Molybdän.** Die Probe gibt im Reductionsfeuer mit Phosphorsalz ein grünes, mit Borax ein braunes Glas.
- Natrium.** Gelbe Flammenfärbung. Spectroskop.
- Nickel.** Die Probe, mit Soda auf dem Kohlenstäbchen erhitzt, nach dem Erkalten zerrieben, mit Wasser gewaschen, liefert magnetische Theilchen von metallischem Nickel. Diese gesondert in einem Tropfen Salpetersäure gelöst, mit Ammon versetzt, liefern eine tiefblaue Lösung.
- Phosphor.** Die Gegenwart von Phosphorsäure wird in der Auflösung dadurch erkannt, dass nach Hinzufügung von Salmiak und Ammonflüssigkeit, bis ein deutlicher Ammongeruch entsteht, endlich nach Zugabe von Bittersalzlösung ein krystallinischer Niederschlag fällt, welcher durch Säuren zerstörbar ist. (Vergl. Magnesium.) Die Phosphorsäure lässt sich auch dadurch nachweisen, dass man zur Lösung der Probe eine mit Salpetersäure übersättigte Lösung von molybdänsaurem Ammon zusetzt und erwärmt. Es entsteht ein gelber, feinerdiger Niederschlag.
- Platin** findet sich nur gediegen und wird an seinen physikalischen Eigenschaften leicht erkannt.
- Quecksilber.** Die Probe liefert, mit Soda im Kölbchen erhitzt, ein graues Sublimat, aus Tröpfchen von metallischem Quecksilber bestehend.
- Sauerstoff.** Die Gegenwart dieses Stoffes lässt sich nicht direct, sondern nur indirect nachweisen oder bloß erschliessen.
- Schwefel.** Eine Probe des Minerals wird mit Soda auf Kohle zusammengeschmolzen, die Schmelze auf eine blanke Silbermünze oder ein Silberblech gelegt und mit Wasser befeuchtet, worauf der entstehende braune Fleck den Schwefelgehalt verräth. In der Auflösung wird Schwefelsäure durch den weissen, in Säure unlöslichen Niederschlag erkannt, welcher durch Chlorbaryum hervorgebracht wird.
- Selen.** Im Oxydationsfeuer erhitzt, geben die Selenverbindungen eine schöne blaue Flamme und entwickeln einen rettigartigen Geruch. Auf Kohle geben sie einen metallisch aussehenden, grauen Beschlag. Im Glasrohr bildet sich beim Erhitzen ein rothes Sublimat.
- Silber.** Die mit Salpetersäure erhaltene Auflösung gibt mit Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher sich am Lichte schwärzt, in Ammoniak auflöslich ist.
- Silicium.** Durch das Zusammenschmelzen der Silicate mit der Phosphorsalzperle werden jene zersetzt, und die Kieselerde bleibt als Skelet oder Pulver in der Perle sichtbar. Mit Soda zusammengeschmolzen, geben die Silicate eine Masse, welche, mit Salzsäure behandelt, eine Gallerte liefert. Beim Abdampfen geht diese in Pulver über, welches nach dem Wegwaschen der übrigen Verbindungen weiss und durch die gewöhnlichen Säuren unangreifbar ist, durch eine Mischung von Flussäure und Schwefelsäure gänzlich verflüchtigt wird.
- Stickstoff.** In der Form von Ammoniak ist der Stickstoff in wenigen Mineralen enthalten. Diese geben, mit Kalilauge erwärmt, Ammoniakgas, welches durch den Geruch erkennbar ist. In der Form von Salpetersäure tritt der Stickstoff gleichfalls in einigen Mineralen auf. Diese verpuffen auf glühender Kohle.
- Strontium.** Spectroskopisch leicht erkennbar. Die Lösung gibt mit Kieselflussäure keinen, mit Gypslösung nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag.
- Tellur.** Charakteristisch ist der weisse, rothgesäumte Beschlag, welchen Tellur auf Kohle hervorbringt. Die tellurhaltigen Minerale ertheilen concentrirter Schwefelsäure beim ersten Erwärmen eine carminrothe Farbe.
- Titan.** Die Phosphorsalzperle ist nach der Behandlung im Reductionsfeuer heiss gelb, kalt violett. Bei Gegenwart von Eisen muss etwas gepulvertes Zink zugesetzt werden, um die violette Farbe hervortreten zu lassen. Ausserdem erkennt man die Titansäure in der plattgedrückten Phosphorsalzperle unter dem Mikroskop an der Krystallform. Die mit saurem schwefelsauren Kali erhaltene Schmelze, in verdünnter Säure gelöst, gibt, einige Zeit mit Zinn oder Zink in Berührung gelassen, eine violette bis blaue Flüssigkeit.

Uran. Die Phosphorsalzperle ist im Oxydationsfeuer gelb, von der Farbe des Uranglases, im Reductionsfeuer grün.

Vanad. Die Vanadinsäure gibt mit Borax ein Glas, welches im Oxydationsfeuer gelb oder braun, im Reductionsfeuer grün ist.

Wasserstoff in der Form von Wasser. Durch Erhitzen des Minerals im Kölbchen entsteht ein Hauch oder ein Beschlag, der aus feinen Wassertröpfchen besteht.

Wismut. Die Probe gibt auf Kohle einen Beschlag von Wismutoxyd, welches heiss braun, kalt hellgelb erscheint. Die Auflösung gibt auf reichlichen Zusatz von Wasser und einem Tropfen Kochsalzlösung einen weissen Niederschlag von basischem Salz.

Wolfram. Das Pulver gibt mit Soda eine Schmelze, welche, mit Wasser ausgezogen, ein Filtrat liefert, in welchem durch Salzsäure ein weisser Niederschlag von Wolframsäure entsteht. Der getrocknete Niederschlag wird durch Erhitzen gelb.

Zink. Die Probe liefert, mit Soda zusammengeschmolzen, auf der Kohle einen Beschlag, der in der Wärme gelb, nach dem Erkalten weiss ist, mit Kobaltlösung befeuchtet und gegläht, grün gefärbt wird und im Oxydationsfeuer sich nicht verflüchtigt. In der Lösung liefert Kalihydrat sowie Ammon einen weissen gelatinösen Niederschlag, welcher sich im Ueberschusse beider Fällungsmittel löst. Aus diesen Lösungen wird durch Schwefelwasserstoffwasser weisses Zinksulfid gefällt.

Zinn. Durch Erhitzen auf Kohle entsteht ein weisser Beschlag, welcher weder durch die Oxydations- noch durch die Reductionsflamme zu vertreiben ist. Mit Soda geschmolzen, liefert die Probe ein Zinnkorn.

152. Mikrochemische Analyse. Man kommt öfter in die Lage, die chemischen Bestandtheile eines Minerals zu ermitteln, von welchem nur eine sehr geringe Menge zu Gebote steht. Es ist entweder ein winziges Kryställchen oder ein staubförmiges Körnchen, oder aber es ist in einem Dünnschliffe, der aus einem Gemenge von Mineralen besteht, ein Theilchen, das mit freiem Auge angesehen wie ein Pünktchen erscheint, zu prüfen. In diesen Fällen wird das Kryställchen, Körnchen oder der aus dem Dünnschliff isolirte Splitter zuerst unter dem Mikroskope auf seine Reinheit geprüft und wenn diese constatirt ist, die Probe auf nassem Wege unternommen. Es ist eine qualitative Prüfung im kleinsten Maasstabe. Zur Auflösung und Zersetzung werden die früher genannten Mittel, besonders Salzsäure, Schwefelsäure, Flussäure, auch Kieselflussäure, angewandt. Ein Tropfen reicht oft hin, die nöthige Lösung zu erhalten. Die Zersetzung geschieht zuweilen auf dem gläsernen Objectträger. Bei Anwendung von Flussäure oder Kieselflussäure wird derselbe mit einer Schichte von Canadabalsam überzogen; besser ist es, ein durchsichtiges Plättchen von Schwerspath zu benutzen. Meistens wird die Zersetzung in einem Platinschälchen vorgenommen, ebenso das Aufschliessen mit Soda und die nachherige Zerlegung der Schmelze durch Säuren. Die erhaltene Lösung wird mit Reagentien versetzt. Wird hierauf ein Tropfen auf den Objectträger gebracht und dort verdunsten gelassen, so bilden sich kleine Krystalle der entstandenen Verbindungen, welche unter dem Mikroskope geprüft werden. Man erkennt hier die Gegenwart eines Stoffes an den Eigenthümlichkeiten der Krystallform einer bestimmten Verbindung dieses Stoffes, so z. B. die Gegenwart von Natrium an den eigenthümlichen Krystallgestalten des Kieselfluornatriums, welches bei der vorgeschriebenen Methode sich bildet, wenn Natrium zugegen ist. Das Verfahren

entspricht öfter den früher angeführten Methoden des nassen Weges. Einige Beispiele genügen, um zu zeigen, wie die einzelnen Stoffe erkannt werden.

Calcium. Das Mineral wird aufgeschlossen, dann durch Schwefelsäure zersetzt und eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst. Ein Tropfen der Lösung zeigt beim Verdunsten auf dem Objectträger mikroskopische Gypskryställchen, wie in Fig. 379.

Magnesium. Zur Lösung wird ein Körnchen Phosphorsalz und etwas Ammoniak hinzugefügt, entsprechend dem Verfahren in dem vorigen Absatze. Als Niederschlag bilden sich Kryställchen von Magnesium-Ammoniumphosphat, deren Form sehr charakteristisch ist, Fig. 380. Die umgekehrte Methode führt zur Erkennung der Phosphorsäure.

Aluminium. Die schwefelsaure Lösung, mit einem Körnchen von Caesiumchlorid in Berührung gebracht, liefert schöne oktaëdrische Kryställchen von Caesiumalaun.

Fig. 379.

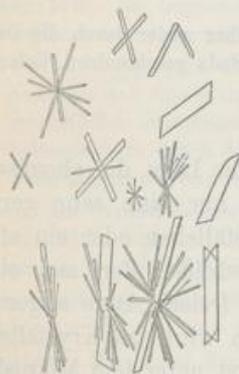


Fig. 380.

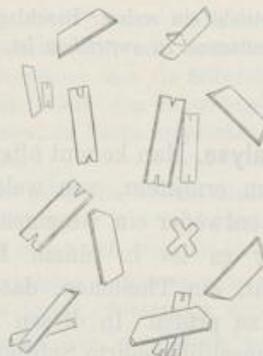
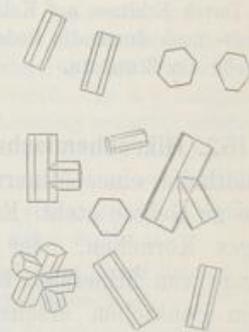


Fig. 381.



Natrium. Natriumhaltige Minerale geben nach der Zersetzung mit Kieselflussäure und nach dem Verdunsten Kryställchen von Kieselfluornatrium, Fig. 381. Natriumhaltige Silicate liefern diese Kryställchen nach der Zersetzung mittels Flussäure.

Lit. Bořický, Elemente einer neuen chemisch-mikroskop. Mineral- und Gesteinsanalyse. Prag 1877. Lehmann, Ann. d. Physik u. Chem., Neue F. Bd. 13, pag. 506. Streng, Jahrb. f. Min., 1883, Bd. II, pag. 365 u. ff. Bde. Haushofer, Mikrochemische Reactionen, Braunschweig, 1885. Klement u. Renard, Reactions microchimiques, Bruxelles 1886. Behrens, Ann. Ecole polit., Delft 1890.

153. Gewichtsbestimmung. Das Verständnis der chemischen Erscheinungen beruht vor allem auf der Kenntnis der quantitativen Verhältnisse. Erst diese geben ein Bild von dem Mechanismus, der bei den chemischen Veränderungen thätig ist. Aber auch die chemische Aehnlichkeit der Minerale, die Beziehungen verschiedener Minerale werden erst klar, wenn die Mengen der Stoffe bekannt sind, aus welchen die verglichenen Körper bestehen.

Die Ermittlung der Gewichtsverhältnisse beruht auf sorgfältigen, oft complicirten Operationen und genauen Wägungen, die Resultate der Arbeit sind Zahlenverhältnisse, welche desto genauer sind, je besser die Methoden, je grösser die Sorgfalt und Geschicklichkeit des Experimentators. Die Vorbedingung jeder brauchbaren Mineralanalyse ist aber die vollkommene Reinheit des Materiales, welche oft erreicht werden kann, indem das Mineral in kleine Splitter zerschlagen wird und diese unter dem Mikroskop oder einer stark vergrößernden Lupe ausgesucht werden oder indem das Mineral nach der Methode der schweren Flüssigkeiten [145] gereinigt wird. Wenn sich trotzdem fremde Beimengungen nicht vermeiden lassen, wird das Resultat weniger brauchbar.

Die quantitative Mineralanalyse ist ein umfangreiches methodisches Gebiet, welches eine praktische Bethätigung erfordert, also nicht Gegenstand des vorliegenden Werkes ist. Um hier aber doch wenigstens eine Andeutung zu geben, in welcher Weise die Quantitätsbestimmungen ausgeführt werden, mögen zwei Beispiele Platz finden.

Die gewichtsmässige Bestimmung geht selbstverständlich von dem Grundsatz aus, dass das Gewicht der Verbindung gleich ist der Summe der Gewichte der Bestandtheile, welchen man das Princip der Erhaltung der Materie nennt. Die Methoden sind bald mehr directe, indem das Mineral geradezu in seine Bestandtheile zerlegt wird und diese gewogen werden, oder sie sind mehr indirecte, indem das Mineral zwar auch zerlegt, aber jeder Bestandtheil in eine neue Verbindung übergeführt und diese letztere gewogen wird.

Ein Beispiel directer Bestimmung gibt die Analyse des Göthits oder Nadeleisenerzes. Die qualitative Prüfung des reinen Mineralen würde Eisenoxyd und Wasser als Bestandtheile ergeben. Wenn von dem Minerale 0.734 Gramm oder 734 Milligramm abgewogen, diese Quantität in ein Glasrohr gethan und geglüht wird, während die entstehenden Wasserdämpfe in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr aufgefangen und condensirt werden, und wenn dieses Rohr um 75 Milligr. an Gewicht zugenommen hat, während der nach dem Glühen erhaltene Rückstand von rothem Eisenoxyd 660 Milligr. wiegt, so hat man:

Angewandt: 734 Milligr., erhalten: Eisenoxyd 660

Wasser 75

zusammen 735.

Man hätte also bei dem Versuche eine kleine Ungenauigkeit begangen, weil die Summe der Bestandtheile mehr ausmacht, als das Gewicht der ursprünglichen Verbindung beträgt. Solche Versuchsfehler sind aber unvermeidlich. Eine längere Uebung lehrt die Grösse des Fehlers kennen, welcher zulässig ist, wofern die Analyse genau genannt werden darf.

Man pflegt die Resultate der Analyse percentisch auszudrücken. Um dazu zu gelangen, wird man im obigen Falle den Ansatz machen: 734 Gewichtstheile Mineral gaben 660 Gewth. Eisenoxyd, 100 Gewth. Mineral würden geben x Gewth.

Eisenoxyd. Ferner 734 Gewth. Mineral gaben 75 Gewth. Wasser, 100 Gewth. Mineral würden geben y Gewth. Wasser.

$$\begin{array}{rcl} 734 : 660 = 100 : x & & x = 89.92 \text{ Percent Eisenoxyd} \\ 734 : 75 = 100 : y & & y = 10.22 \quad \text{»} \quad \text{Wasser} \\ & & \text{zusammen } 100.14. \end{array}$$

Also zeigt auch hier der Ueberschuss den Versuchsfehler an.

Ein Beispiel für indirecte Bestimmung liefert die Analyse des Steinsalzes. Als Bestandtheile gibt die qualitative Probe Chlor und Natrium an. Gesetzt nun, man hätte von dem reinen Mineral 345 Milligr. abgewogen und in Wasser aufgelöst, hierauf salpetersaures Silber so lange zugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht, so ist jetzt alles Chlor in dem Niederschlag enthalten, welcher aus Chlorsilber besteht. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen hätte derselbe das Gewicht von 840 Milligr. In der Flüssigkeit, welche nach der Trennung dieses Niederschlages zurückblieb, ist noch etwas salpetersaures Silber enthalten, weil um etwas mehr zugesetzt wurde, als nothwendig war. Dieses wird wieder mittels Salzsäure in Chlorsilber verwandelt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und beseitigt. Die zurückgebliebene Lösung enthält noch das Natrium des angewandten Steinsalzes nebst den Elementen der Salpetersäure und Salzsäure. Wird nun Schwefelsäure zugesetzt und eingedampft, bis ein trockener Rückstand entsteht, so verflüchtigen sich die Salpetersäure, Salzsäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, und es hinterbleibt nach dem starken Erhitzen des Rückstandes nur schwefelsaures Natron, welches das Gewicht von 419 Milligr. ergäbe.

Man hat jetzt das Steinsalz in zwei getrennt gewogene Verbindungen, in Chlorsilber und schwefelsaures Natron verwandelt. Mit Hilfe eines analytischen Handbuches findet man nun, dass in 100 Theilen Chlorsilber 24.74 Theile Chlor enthalten seien, wonach in der gewogenen Menge von 840 Milligr. Chlorsilber 207.8 Milligr. Chlor enthalten sind. Ebenso findet man, dass in 100 Theilen schwefelsauren Natrons 32.39 Theile Natrium enthalten seien, wonach sich ergibt, dass die gewogenen 419 Milligr. dieses Salzes 135.7 Milligr. Natrium enthalten. Folglich:

$$\begin{array}{rcl} \text{Angewandt: } 345 \text{ Milligr. Steinsalz, erhalten: Chlor } 207.8 \text{ Milligr. oder } 60.23 \text{ Percent} \\ \text{Natrium } 135.7 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 39.34 \quad \text{»} \\ \hline 343.5 \qquad \qquad \qquad 99.57 \end{array}$$

154. Gesetz der Mischungsgewichte. Die Minerale, welche sich in qualitativer Beziehung vollkommen gleich verhalten, welche also nach ihren Eigenschaften identisch sind, geben auch bei der gewichtsmässigen Analyse dasselbe Verhältnis der Bestandtheile. Reines Steinsalz vom ersten, zweiten, dritten Fundorte u. s. w. gibt immer dasselbe Verhältnis von Chlor und Natrium, welches im vorigen Beispiele angeführt wurde, und dieses Verhältnis wird bloß durch die unvermeidlichen Fehler der Beobachtung ein wenig modificirt. Reiner Tremolit von diesem oder jenem Fundorte liefert stets dieselben Verhältniszahlen für Magne-

sium, Calcium, Silicium und Sauerstoff, aus welchen Stoffen dieses Mineral besteht. Hat man also für ein Mineral das Gewichtsverhältnis der Bestandtheile:

$$A : B : C : D : \text{etc.}$$

gefunden, so werden alle damit identischen Minerale das gleiche Verhältnis ergeben. Damit ist das empirische Gesetz der bestimmten Gewichtsverhältnisse ausgedrückt. *A, B, C, D* etc. heissen die Mischungsgewichte oder auch die Verbindungsgewichte.

Hat ein Mineral die oben angeführten Gewichtsverhältnisse geliefert, und findet sich ein zweites Mineral, welches zwar dieselben Stoffe enthält, welches aber in seinen Eigenschaften von dem vorigen verschieden ist, so wird selbes nur ganz ausnahmsweise ein gleiches, also fast immer ein anderes Gewichtsverhältnis liefern, ebenso ein drittes Mineral, welches wohl wiederum dieselben Stoffe enthält, aber in den Eigenschaften von den beiden vorigen verschieden ist. Es besteht jedoch unter den Gewichtsverhältnissen dieser Minerale ein Zusammenhang, welcher aus den folgenden Beispielen, welche zum Theil von Producten der Laboratorien hergenommen sind, klar wird.

Das reine Wasser liefert bei der Zerlegung 11·11 Perc. Wasserstoff und 88·89 Perc. Sauerstoff, also achtmal soviel Sauerstoff als Wasserstoff. Wird ein Gewichtstheil Wasserstoff durch *H* und werden 8 Gewichtstheile Sauerstoff durch *O* ausgedrückt, so lautet das Gewichtsverhältnis der Bestandtheile des Wassers *H : O*. Das Wasserstoffsperoxyd besteht auch aus Wasserstoff und Sauerstoff, es gibt aber bei der Zerlegung nur 5·88 Perc. Wasserstoff gegen 94·12 Perc. Sauerstoff, das Verhältnis beider ist 1 : 16, durch die vorigen Zeichen ausgedrückt *H : 2 O*, weil das Wasserstoffsperoxyd bei gleicher Menge von Wasserstoff zweimal soviel Sauerstoff enthält als das Wasser.

Eine Reihe von Beispielen liefern die von den Chemikern dargestellten Verbindungen des Stickstoffes mit dem Sauerstoff. Von diesen enthält das Stickoxydul 63·64 Perc. Stickstoff gegen 36·36 Perc. Sauerstoff. Um die frühere Bezeichnung beizubehalten, nach welcher 8 Gewth. Sauerstoff = *O*, wird berechnet, wie viel Gewth. Stickstoff hier auf 8 Gewth. Sauerstoff kommen, $36·36 : 63·64 = 8 : x$, woraus $x = 14$ sich ergibt. Wird nun die Menge von 14 Gewth. Stickstoff durch *N* bezeichnet, so kann man statt des procentischen Verhältnisses schreiben 14 Gewth. Stickstoff : 8 Gewth. Sauerstoff oder *N : O*.

Für die ferneren Verbindungen ist unten ausser der procentischen Zusammensetzung auch das Resultat der Umrechnung angesetzt:

	Stickstoff	Sauerstoff	umgerechnet	in Zeichen
Stickoxydul	63·64	: 36·36	= 14 : 8	= <i>N : O</i>
Stickoxyd	64·67	: 53·33	= 14 : 16	= <i>N : 2 O</i>
Salpetrigsäure-Anhydrid	36·84	: 63·16	= 14 : 24	= <i>N : 3 O</i>
Salpetersäure-Anhydrid	25·93	: 74·07	= 14 : 40	= <i>N : 5 O</i>

Es ist also das Verhältnis der Mischungsgewichte beim Stickoxydul *N : O*, bei allen übrigen aufgezählten Verbindungen *N : m O*, wo *m* eine ganze Zahl ist.

Die entsprechende Regel gilt aber auch für die Verbindungen mehrerer Stoffe, z. B. für die folgenden Minerale, für welche nicht mehr die percentischen Gewichtsmengen, sondern die schon umgerechneten Verhältnisse angesetzt sind:

	Calcium	Magnesium	Silicium	Sauerstoff	in Zeichen
Periklas	—	: 12	: —	: 8 =	$Mg : O$
Enstatit	—	: 12	: 14	: 24 =	$Mg : Si : 3 O$
Forsterit	—	: 24	: 14	: 32 =	$2 Mg : Si : 4 O$
Diopsid	20	: 12	: 28	: 48 =	$Ca : Mg : 2 Si : 6 O$
Tremolit	20	: 36	: 56	: 96 =	$Ca : 3 Mg : 4 Si : 12 O$

Hier ist für 12 Gewth. Magnesium die Abkürzung Mg , für 20 Gewth. Calcium die Abkürzung Ca , für 14 Gewth. Silicium aber Si gebraucht.

Das allgemeine Gesetz, welches die Gewichtsverhältnisse beherrscht, lautet also: Wenn für irgend eine Verbindung das Gewichtsverhältnis:

$$A : B : C : D : \text{etc.},$$

gefunden wurde, so ist das Gewichtsverhältnis für alle Verbindungen, welche dieselben Bestandtheile enthalten:

$$m A : n B : p C : q D : \text{etc.}$$

wo die Coëfficienten m, n, p, q ganze Zahlen sind. In dem letzten Beispiele ist es die Zahl 1, welche nicht geschrieben wurde, ferner 2, 3, 4, 6, 12. Das Verhältniß der Coëfficienten ist also immer ein rationales. Dieses Gesetz, welches früher das Gesetz der multiplen Proportionen genannt wurde, sagt aus, dass die Gewichtsverhältnisse aller Verbindungen, welche dieselben Bestandtheile enthalten, von einer dieser Verbindungen abgeleitet werden, indem man deren Mischungsgewichte mit ganzen Zahlen multiplicirt. Diejenigen Mischungsgewichte, welche von den Verbindungen geliefert werden, die als Grundlage des Vergleiches gewählt wurden, heissen Aequivalentgewichte. In den vorigen Beispielen wurden Wasser, Stickoxyd, Periklas etc. als Grundlagen gewählt, und wurden die Aequivalentgewichte $H = 1, O = 8, N = 14, Mg = 12$ etc. erhalten. Die Zeichen H, O, N, Mg etc. heissen demnach Aequivalentzeichen. Sie geben erstens eine Qualität an, nämlich Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff etc., zweitens eine Quantität, nämlich 1, 8, 14 Gewichtstheile etc.

Es ist leicht zu bemerken, dass das Gesetz der bestimmten Gewichtsverhältnisse eine Aehnlichkeit mit dem Gesetze der Constanz der Flächenwinkel an den Krystallen habe, ferner dass das Gesetz der rationalen Verbindungsverhältnisse in der Form ganz und gar mit dem Parametergesetze übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung ist keine zufällige, sondern sie beruht darauf, dass einerseits die Krystalle, andererseits die Materie überhaupt aus Theilchen von bestimmtem Gewichte zusammengefügt gedacht werden können.

155. Erklärung. In dem morphologischen und dem physikalischen Theile wurde wiederholt jene Vorstellung benützt, nach welcher die Körper aus schwebenden Theilchen, den Molekeln, zusammengesetzt sind. Homogene Minerale, wie das Wasser, das Steinsalz, bestehen demnach aus Molekeln, die alle unter einander gleich sind. Erfährt nun ein solcher Körper eine stoffliche Veränderung, so müssen die Molekel sich verändern. Wenn daher Wasser zerlegt wird und daraus Wasser-

stoffgas und Sauerstoffgas entstehen, so können wir uns den Vorgang nicht anders vorstellen, als dass sich die Wassermolekel zertheilen, ferner dass die entstandenen Molekel-Theile wieder neue Molekel, nämlich Sauerstoff- und Wasserstoffmolekel gebildet haben.

Die Theilbarkeit der Molekel und die Fähigkeit der Theile, wieder neue Molekel zu bilden, lässt sich auf keine andere Weise besser darstellen, als durch die Annahme, dass die Molekel aus Körperchen von bestimmtem Gewichte bestehen, welche untheilbar sind. Diese gedachten Körperchen werden Atome genannt. Eine Molekel ist demgemäss ein System von frei schwebenden, durch anziehende Kräfte verbundenen Atomen, ist also ein Planetensystem im kleinsten Maasstabe. Ein homogener Körper ist eine Wiederholung von ungemein vielen solchen Systemen. Man kann sich nun eine Molekel denken, deren Gewicht M' ist und welche aus vier Atomen derselben Art besteht. Jedes dieser Atome habe das Gewicht A . Dann wird $M' = 4A$ sein. Ein Körper, der aus solchen Molekeln besteht, ist ein chemisch einfacher Körper. Wenn man sich aber eine andere Molekel denkt, deren Gewicht M ist und welche aus verschiedenartigen Atomen zusammengefügt ist, so kann dieselbe aus zwei Atomen der vorerwähnten Art, ferner aus drei Atomen anderer Art bestehen, deren jedes das Gewicht B besitzt, ausserdem aus einem Atom dritter Art, dessen Gewicht C ist, endlich aus vier Atomen vierter Art, deren jedes das Gewicht D hat. Dann ist

$$M = 2A + 3B + C + 4D.$$

Wäre es nun möglich, eine einzige Molekel zu zerlegen und die erhaltenen einfachen Stoffe zu wägen, so würde sich das Gewichtsverhältnis

$$2A : 3B : C : 4D$$

ergeben. Weil nun ein homogener Körper nur eine Wiederholung vieler gleicher Molekel ist, so wird auch die Zerlegung des ganzen Körpers, der bloß aus solchen Molekeln M besteht, dieses eben angeführte Gewichtsverhältnis liefern.

Die Erklärung des Gesetzes der Mischungsgewichte ist nun einfach. Wie schon Dalton gezeigt hat, erscheinen die Mischungsgewichte, speciell die früher genannten Aequivalentgewichte nunmehr als die relativen Gewichte der einzelnen Atome, die Coëfficienten m, n, p, q u. s. w. als die Anzahl der in der Molekel enthaltenen Atome gleicher Art. Dass diese Coëfficienten ganze Zahlen sein müssen, ist nun selbstverständlich.

Mit dieser Erklärung, welche sagt, dass die Rationalität der Mischungsgewichtsverhältnisse eine nothwendige Folge von der Zusammensetzung der Molekel aus Atomen sei, begnügte man sich längere Zeit, weil dieselbe zum Verständnisse vieler chemischer Erscheinungen hinreicht. Die Versuche aber, weiter vorzudringen und die relativen Gewichte der Atome zu ermitteln, also zu bestimmen, wie vielmal das Atom der einen Art schwerer sei als das andere, zeigten bald, dass die obengenaunte Vorstellung ohne weitere Beihilfe dazu nicht ausreicht. Dies ergibt sich schon aus folgendem Beispiele: Das Gewichtsverhältnis der Bestandtheile des Wassers 1 Wasserstoff : 8 Sauerstoff wurde früher durch $H : O$ ausgedrückt. Man könnte demnach sagen, die Wassermolekel bestehe aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff, das Atom Sauerstoff sei

daher 8mal schwerer als das Wasserstoffatom, das Gewicht der Wassermolekel W sei dementsprechend 9mal grösser als das Gewicht des Wasserstoffatoms, da $W = H + O$. Dasselbe Gewichtsverhältnis lässt sich aber auch durch 2 Wasserstoff:16 Sauerstoff ausdrücken, welches $2 \times 1 : 16$ ist, und man könnte sagen, es seien zwei Atome Wasserstoff und nur ein Atom Sauerstoff O' in der Molekel enthalten, letzteres sei aber 16mal schwerer als ein Atom Wasserstoff. Jetzt hätte man das Verhältnis $2H : O'$, und das Gewicht einer Wassermolekel W' wäre 18mal grösser als das Gewicht eines Wasserstoffatoms, da $W' = 2H + O' = 18$. Ausserdem liessen sich noch viele andere Deutungen geben. Es blieb also fraglich, ob die Aequivalentzahlen den Atomgewichten gleich zu setzen seien.

156. Moleculargewicht, Atomgewicht. Ein Mittel, um die relativen Gewichte der Atome zu bestimmen, ist die Betrachtung der Volumverhältnisse der gasförmigen Körper. Nimmt man von verschiedenen Gasen und Dämpfen gleiche Volume und wägt dieselben, so ergeben sich aus dem Verhältnis dieser Gewichte Zahlen, welche als die Dichte jener Körper bezeichnet werden. Nimmt man also von Wasserstoffgas, Bromgas, Bromwasserstoffgas je einen Liter, so erfährt man durch Wägen, dass ein Liter Brom 80mal, ein Liter Bromwasserstoff $40\frac{1}{2}$ mal so schwer sei als ein Liter Wasserstoffgas. Die Dichten verhalten sich also wie $1 : 80 : 40\frac{1}{2}$. Nach der zuerst von Avogadro ausgesprochenen Ansicht, welche seither durch viele physikalische und chemische Erfahrungen bestätigt wurde, enthalten aber gleiche Volume gasförmiger Körper eine gleiche Anzahl von Molekeln. Demzufolge sind in einem Liter Bromgas ebensoviele Molekel enthalten, wie in einem Liter Wasserstoffgas. Da nun der Liter Bromgas 80mal so schwer ist als der Liter Wasserstoffgas, so muss auch jede einzelne Brommolekel 80mal so schwer sein als eine Wasserstoffmolekel, ferner muss eine Bromwasserstoffmolekel $40\frac{1}{2}$ mal so schwer sein. Die Dichten der Gase verhalten sich also wie die entsprechenden Moleculargewichte.

Die Vergleichung der chemischen Zusammensetzung führt einen Schritt weiter. Wasserstoff und Brom sind einfache Körper, der Bromwasserstoff ist aber aus diesen beiden Substanzen zusammengesetzt, und zwar enthalten $40\frac{1}{2}$ Gewth. Bromwasserstoff $\frac{1}{2}$ Gewth. Wasserstoff, während die übrigen 40 Gewth. Brom sind. Würde man also für das Moleculargewicht des Bromwasserstoffes $40\frac{1}{2}$ nehmen, so würde die Menge Wasserstoff, die in der Molekel enthalten ist, weniger betragen als ein Atom Wasserstoff, nämlich $\frac{1}{2}$, während das Atomgewicht des Wasserstoffes von vornherein $H = 1$ angenommen wurde.

Um diesen Widerspruch aufzuheben, muss man die Zahl für das Moleculargewicht des Bromwasserstoffes verdoppeln, was 81 gibt. In einer Gewichtsmenge von 81 ist nun 1 Gewth. Wasserstoff gegen 80 Gewth. Brom enthalten, die Molekel bestünde sonach aus einem Atom Wasserstoff und aus einem Atom Brom, sie wäre $H + Br = 1 + 80 = 81$. Die hier vorgenommene Verdoppelung muss aber an allen Zahlen, welche die früher bezeichnete Gasdichte ausdrücken, angebracht werden, dann erhält man die Moleculargewichte. Ist dies geschehen, so ergibt sich auch in allen übrigen, hier nicht genannten Beobachtungen kein Widerspruch mehr.

Die Moleculargewichte für Wasserstoff-, Brom- und Bromwasserstoffgas sind daher statt 1, 80, $40\frac{1}{2}$ von jetzt ab 2, 160, 81. Das Moleculargewicht des

Wasserstoffgases ist also = 2, die Wasserstoffmolekel ist doppelt so schwer als das Wasserstoffatom, sie besteht aus 2 Atomen Wasserstoff $H + H = 2$. Auch die Brommolekel besteht aus zwei Atomen: $Br + Br = 80 + 80 = 160$.

Nunmehr lässt sich auch die im vorigen Abschnitte entstandene Frage über die Grösse der Wassermolekel beantworten. Der Wasserdampf ist 9mal dichter als das Wasserstoffgas, daher ist das Moleculargewicht des Wassers = 18, also in der That 18mal grösser als das Atomgewicht des Wasserstoffs.

Das Moleculargewicht M eines homogenen Gases wird ermittelt, indem man bestimmt, um wieviel dieses Gas dichter sei als Wasserstoffgas, und die erhaltene Zahl D mit 2 multiplicirt. Hierauf lässt sich durch die Analyse des Gases die Zusammensetzung der Molekel aus Atomen erschliessen, wie dies auch aus folgenden Fällen ersichtlich ist:

Gase	D	M	Die Mol. besteht aus Gewth.:	in Atomgewichten:
Wasserstoff	1	2	2 Wasserstoff	2 H
Wasser	9	18	2 Wasserstoff, 16 Sauerstoff	2 H + O
Sauerstoff	16	32	32 Sauerstoff	2 O
Salzsäure	$18\frac{1}{4}$	$36\frac{1}{2}$	1 Wasserstoff, $35\frac{1}{2}$ Chlor	H + Cl
Chlor	$35\frac{1}{2}$	71	71 Chlor	2 Cl
Ammoniak	$8\frac{1}{2}$	17	3 Wasserstoff, 14 Stickstoff	3 H + N
Stickoxydul	22	44	28 Stickstoff, 16 Sauerstoff	2 N + O
Stickoxyd	15	30	14 » 16 »	N + O

Diese Beispiele zeigen, dass man, sobald das Moleculargewicht bekannt ist, mittels der Gewichtsverhältnisse, welche die Analyse liefert, zu einem Urtheil über die Gewichte der Atome gelangt, indem man die geringste Gewichtsmenge, mit welcher ein einfacher Stoff in den Molekeln vorkommt, als das Atomgewicht betrachtet. Auf diese Weise hat man für alle Verbindungen, die Gase oder Dämpfe sind, oder sich durch Erwärmung in Dämpfe verwandeln lassen, die Atomgewichte der enthaltenen Stoffe mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmt. Für jene einfachen Stoffe hingegen, welche keine derlei Verbindungen liefern, war man genöthigt, durch die sorgfältige Vergleichung anderer physikalischer Eigenschaften, wie der specifischen Wärme, des Isomorphismus, zu einem Schluss zu kommen. Näheres hierüber in Lothar Meyer's „Moderne Theorien der Chemie“.

Die Atomgewichte der einfachen Stoffe, welche gegenwärtig zur Berechnung der Zusammensetzung benutzt werden, sind als abgerundete Zahlen in der folgenden Tafel angeführt. Die Zeichen für die Atome sind Abkürzungen der lateinischen Namen der Elemente. In den folgenden Fällen sind diese von den deutschen Bezeichnungen merklich verschieden.

Antimon = Stibium.	Sauerstoff = Oxygenium.
Blei = Plumbum.	Schwefel = Sulfur.
Eisen = Ferrum.	Silber = Argentum.
Gold = Aurum.	Stickstoff = Nitrogenium.
Kohlenstoff = Carbonium.	Wasserstoff = Hydrogenium.
Kupfer = Cuprum.	Wismut = Bismutum.
Quecksilber = Hydrargyrum.	Zinn = Stannum.

Namen	Symbol	Atomg.	Namen	Symbol	Atomg.
Aluminium	Al	27	Nickel	Ni	58.5
Antimon	Sb	120	Niobium	Nb	94
Arsen	As	75	Osmium	Os	191
Baryum	Ba	137	Palladium	Pd	106.4
Beryllium	Be	9.1	Phosphor	P	31
Blei	Pb	206.7	Platin	Pt	194.5
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200
Brom	Br	80	Rhodium	Rh	103
Cadmium	Cd	112	Rubidium	Rb	85.3
Cäsium	Cs	133	Ruthenium	Ru	101.5
Calcium	Ca	40	Samarium	Sa	150.1
Cer	Ce	140	Sauerstoff	O	16
Chlor	Cl	35.4	Scandium	Sc	44
Chrom	Cr	52	Schwefel	S	32
Didym	Di	142.1	Selen	Se	79
Eisen	Fe	56	Silber	Ag	107.9
Erbium	Er	166	Silicium	Si	28.3
Fluor	F	19	Stickstoff	N	14
Gallium	G	69.9	Strontium	Sr	87.5
Germanium	Ge	72.3	Tantal	Ta	182
Gold	Au	197	Tellur	Te	125
Indium	In	113.6	Thallium	Tl	204
Iridium	Ir	193	Thorium	Th	232
Jod	J	126.7	Titan	Ti	48
Kalium	K	39.1	Uran	U	239
Kobalt	Co	59	Vanadium	V	51.2
Kohlenstoff	C	12	Wasserstoff	H	1
Kupfer	Cu	63.4	Wismut	Bi	208
Lanthan	La	138.2	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7	Ytterbium	Yb	173
Magnesium	Mg	24.3	Yttrium	Y	89
Mangan	Mn	55	Zink	Zn	65.3
Molybdän	Mo	96	Zinn	Sn	118.1
Natrium	Na	23	Zirkonium	Zr	90.5

Die Atomgewichte der vor kurzem entdeckten Stoffe Argon und Helium sind noch nicht genauer bekannt.

157. Formeln. Die gegenwärtig gebrauchten chemischen Formeln sind ihrer Bedeutung nach von zweierlei Art. Für jene Verbindungen, deren Moleculargewicht durch Bestimmung der Dampfdichte ermittelt ist, können Molecularformeln geschrieben werden. Diese zählen die Atome auf, welche in der Molekel enthalten sind, z. B. $H + H + O$ oder H_2O . Für jene Verbindungen aber, deren Moleculargewicht wir bis jetzt nicht kennen, und dieses ist bei fast allen Mineralen der Fall, lassen sich nur die Gewichtsverhältnisse unter Benützung der Atom-

gewichte angeben. Die für Minerale gebrauchten Formeln sind daher fast durchwegs Verhältnisformeln, z. B. für das lichte Rothgiltigerz $3\text{Ag} : \text{As} : 3\text{S}$. In den beiderlei Formeln pflegt man jedoch die Pluszeichen und die Verhältniszahlen wegzulassen, ferner die Coëfficienten rechts unten statt vorne zu schreiben, z. B. H_2O oder Ag_3AsS_3 . Außerlich ist daher der Unterschied zwischen den beiden Arten von Formeln aufgehoben. Man darf sich aber dadurch nicht irremachen lassen. Vor Allem ist zu erinnern, dass man die Formel eines Mineralen mit jeder beliebigen Zahl multipliciren darf, ferner dass man die Formel, die ja nur ein Verhältniß darstellt, durch Division mit derselben Zahl abkürzen kann.

Solange die Formel nichts weiter ausdrücken soll oder kann als das Gewichtsverhältniß der Bestandtheile, schreibt man die kleinste Formel, d. i. den Ausdruck mit den kleinsten Coëfficienten, also Ag_3AsS_3 anstatt einer grösseren, wie z. B. $\text{Ag}_6\text{As}_2\text{S}_6$ etc. Wenn man aber mit den Molecularformeln verwandter künstlicher Verbindungen nicht in Widerspruch gerathen will oder wenn man eine wahrscheinliche Molecularformel zu schreiben gedenkt, so wird man zuweilen höhere Zahlen schreiben, auch wenn sich eine Abkürzung vornehmen liesse, z. B. für den Kupferkies $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$. In den Fällen, da sich in der Formel eine ganze Gruppe von Atomen wiederholt, schreibt man den Coëfficienten vor das Zeichen derselben und nach derselben einen Punkt, oder gibt dieselbe in Parenthese, z. B. $2\text{NH}_4\cdot\text{SO}_4$ oder $2(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ statt $\text{N}_2\text{H}_8\text{SO}_4$. Die Schreibweise der Mineralformeln ist entweder eine empirische, wie in den zuletzt aufgeführten Beispielen, oder sie ist eine gruppirende, wofern in denselben Atomgruppen, welche einfachen Verbindungen entsprechen, hervorgehoben werden, z. B. für Kupferkies in der Formel: $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$.

158. Reaction. Jede chemische Veränderung ist eine Bildung neuer Molekel aus den früher vorhandenen. Führt die Erscheinung zur Bildung complicirter zusammengesetzter Molekel, so spricht man von einer Verbindung oder einem Aufbau, führt sie zur Entstehung einfacherer Molekel, so spricht man von einer Zerlegung oder einem Zerfall, bleibt sich die Zahl der Molekel vor und nach der Erscheinung gleich, so nennt man den Vorgang einen Austausch. Die chemische Veränderung oder Reaction wird durch eine Gleichung ausgedrückt, in welcher links der ursprüngliche, rechts der neue Zustand angeführt wird.

Die Verbindungen geschehen zuweilen durch Addition, so z. B. bildet sich kohlsaurer Kalk beim Zusammentreffen von Kalk $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$.

Manchmal ereignet sich ein directer Zerfall einer Verbindung, so beim Glühen des kohlsauren Kalkes $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Die gewöhnliche chemische Wirkung oder Reaction besteht in einem Austausch, welcher als eine Vereinigung von Molekeln und ein unmittelbar darauffolgendes Zerfallen erscheint. Dieses Zerfallen erfolgt aber in einem anderen Sinne als dem der Vereinigung. Ein Beispiel wäre die Einwirkung von Schwefelsäure H_2SO_4 auf Kaliumoxyd, wodurch Kaliumsulfat und Wasser gebildet werden:



Der Vorgang ist derart, als ob H_2 gegen K_2 oder als ob SO_4 gegen O ausgetauscht worden wäre. Ein anderer Fall ereignet sich beim Zusammentreffen von Chlorkalium KCl und Silbernitrat $AgNO_3$ in wässriger Lösung, wobei Chlorsilber und Kaliumnitrat gebildet werden.

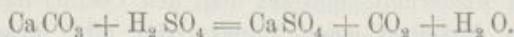


Hier wäre der Austausch von K und Ag oder jener von Cl gegen NO_3 zu bemerken. Ein dem vorigen entsprechender Fall ist die Wirkung von Chlorbaryum $BaCl_2$ auf eine Auflösung von Calciumsulfat $CaSO_4$, wodurch Baryumsulfat und Chlorcalcium entstehen:



Dies könnte als ein Austausch von Ba gegen Ca oder von Cl_2 gegen SO_4 aufgefasst werden. Wenn ein solcher Austausch in wässriger Lösung stattfindet, so zeigt sich jedesmal, dass eine der neu entstandenen Verbindungen schwerer löslich ist, als die früher vorhandenen. Die schwerer löslichen Verbindungen sind in den vorigen drei Beispielen K_2SO_4 , $AgCl$, $BaSO_4$.

Die Reactionen sind öfter zum Theile Austausch, zum Theile Zerlegung, so bei der Einwirkung von Schwefelsäure H_2SO_4 auf Calciumcarbonat $CaCO_3$.



Hier zeigt der rechte Theil der Gleichung den Austausch von Ca gegen H_2 und zugleich ein Zerfallen, weil CO_2 und H_2O hier keine Verbindung mit einander bilden.

Nennt man die Atome und Atomgruppen, welche gegen einander ausgetauscht werden, äquivalent und bezeichnet die Aequivalenz durch \sim , so hat man in den vier angeführten Beispielen $K_2 \sim H_2$, $K \sim Ag$, $Ba \sim Ca$, $Ca \sim H_2$ und andererseits $O \sim SO_4$, $Cl \sim NO_3$, $Cl_2 \sim SO_4$, $CO_3 \sim SO_4$. Demnach sind mit einander äquivalent: $H \sim K \sim Ag$, ferner $H_2 \sim K_2 \sim Ca \sim Ba$, ferner $Cl \sim NO_3$ und $Cl_2 \sim O \sim SO_4 \sim CO_3$. Das Aequivalent von Ca und Ba ist demnach doppelt so gross als das Aequivalent von H , K , Ag u. s. f.

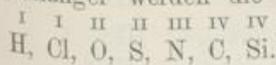
159. Wasserstoff-Verbindungen. Aus den Dampfdichten folgt, dass die einfachen Stoffe meistens schon Verbindungen sind, indem zwei oder mehrere Atome in der Molekel enthalten sind, z. B. Wasserstoffgas H_2 , Chlorgas Cl_2 , Sauerstoffgas O_2 , Phosphordampf P_4 . Selten ist die Molekel einfach, d. i. sie besteht nur aus einem Atom, z. B. beim Quecksilber Hg , Cadmium Cd .

Von den einfachen Verbindungen verschiedenartiger Atome sind folgende als für die Classification wichtige Beispiele anzuführen:

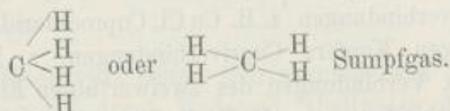
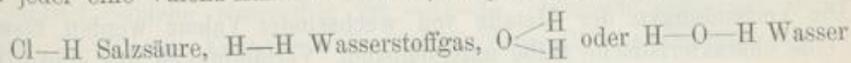
HH	Wasserstoffgas.	ClH	Salzsäure oder Chlorwasserstoff.
OH_2	Wasser.	SH_2	Schwefelwasserstoff.
NH_3	Ammoniak.	PH_3	Phosphorwasserstoff.
CH_4	Sumpfgas.	SiH_4	Siliciumwasserstoff.

Die Wasserstoffverbindungen dienen als Ausgangspunkt einer Classification der Atome. Die angeführten Beispiele zeigen, dass von den Atomen die einen eine grössere, die anderen eine geringere Anzahl von Wasserstoffatomen zu binden

vermögen; sie besitzen, wie man zu sagen pflegt, eine verschiedene Bindekraft oder Valenz, ihr chemischer Werth ist verschieden. Demnach kann man das Wasserstoffatom und das Chloratom einwerthig, das Sauerstoffatom zweiwerthig, das Stickstoffatom dreiwerthig, das Kohlenstoffatom vierwerthig nennen. Für den Anfänger werden die Valenzen öfter durch römische Ziffern angedeutet, z. B.:



Ferner wird die Bindung der Atome unter einander zuweilen durch Striche, deren jeder eine Valenz-Einheit bedeutet, ausgedrückt, also:

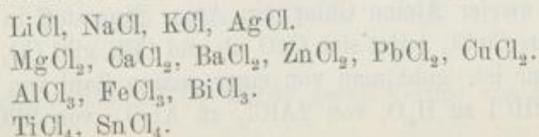


160. Chlorverbindungen.

HCl	Salzsäure.	SCl ₂	Schwefelbichlorid.
OCl ₂	Sauerstoffbichlorid.	AsCl ₃	Arsenchlorür.
PCl ₃	Phosphorchlorür.	SiCl ₄	Siliciumchlorid.
CCl ₄	Kohlenstoffchlorid.	SbCl ₅	Antimonchlorid.
PCl ₅	Phosphorchlorid.		

Da sich hier und in vielen anderen Fällen eine Analogie der Wasserstoff- und der Chlorverbindungen ergibt, so benutzt man auch die Chlorverbindungen zur Bestimmung der Valenz, es zeigt sich aber schon an den Beispielen PCl₃ und PCl₅, dass man es hier nicht mit constanten Zahlen zu thun habe. Viele Chemiker denken sich aber die Valenz constant, also das Phosphoratom fünfwerthig, und halten die Verbindungen, wie PCl₃, für unvollständig gesättigt, ebenso das Arsen für fünfwerthig und AsCl₃ für eine unvollständig gesättigte Verbindung, als Cl₂ = P = Cl₃ Phosphorchlorid, = P = Cl₃ Phosphorchlorür. Ebenso gilt das Stickstoffatom als fünfwerthig, wonach = N = H₃ Ammoniak eine ungesättigte Verbindung, und man sagt hier, P und N sind fünfwerthig, sie verhalten sich aber in manchen Verbindungen dreiwerthig. Demnach wird unter Valenz häufig das Maximum der Valenz verstanden.

Von den Chloriden der Metalle sind noch als Beispiele anzuführen:



Im Folgenden wird angegeben, wie sich die in den Mineralen häufiger vorkommenden einfachen Stoffe bezüglich der Valenz verhalten. Das gegenwärtig angenommene Maximum der Valenz ist durch römische Ziffern ausgedrückt:

Einwerthig:	H, Li, Na, K, Ag.....	I
„	Cu.....	II
„	F, Cl, Br, J.....	VII

Zweiwerthig: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg.....	II
» Pb	IV
» O, S, Se, Te, Cr	VI
» Mn, auch drei-, auch vierwerthig	VII
» Fe, Co, Ni » » »	VIII
Dreiwertig: B, Al.....	III
» N, P, V, As, Sb, Bi.....	V
Vierwerthig: C, Si, Ti, Sn.....	IV.

Die Verbindungen der Metalle von wechselnder Valenz werden bisweilen durch eine charakteristische Silbe unterschieden. Verbindungen des einwerthigen Kupfers heissen Cuproverbindungen, z. B. Cu Cl Cuprochlorid (früher Kupferchlorür), jene des zweiwerthigen Kupfers Cupriverbindungen, z. B. Cu Cl_2 Cuprichlorid (früher Kupferchlorid). Verbindungen des zweiwerthigen Eisens, Mangans heissen Ferro- und Manganoverbindungen, z. B. Fe Cl_2 Ferrochlorid, Mn Cl_2 Manganochlorid (früher Eisenchlorür, Manganchlorür), hingegen die Verbindungen bei höherer Valenz Ferriverbindungen, z. B. Fe Cl_3 Ferrichlorid (früher Eisenchlorid).

161. Sauerstoffverbindungen.

A. Oxyde.

Wassertypus: H_2O Wasser, die Alkalien: K_2O Kali, Na_2O Natron, Li_2O Lithion-
 Cu_2O Cupro-Oxyd (Kupferoxydul).

Monoxyde: Die Erden: BeO Beryllerde, MgO Magnesia, CaO Kalkerde oder Kalk, SrO , BaO , ferner Schwermetalloxyde, wie PbO , ZnO , CuO Cupri-Oxyd, FeO Ferro-Oxyd (Eisenoxydul), MnO Mangano-Oxyd (Manganoxydul).

Sesquioxyde: Al_2O_3 Thonerde, Fe_2O_3 Ferri-Oxyd (Eisenoxyd), Mn_2O_3 Mangani-Oxyd (Manganoxyd), Cr_2O_3 Chromoxyd, Ti_2O_3 Titanoxyd, As_2O_3 Arsenoxyd, Sb_2O_3 , Bi_2O_3 .

Dioxyde: CO_2 Kohlensäureanhydrid, SiO_2 Kieselsäureanhydrid, Kieselerde, TiO_2 Titansäureanhydrid, SnO_2 Zinnoxid.

Pentoxyde: P_2O_5 , As_2O_5 .

Trioxye: SO_3 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 .

Man kann sich viele dieser Oxyde von den Chloriden abgeleitet denken, indem man immer statt zweier Atome Chlor ein Atom Sauerstoff in die Formel setzt. Ca Cl_2 gibt CaO , aus Cu Cl_2 leitet sich CuO ab und CCl_4 gibt CO_2 . Bei den Atomen, deren Valenz unpaar ist, geht man von einer paaren Zahl von Molekeln aus. So gelangt man von 2HCl zu H_2O , von 2AlCl_3 zu Al_2O_3 , von 2PCl_5 zu P_2O_5 .

B. Hydroxyde.

a) primäre:

Typus Kalihydrat: KHO , NaHO .

» Brucit: MgH_2O_2 , CaH_2O_2 , ZnH_2O_2 .

» Gibbsit: AlH_3O_3 , FeH_3O_3 .

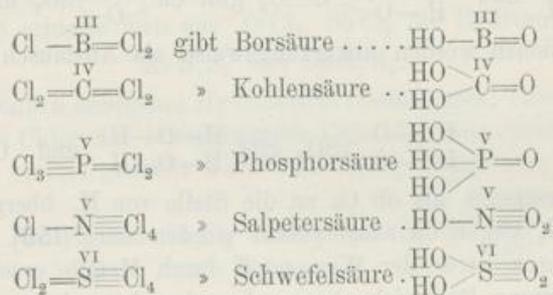
» Kieselhydrat: SiH_4O_4 , SnH_4O_4 .

b) secundäre:

- Typus Borsäure: BHO_2 , $AlHO_2$, $FeHO_2$, $MnHO_2$.
 > Kohlensäure: CH_2O_3 , SiH_2O_3 , TiH_2O_3 .
 > Salpetersäure: NHO_3 .
 > Phosphorsäure: PH_3O_4 , AsH_3O_4 .
 > Schwefelsäure: SH_2O_4 , WH_2O_4 .

Die primären Hydroxyde können von den Chlorverbindungen abgeleitet werden nach der Regel, dass anstatt jedes Atoms Chlor je eine Gruppe Hydroxyl OH eintritt, welche einwerthig ist $-O-H$. Demnach entspricht dem Chlorkalium $K-Cl$ das Kalihydrat $K-O-H$, dem Chlormagnesium $Mg=Cl_2$ der Brucit $Mg \begin{matrix} O-H \\ O-H \end{matrix}$ u. s. w.

Die secundären Hydroxyde lassen sich ebenfalls von den Chloriden ableiten, indem das Chlor theilweise durch Hydroxyl, theilweise durch Sauerstoff ersetzt gedacht wird.



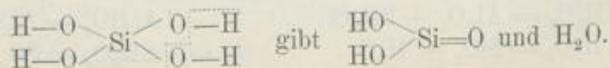
Hier werden ausser den früher angeführten auch die zwei Chloride NCl_5 und SCl_6 , welche bisher noch nicht dargestellt worden sind, als Schemata benutzt. (Dem Sauerstoff gegenüber verhält sich der Schwefel sechswerthig, sonst aber zweiwerthig.)

Die secundären Hydroxyde können auch aus den primären durch Verlust von Wasser entstanden gedacht werden.

Aus Gibbsit AlH_3O_3 würde durch Verlust von einer Mol. Wasser Diaspor $AlHO_2$ gebildet nach dem Schema:



Aus dem Kieselhydrat SiH_4O_4 würde durch Verlust von H_2O die Kieselsäure H_2SiO_3 gebildet:



162. Alle secundären Hydroxyde von der Kohlensäure bis zum Ende der Reihe werden Säuren und speciell Sauerstoffsäuren genannt. Jene, welche im Wasser löslich sind, zeigen saure Reaction [150]. Bezüglich der Kohlensäure

CH_2O_3 ist zu bemerken, dass diese Verbindung zwar nicht sicher beobachtet wurde, dass jedoch dieses Schema zur Ableitung der später zu besprechenden Carbonate dient.

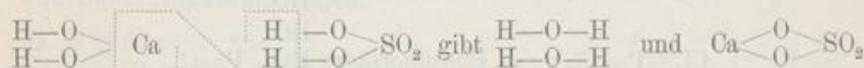
Dasjenige, was in der Säuremolekel ausser dem Hydroxyl vorhanden ist, wird die Säuregruppe oder das Radical der Säure genannt. So z. B. sind CO , PO , NO_2 , SO_2 die Radicale der Kohlen-, Phosphor-, Salpeter- und Schwefelsäure.

Die primären Hydroxyde der ersten drei Typen werden Basen, speciell Oxybasen genannt. Die im Wasser löslichen zeigen alkalische Reaction.

Die Säuren und Basen üben auf einander eine energische Wirkung aus. Erstens geschieht eine rasche Verbindung beider, welche, wie jede chemische Vereinigung, von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, zweitens erfolgt eine Abscheidung von Wasser, wodurch ein Salz gebildet wird, so z. B. beim Zusammentreffen von Kalkhydrat $\text{Ca H}_2\text{O}_2$ mit Schwefelsäure H_2SO_4 , welche schwefelsauren Kalk CaSO_4 bilden.

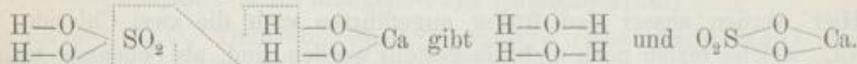


Solche Reactionen werden abkürzungsweise als Austausch bezeichnet, weil in dem Schema



der Vorgang so erscheint, als ob Ca an die Stelle von H_2 übergetreten wäre, als ob in der Säure H_2 gegen Ca ausgetauscht worden wäre [158]. Man sagt daher häufig, in den Säuren werde der Wasserstoff durch Metalle ersetzt.

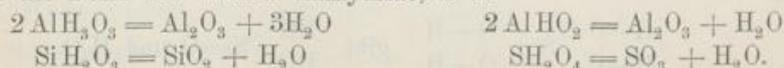
Derselbe Vorgang lässt sich aber auch anders betrachten, nämlich:



Hier tritt die Säuregruppe SO_2 an die Stelle von H_2 hinüber, und hier werden in der Base zwei Wasserstoffatome durch SO_2 ersetzt. Man sagt daher auch, dass bei der Salzbildung der Wasserstoff der Base durch eine Säuregruppe ersetzt werde. Beide abgekürzte Ausdrucksweisen sind aber gleichberechtigt.

163. Nach der Zahl der Hydroxylgruppen werden die Säuren eingetheilt in einbasische, wie die Salpetersäure HONO_2 , in zweibasische, wie die Kieselsäure $\text{H}_2\text{O}_2\text{SiO}$, Schwefelsäure $\text{H}_2\text{O}_2\text{SO}_2$, in dreibasische, wie die Phosphorsäure $\text{H}_3\text{O}_3\text{PO}$. Ebenso werden die Basen eingetheilt in einsäurige, wie Kalihydrat KOH , in zweisäurige, wie Zinkhydrat ZnO_2H_2 etc.

Aus allen Hydroxyden entstehen durch Abscheidung sämtlichen Wasserstoffs in der Form von Wasser Anhydride, z. B.



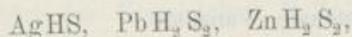
Deshalb werden die früher genannten Oxyde auch öfter Anhydride genannt, also SO_3 Schwefelsäure-Anhydrid, CO_2 Kohlensäure-Anhydrid, SiO_2 Kieselsäure-Anhydrid (Kieselerde).

Die secundären Hydroxyde sind demnach partielle Anhydride.

164. Schwefelverbindungen. Dieselben sind sehr häufig den Sauerstoffverbindungen entsprechend zusammengesetzt, namentlich ist dies der Fall bei den einfachen Schwefelverbindungen, welche Sulfide genannt werden. Dieselben sind analog dem Wassertypus z. B. H_2S Schwefelwasserstoff, Ag_2S Silbersulfid, Cu_2S Cuprosulfid.

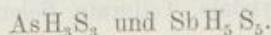
den Monoxyden > PbS, ZnS, CuS Cuprisulfid.
 > Sesquioxyden > $Fe_2S_3, Ni_2S_3, As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3$.
 > Dioxyden > FeS_2, MnS_2 .

Wasserstoffhaltige Sulfide, welche den Hydroxyden entsprechen, sind nicht bekannt, doch werden oft die Schemate derselben angewandt, um die in den Mineralen vorkommenden Verbindungen zu classificiren. Denkt man sich in den Chloriden, wie $AgCl, PbCl_2, ZnCl_2$, jedes Chloratom durch Hydrosulfyl HS , welches einwerthig ist, ersetzt, so erhält man:

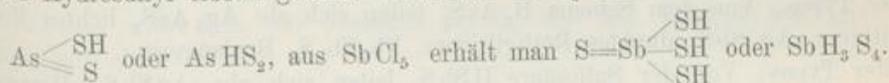


welche Sulfobasen (Thiobasen) wären.

Entsprechend erhielte man aus $AsCl_3, SbCl_5$ die Hydrosulfide:

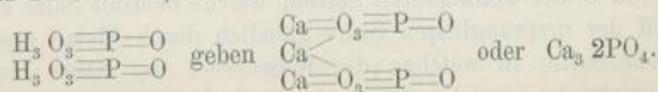


Ausserdem können secundäre Hydrosulfide (Sulfosäuren, Thiosäuren) abgeleitet werden, indem das Chlor der letztgenannten Chloride theils durch Schwefel, theils durch Hydrosulfyl ersetzt gedacht wird. Aus $AsCl_3$ erhält man



165. Salze. Aus den secundären Hydroxyden leiten sich durch Austausch Verbindungen ab, welche Salze genannt werden. In diesen erscheint der Wasserstoff der Säure durch eine äquivalente Menge von Metall ersetzt. Die Salze folgen demnach dem Typus jener Säuren, aus welchen sie abgeleitet sind.

Schreibt man also statt des Wasserstoffes der Oxy- und der Sulfosäuren die äquivalenten Metallatome, also statt H die Atome K, Na, Ag , statt H_2 die Atome K_2, Na_2 oder Ca, Mg, Zn, Pb u. s. w., so erhält man die Formeln der neutralen Salze. So lassen sich von der Salpetersäure HNO_3 die Salze $NaNO_3, AgNO_3$, von der Schwefelsäure H_2SO_4 die Salze $K_2SO_4, CaSO_4$ ableiten. Ist die Säure geradbasisch, die Base ungeradsäurig oder umgekehrt, so müssen von der einen oder der anderen auch mehrere Molekel für die Ableitung des neutralen Salzes in Anspruch genommen werden. Um z. B. aus der Phosphorsäure H_3O_3PO ein neutrales Kalksalz zu erhalten, sind zwei Molekel Säure erforderlich:



Beispiele der wichtigsten Salze sind:

a) Oxysalze.

Aluminate, von dem Typus Diaspor $H_2Al_2O_4$ abgeleitet, z. B. $MgAl_2O_4$ Spinell. Diesem analog sind die übrigen Mitglieder der Spinellgruppe, z. B. $FeCr_2O_4$ Chromeisenerz.

Carbonate, nach dem Schema H_2CO_3 gebildet, z. B. $CaCO_3$ Calciumcarbonat, Na_2CO_3 Natriumcarbonat.

Silicate. Die Silicate folgen dem Typus Kohlensäure, indem sie der Säure H_2SiO_3 (Metakieselsäure) entsprechen, z. B. $MgSiO_3$ Enstatit, $CaSiO_3$ Wollastonit. Diese Silicate werden öfter als Metasilicate bezeichnet. Dem gleichen Typus folgen die Titanate und Zirkonate. Einige Silicate werden von dem Kieselerdehydrat H_4SiO_4 (Orthokieselsäure) abgeleitet, z. B. Mg_2SiO_4 Forsterit, oder $MgCaSiO_4$ Monticellit, Zn_2SiO_4 Willemit. Diese Verbindungen werden demnach Orthosilicate genannt.

Nitrate, von der Salpetersäure HNO_3 abgeleitet, z. B. $NaNO_3$ Natriumsalpeter, Ca_2NO_3 Calciumnitrat.

Phosphate, von der Phosphorsäure H_3PO_4 abgeleitet, z. B. K_3PO_4 Kaliumphosphat, $Ca_3_2PO_4$ Calciumphosphat. Analog sind die Arsenate, z. B. $Pb_3_2AsO_4$ Bleiarsenat, ferner die Antimonate, Vanadate.

Sulfate, von der Schwefelsäure H_2SO_4 abgeleitet, z. B. K_2SO_4 Glaserit, $CaSO_4$ Anhydrit. Demselben Schema folgen die Chromate, z. B. $PbCrO_4$ Rothbleierz, ferner die Wolframate, Molybdate, Tellurate, Selenate.

b) Sulfosalze:

Dieselben lassen sich von den Sulfosäuren ableiten, wie die folgenden Beispiele zeigen.

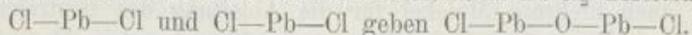
Erster Typus: Von dem Schema H_3AsS_3 leiten sich ab: Ag_3AsS_3 lichtet Rothgiltigerz, Ag_3SbS_3 dunkles Rothgiltigerz, $Pb_3Sb_2S_6$ Boulangerit.

Zweiter Typus: Von der Sulfosäure $HSbS_2$ leiten sich ab: $AgSbS_2$ Miargyrit, $PbSb_2S_4$ Zinckenit.

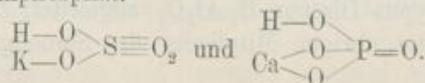
Dritter Typus: Von der Sulfosäure H_3AsS_4 leitet sich ab Cu_3AsS_4 Enargit.

c) Haloidsalze. So werden die Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride zuweilen genannt, weil sie gleich den Oxysalzen durch Austausch aus der Salzsäure HCl , Flußsäure HF etc. entstehen können, z. B. $NaHO + HCl = NaCl + H_2O$ oder $CaCO_3 + 2HF = CaF_2 + H_2O + CO_2$.

Es gibt auch intermediäre Verbindungen, welche zum Theil Chloride oder Fluoride, zum Theil aber Oxyde oder Hydroxyde sind, z. B. $HO-Cu-Cl$ basisches Kupferchlorid, vom Chlorid $CuCl_2$ durch theilweisen Ersatz des Chlors durch Hydroxyl abzuleiten, oder Bleioxchlorid Pb_2Cl_2O durch theilweisen Ersatz des Chlors durch Sauerstoff aus zwei Molekeln Bleichlorid $PbCl_2$ ableitbar:



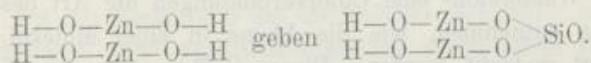
166. In den bisher betrachteten Salzen, welche neutrale Salze sind, erscheint der Wasserstoff der ursprünglichen Säure gänzlich durch Metall ersetzt. Es gibt aber auch solche Salze, in welchen der Wasserstoff der Säure nur zum Theile durch Metall ersetzt ist, welche also noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten. Sie werden saure Salze genannt, z. B. $KHSO_4$ saures Kaliumsulfat, $CaHPO_4$ saures Calciumphosphat.



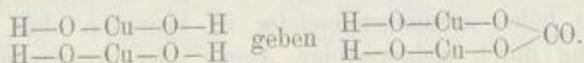
In den Lösungen, welche in der Natur vorkommen, spielen die sauren Carbonate (Bicarbonat) eine wichtige Rolle, z. B. das Natriumbicarbonat NaHCO_3 , das Calciumbicarbonat $\text{CaH}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Unter den Silicaten kommen nicht wenige saure Salze vor. Ein Beispiel ist der Natrolith $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (s. Hyrosilicate im spec. Theile).

Durch Abspalten von Wasser leiten sich von derlei Verbindungen saure Anhydridsalze ab, z. B. $\text{K}_2\text{SC}_4\text{SO}_3$ pyroschwefelsaures Kali von zwei Molekeln KHSO_4 . Unter den in der Natur vorkommenden Silicaten sind mehrere als saure Anhydridsalze zu bezeichnen, wie der Orthoklas KAlSi_3O_8 , Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$.

Als basische Salze werden solche bezeichnet, in welchen der Wasserstoff der ursprünglichen Basis nicht vollständig durch Säuregruppen ersetzt ist, so dass diese Salze noch Wasserstoff enthalten, welcher durch Säuregruppen vertreten werden kann. Hieher gehört das Kieselzinkerz $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$, welches vom Zinkhydrat ZnH_2O_2 und von der Kieselsäure H_2SiO_3 abzuleiten ist. Man geht von zwei Molekeln Zinkhydrat aus, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Säuregruppe SiO vertreten werden

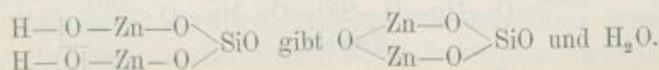


Ebenso leitet sich der Malachit $\text{H}_2\text{Cu}_2\text{CO}_3$ vom Kupferhydrat und der Kohlensäure ab.



Die basischen Salze werden oft so geschrieben, dass das Metallatom und das damit verbundene Hydroxyl als eine Gruppe zusammengefasst werden, z. B. $(\text{HOZn})_2\text{SiO}_3$ Zinksilicat, $(\text{HOCu})_2\text{CO}_3$ Malachit, $(\text{HOCu})_3\text{AsO}_4$ Abiehit. Dadurch tritt die Analogie mit den neutralen Salzen, wie K_2SiO_3 , ferner Na_2CO_3 und Na_3AsO_4 , deutlich hervor. Noch häufiger als die eigentlich basischen Salze sind in der Natur solche, die zum Theil basisch, zum Theil neutral erscheinen, wie der Azurit $(\text{HOCu})_2\text{Cu}_2\text{CO}_3$, Euklas $(\text{HOAl})\text{BeSiO}_4$, Olivenit $(\text{HOCu})\text{CuAsO}_4$, Alunit $(\text{H}_2\text{O}_2\text{Al})_3\text{K}_2\text{SO}_4$.

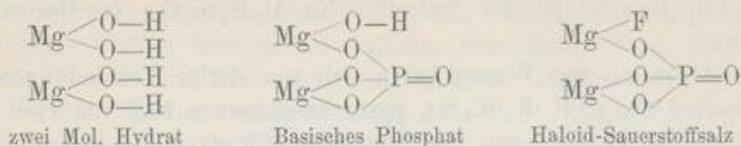
Durch Verlust von Wasser leiten sich aus den basischen Salzen die basischen Anhydridsalze ab, so z. B. aus dem Kieselzinkerz $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$ der Willemit Zn_2SiO_4 .



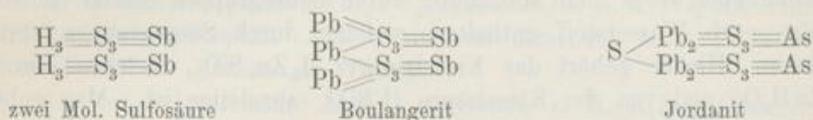
Demgemäss können die sogenannten Orthosilicate wie Mg_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 , welche den Olivin bilden, auch als basische Anhydridsalze betrachtet werden.

Es gibt auch Salze, welche zwischen den Sauerstoffsalzen und Haloidsalzen intermediär sind. Sie lassen sich von den basischen Salzen ableiten, indem das

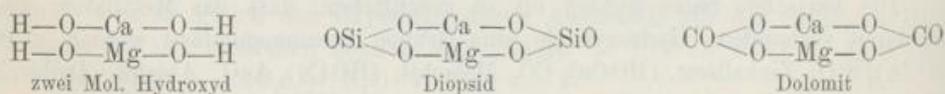
Hydroxyl des basischen Salzes durch Chlor oder Fluor ersetzt gedacht wird. So lässt sich von der basisch phosphorsauren Magnesia $\text{H Mg}_2 \text{PO}_5$, der Wagnerit $\text{FMg}_2 \text{PO}_4$ ableiten:



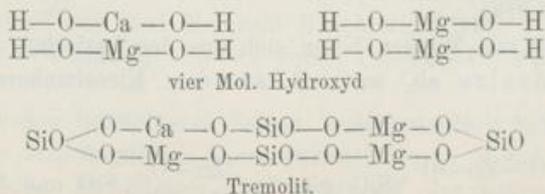
Unter den Sulfosalzen gibt es ausser den neutralen auch solche, welche den basischen Anhydridsalzen entsprechen. Während also der Boulangerit $\text{Pb}_3 \text{Sb}_2 \text{S}_7$ ein neutrales Salz ist, gehört der Jordanit $\text{Pb}_4 \text{As}_2 \text{S}_7$ hierher.



167. Chemische Constitution. In einfachen Fällen ergibt sich durch Ableitung aus den Wasserstoff- oder Chlorverbindungen die Art des Aufbaues, und man kann daraus entnehmen, wie die Atome in einer Molekel durch Valenzen aneinander gefügt gedacht werden. Dieses Gefüge, oder die Constitution einer Verbindung, lässt sich, wie dies an mehreren Salzen gezeigt wurde, oft aus den Reactionen erkennen, welche bei der Bildung oder Zerlegung stattfinden. Die Constitution der einfacheren Verbindungen ist also meistens leicht zu denken. Auch der Aufbau höher zusammengesetzter ist bisweilen ohne Schwierigkeiten als eine Verkettung durch mehrwerthige Atome oder Atomgruppen darstellbar. Beispiele sind der Diopsid $\text{CaMgSi}_2 \text{O}_6$, der Dolomit $\text{CaMgC}_2 \text{O}_6$.



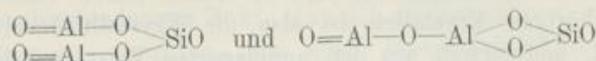
Die Verkettung erfolgt dadurch, dass anstatt zweier H-Atome, welche zwei verschiedenen Molekeln zugehören, eine Säuregruppe eintritt. Die Kette ist hier eine geschlossene. Ebenso verhält es sich beim Tremolit $\text{CaMg}_3 \text{Si}_4 \text{O}_{12}$.



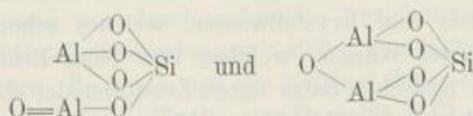
Ersetzt man in den Formeln für Diopsid und Tremolit Ca durch Mg, so erhält man $\text{Mg}_2 \text{Si}_2 \text{O}_6$ Enstatit, und $\text{Mg}_4 \text{Si}_4 \text{O}_{12}$ Anthophyllit. Beide Minerale haben die gleiche percentische Zusammensetzung. Dies wäre ein Beispiel von Polymerie, indem zwei Substanzen sich bloß durch die Höhe des Moleculargewichtes unterscheiden.

Die Verkettung, in welcher die Atome zu denken sind, lässt sich nicht von vornherein angeben, wenn mehrere Arten der Verkettung möglich sind. Dies ereignet sich namentlich bei den in der Natur ungemein verbreiteten Alumosilicaten.

Ein einfaches Beispiel ist das Silicat Al_2SiO_5 , in welchem mindestens zwei Arten der Verkettung denkbar sind, wenn diese Verbindung als Metasilicat aufgefasst wird:



ferner zwei Arten der Verkettung, wenn dieselbe Verbindung als Orthosilicat gedacht wird:



In der Natur kommen drei verschiedene Minerale vor, welchen die Zusammensetzung Al_2SiO_5 zugeschrieben wird, der Disthen, Andalusit, Sillimanit. Die beiden ersteren verwandeln sich durch Erhitzen in Sillimanit. Man könnte daher, wenn die erste Art der Verkettung als die stabilste betrachtet wird, dieselbe dem Sillimanit zuschreiben, dem Andalusit etwa die zweite, dem Disthen die dritte. Aber alles dies bleibt willkürlich, da nicht einmal bekannt ist, ob allen drei Mineralen das angenommene Moleculargewicht, oder ob einem oder dem anderen ein höheres Moleculargewicht, wie z. B. $Al_4Si_2O_{10}$, zukomme. Wenn alle drei dasselbe Moleculargewicht hätten, so läge ein Fall von Isomerie vor, d. i. von Verschiedenheit der Constitution bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Moleculargewicht.

Die Schwierigkeiten, welche bei den vorher bezeichneten Verbindungen sich ergeben, zeigen sich auch bei vielen anderen Silicaten und auch bei anderen in den Mineralen verkörperten salzartigen Verbindungen. So lange deren Moleculargewichte unbekannt sind, lassen sich über die Constitution blos Vermuthungen aufstellen.

168. Krystallwasser. Viele Verbindungen vermögen beim Krystallisiren aus wässriger Lösung eine oder mehrere Molekel Wasser anzunehmen. So entstehen in einer gesättigten Lösung von Chlornatrium bei Temperaturen unter $0^\circ C$. monokline Krystalle von der Zusammensetzung $NaCl + 2H_2O$ (Hydrohalit), während bei gewöhnlicher Temperatur das wasserfreie Salz $NaCl$ herauskrystallisirt. Das Magnesiumsulfat findet sich rhombisch als Bittersalz $MgSO_4 + 7H_2O$, doch kann man durch Verdampfen aus heisser Lösung ein monoklines wasserärmeres Salz $MgSO_4 + 6H_2O$ erhalten. Das Calciumsulfat findet sich wasserfrei als Anhydrit $CaSO_4$ (rhombisch), und wasserhaltig als Gyps $CaSO_4 + 2H_2O$ (monoklin).

Das Bittersalz verliert, der trockenen Luft ausgesetzt, einen grossen Theil des Wassergehaltes und zerstäubt [91], durch Befeuchten erhält man jedoch wieder Bittersalz. Der Gyps verliert durch Erwärmen auf 100 bis $200^\circ C$ sein Wasser bis auf den vierten Theil, durch Befeuchten entsteht wiederum Gyps. Nur wenn der

Gyps stärker erhitzt wurde, ist er todtgebrannt, d. h. nun enthält er kein Wasser mehr, und nun liefert das Befeuchten keinen Gyps mehr, das Product verhält sich wie Anhydrit.

Jener Wassergehalt krystallinischer Verbindungen, welcher zwar in bestimmter chemischer Proportion vorhanden ist, aber nicht wesentlich zur Verbindung gehört, wird Krystallwasser genannt. Man denkt sich das Krystallwasser blos durch eine schwache Anziehung angefügt, nicht aber durch Valenzen angekettet. In den hiehergehörigen Krystallen ist also die Krystallmolekel einerseits aus der Hauptmolekel, andererseits aus den angelagerten Wassermolekeln zusammengesetzt zu denken. Diese Auffassung ist die erste, welche andeutet, dass die Krystallmolekel aus mehreren chemischen Molekeln zusammengesetzt sein kann.

Zum Unterschiede vom Krystallwasser, welches schon fertig im Krystalle enthalten ist, wird jenes Wasser, welches erst beim Erhitzen der Hydroxyde, sowie der sauren und basischen Salze durch Zerstören der chemischen Verbindung gebildet wird, als chemisch gebundenes Wasser oder Constitutionswasser, auch Hydratwasser, bezeichnet. Die Wassermenge also, welche durch Erhitzen von Brucit, Gibbsite, Diaspor oder durch Erhitzen von Malachit erhalten wird, ist kein Krystall-, sondern Constitutionswasser. In manchen Mineralen wird beides zugleich angenommen, z. B. im Brushit $\text{CaHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Obwohl der Unterschied in theoretischer Beziehung vollkommen klar ist, so erscheint es doch in vielen Fällen schwierig, durch der Versuch nachzuweisen, ob das beim Erhitzen erhaltene Wasser als Krystallwasser enthalten war oder aus dem Wasserstoff und Sauerstoff der Verbindung entstanden ist, eine Schwierigkeit, auf welche namentlich v. Kobell aufmerksam gemacht hat. Das eine bleibt jedoch unzweifelhaft, dass der Wasserstoff, welcher erst bei der Glühhitze in der Form von Wasser fortgeht, chemisch gebunden war; dagegen ist es nicht sicher, dass das Krystallwasser bei 100° oder 120° C. vollständig fortgehe. Das Krystallwasser kann verschieden stark gebunden sein. Dies zeigen schon die Beispiele Hydrohalit, Bittersalz, Gyps.

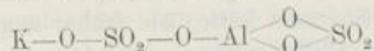
Schöne Versuche über die hier angedeutete Unterscheidung hat Damour an vielen Zeolithen angestellt. An einem derselben, dem triklinen Stilbit, hat Mallard gefunden, dass beim Erwärmen, während das Krystallwasser entweicht, der Axenwinkel und die Lage der optischen Axen sich ändern, beim Abkühlen aber unter Wasseraufnahme an der Luft das ursprüngliche optische Verhalten wiederkehrt, dass letzteres jedoch nicht eintritt, wenn durch Eintauchen in Oel die Wasseraufnahme gehindert wird. Damour, *Annales de Chimie, Phys.*, 3^e série, Bd. 53. Mallard, *Bull. soc. min.*, Bd. 5, pag. 255. Rinne, *Sitzungsber. Ak. Berlin*, Bd. 46, pag. 1163.

Beim Erhitzen entweicht nur selten das ganze Krystallwasser bei derselben Temperatur wie z. B. beim Erwärmen des Glaubersalzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Meistens wird eine stufenweise Entwicklung beobachtet, wie beim Erhitzen des Eisenvitrioles $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, welcher beim ersten Erwärmen drei Molekel Wasser abgibt, beim ferneren Steigen der Temperatur kein Wasser liefert, bis hierauf bei höherer Temperatur wiederum 3 Molekel entweichen, worauf bei noch weiterem Steigen der Temperatur wieder eine Pause eintritt und erst beim

stärksten Erhitzen die letzte Wassermolekel davongeht, so dass eine Gliederung: $\text{Fe SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ als wahrscheinlich anzunehmen ist. Zinkvitriol: $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ verhält sich jedoch anders, nämlich entsprechend der Gliederung: $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$. Bittersalz $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ wiederum anders: $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Müller-Erbach, Beiblätter Ann. Phys., Bd. 14, pag. 448. Salzer, Ann. d. Chem., Bd. 233, pag. 1.

169. Molekelverbindungen. Sowie man sich die Krystallmolekel jener Minerale, welche Krystallwasser enthalten, aus einer bestimmten Verbindung und aus angelagerten Wassermolekeln zusammengesetzt denkt, ebenso kann man sich die Krystallmolekel mancher Minerale aus mehreren Molekeln gebildet denken, welche verschiedenartig sind und nur durch schwache Anziehungen mit einander verbunden werden. Derlei Molekelverbindungen bestehen demnach aus Theilen, die keine freien Valenzen darbieten. Beispiele sind das Natrium-Silber-Chlorid $\text{NaCl} + \text{AgCl}$, das Kalium-Zink-Chlorid $\text{KCl} + \text{ZnCl}_2$, der Carnallit $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Hier wird gar keine Verkettung durch Valenzen, sondern bloß eine Anlagerung angenommen.

Im Alaun $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ liesse sich eine Verkettung der beiden Sulfate denken und die Formel einfacher schreiben: $\text{KAlS}_2\text{O}_8 + 12 \text{H}_2\text{O}$, worin für das Gesamtsulfat die Constitution:



angenommen würde.

Thomsen hat jedoch gezeigt, dass beim Zusammentreffen zweier Lösungen, wovon die eine $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$, die andere K_2SO_4 enthält, keine merkliche Wärmeentwicklung stattfindet, während dies bei jeder chemischen Verbindung der Fall ist. In der Lösung besteht sonach jedes der beiden Sulfate für sich, und sie vereinigen sich erst beim Krystallisiren, in welchem Augenblicke auch noch Wassermolekel hinzugenommen werden. Das Entsprechende gilt für den Carnallit.

Der Alaun, der Carnallit sind demnach Doppelsalze, aber auch viele andere Minerale werden als Doppelsalze oder allgemein als Molekelverbindungen betrachtet, weil es wahrscheinlich ist, dass die einzelnen Verbindungen, welche darin enthalten sind, erst im Augenblicke der Krystallisation oder bei der Bildung eines unlöslichen Niederschlages zusammentreten. So lange aber Gründe für die eine Ansicht noch fehlen, lassen sich derlei Minerale mit gleichem Rechte als chemische Verbindungen oder als Molekelverbindungen betrachten, z. B.:

einheitlich	als Molekelverbindung
Matlockit . . . $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{O}$	$= \text{PbCl}_2 + \text{PbO}$
Dolomit . . . $\text{CaMg}2\text{CO}_3$	$= \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$
Diopsid . . . $\text{CaMg}2\text{SiO}_3$	$= \text{CaSiO}_3 + \text{MgSiO}_3$
Tremolit . . . $\text{CaMg}_34\text{SiO}_3$	$= \text{CaSiO}_3 + 3\text{MgSiO}_3$
Glauberit . . . $\text{Na}_2\text{Ca}2\text{SO}_4$	$= \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
Apatit . . . $\text{ClCa}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$	$= \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{ClCa}_2\text{PO}_4$
Jordanit . . . $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{S}_7$	$= \text{Pb}_3\text{As}_2\text{S}_6 + \text{PbS}$

170. Berechnung der Formel. Wenn sich aus der Analyse eines Minerals ergibt, dass dasselbe aus e Percenten des einen, aus f Percenten des zweiten, aus g Percenten des dritten Bestandtheiles u. s. w. zusammengesetzt ist, so ist das Verhältnis dieser Zahlen gleich dem Zusammensetzungsverhältnisse, also nach [154]

$$e : f : g : \dots = mA : nB : pC : \dots$$

Da nun unter A, B, C die Mischungsgewichte verstanden werden und für dieselben jetzt allgemein die Atomgewichte im Gebrauch sind, so beziehen sich diese Zeichen auf die auf pag. 244 mitgetheilten Atomgewichte. Die Formel besteht aber ausser den Atomzeichen noch aus den Coëfficienten m, n, p etc., welche ganze Zahlen sind. Da nun

$$\frac{e}{A} : \frac{f}{B} : \frac{g}{C} : \dots = m : n : p : \dots,$$

so ist leicht zu erkennen, dass man das Verhältnis dieser Coëfficienten erhält, wofern man die percentischen Mengen der Bestandtheile durch die Atomgewichte dividirt und die berechneten Quotienten mit einander vergleicht. Man misst also jeden Bestandtheil der Verbindung mit seinem eigenen Maasstabe, und dieser ist das Atomgewicht.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele klar:

Eine Analyse von Steinsalz hätte, wie früher angeführt wurde, 39·34 Perc. Natrium und 60·23 Perc. Chlor ergeben. Die Atomgewichte dieser beiden Stoffe sind $\text{Na} = 23$ und $\text{Cl} = 35·4$, wonach

$$\begin{aligned} \text{für Natrium } 39·34 : 23 &= 1·710 \\ \text{» Chlor } 60·23 : 35·4 &= 1·701 \end{aligned}$$

Die beiden letzteren Zahlen 1·710 und 1·701 verhalten sich aber fast genau wie 1 : 1. Die Coëfficienten sind also gleich anzunehmen, die Formel des Steinsalzes NaCl .

Der Kupferkies von Sayn lieferte H. Rose die folgenden percentischen Gewichtsmengen, neben welche sogleich die Atomgewichte und Quotienten gesetzt sind:

$$\begin{aligned} \text{Eisen} \dots 30·47 : 56 &= 0·544 \\ \text{Kupfer} \dots 34·40 : 63·4 &= 0·534 \\ \text{Schwefel} \dots 35·87 : 32 &= 1·121 \end{aligned}$$

Die letzteren Zahlen stehen in dem Verhältnisse 1 : 1 : 2·06, welches fast genau 1 : 1 : 2 ist und zu der Formel FeCuS_2 führt.

Man erhält in solcher Weise immer die einfachste Formel, während jene Formel, welche die Zusammensetzung richtig ausdrückt, ein Vielfaches der vorigen sein kann. So z. B. wird von manchen Mineralogen für den Kupferkies die Formel $\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{S}_4$ als die richtigere angenommen, mit der Gliederung $\text{Cu}_2\text{SFe}_2\text{S}_3$.

Wenn die Analyse nicht das Gewichtsverhältnis der einfachen Stoffe, sondern die percentischen Mengen von Verbindungen angibt, so kann die Rechnung in der Weise geführt werden, dass man die percentischen Zahlen durch die aus den Atomgewichten erhaltenen Verbindungsgewichte dividirt. Als Beispiel diene die

gleichfalls von H. Rose angeführte Analyse des Analcims von Fassa, welche, wie alle derlei Analysen, die erhaltenen Mengen von Kieselerde SiO_2 , Thonerde Al_2O_3 , Natron Na_2O , Wasser H_2O angibt. Hier wird die procentische Menge der Kieselerde durch die Zahl für SiO_2 dividirt, welche 60.3 ist, da $\text{Si} = 28.3$ und $\text{O} = 16$ u. s. w.

Kieselerde..	55.12 : 60.3 = 0.9141
Thonerde ..	22.99 : 102 = 0.2232
Natron	13.53 : 62 = 0.2182
Wasser	8.27 : 18 = 0.4594

Die letzten Zahlen, welche nahezu genau das Verhältnis 4 : 1 : 1 : 2 ergeben, führen zu der Formel $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche auch halb so gross, nämlich $\text{H}_2\text{NaAlSi}_2\text{O}_7$ geschrieben werden kann.

171. Polymorphie. Bei der Vergleichung der Minerale nach ihrer chemischen Zusammensetzung wird nicht selten die Erscheinung erkannt, dass zwei oder mehrere Minerale, welche durch die Krystallform und demzufolge durch den inneren Bau, sowie die damit zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften verschieden sind, doch dieselbe chemische Beschaffenheit darbieten. Sie geben bei der Analyse dieselben Resultate, zeigen dieselben Reactionen, sind also chemisch gleich, aber physikalisch verschieden. Zuweilen lässt sich die Sache synthetisch verfolgen und darthun, dass in der That dieselbe Substanz unter bestimmten Umständen in dieser, unter anderen Umständen in jener Form krystallisirt. Von einer solchen Substanz sagt man, sie sei dimorph oder allgemein polymorph.

Das längst bekannte Beispiel geben der rhomboëdrische Kalkspath und der rhombische Aragonit. Klaproth fand, dass dieser ebenso aus kohlensaurem Kalk bestehe wie jener, doch schien es nach Stromeyer's Analysen, dass eine kleine Beimischung von kohlensaurem Strontian dem Aragonit seine abweichende Form verleihe, bis genaue Analysen erkennen liessen, dass auch Aragonite ohne eine Spur von Strontiumgehalt vorkommen und die Gleichheit der Substanz in beiden Mineralen bekräftigt wurde, als Haidinger wahrnahm, dass der Aragonit, dessen spec. Gewicht, $s = 2.94$, durch Erhitzen in Kalkspath ($s = 2.72$) verwandelt wurde, und G. Rose beobachtete, dass der kohlensaure Kalk, welcher in kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst worden, beim Entweichen der die Auflösung bedingenden Kohlensäure in der Wärme vorzugsweise Aragonit, bei gewöhnlicher Temperatur aber Kalkspath absetze. Früher hatte schon Mitscherlich gezeigt, dass der Schwefel in zwei verschiedenen Formen erhalten werden könne: in rhombischer Form und gelber Farbe ($s = 2.1$) gleich dem natürlich vorkommenden beim Verdunsten der Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff; in monokliner Form und brauner Farbe ($s = 1.97$) beim Erkalten des geschmolzenen Schwefels. Die Dimorphie des Eisenbisulfides FeS_2 wurde von Berzelius erkannt, welcher zeigte, dass sowohl der tesserale Eisenkies ($s = 5.1$) als auch der rhombische Markasit ($s = 4.86$) dieselbe chemische Formel geben, doch ist es bisher noch nicht gelungen, die Substanz FeS_2 in beiden Formen darzustellen, obgleich Wöhler dieselbe schon vor längerer Zeit in tesserale Krystallen erhielt.

Am Titan-Dioxyd TiO_2 wurde eine Trimorphie beobachtet. Diese Substanz hat als Brookit ($s = 4.15$) eine rhombische Krystallform, Fig. 382. Ferner krystallisiert dieselbe als Rutil ($s = 4.25$) tetragonal mit dem Axenverhältnis $a : c = 1 : 0.6442$, Fig. 383, und als Anatas ($s = 3.9$) auch tetragonal, jedoch mit dem Axenverhältnis $a : c = 1 : 1.778$, Fig. 384. G. Rose und Hautefeuille gelang es, die Substanz TiO_2 in allen drei Formen darzustellen.

Das Siliciumdioxyd, SiO_2 , tritt als Quarz ($s = 2.65$) in der früher angeführten trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Form, und als Tridymit ($s = 2.3$) in mimetisch-hexagonaler Krystallform auf. Beide sind auch künstlich dargestellt worden.

Das Antimonoxyd, Sb_2O_3 , hat als Valentinit ($s = 5.6$) eine rhombische Form, während dasselbe als Senarmontit ($s = 5.3$) in Oktaëdern erscheint. Beide Formen entstehen, wie Fischer gezeigt hat, gleichzeitig bei der Verbrennung antimonhaltiger Minerale vor dem Löthrohre, die rhombische Form an den heissen, die oktaëdrische Form an den kühleren Stellen.

Das Arsenoxyd As_2O_3 , das Zinksulfid ZnS , das Cuprosulfid Cu_2S sind ebenfalls dimorph, ausserdem noch mehrere andere Substanzen.

Fig. 382.

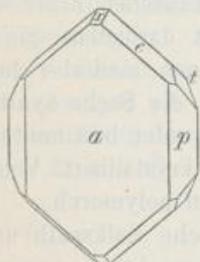


Fig. 383.

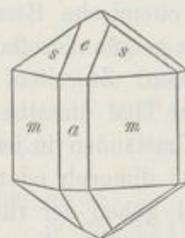
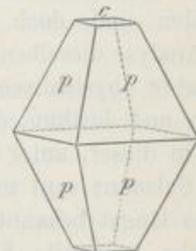


Fig. 384.



Ueber die versteckte Dimorphie beim Leucit, Boracit, Glaserit s. pag. 215.

Während man die Ausdrücke dimorph, polymorph in Bezug auf die Substanz anwendet, kann man das Verhältnis der Minerale, welche dieselbe Substanz in verschiedenen Formen darstellen, als Heteromorphie bezeichnen und demnach sagen: Die Substanz kohlensaurer Kalk ist dimorph, die Minerale Kalkspath und Aragonit sind heteromorph.

Ein etwas anderes Verhältnis als bei den heteromorphen Mineralen besteht beim Graphit und Diamant. Beide liefern beim Verbrennen im Sauerstoffgase blos Kohlensäure, beide bestehen also aus Kohlenstoff, doch sind sie von einander nicht blos durch die Krystallform und die damit zusammenhängenden Eigenschaften, sondern ganz und gar verschieden. Der Graphit hat metallisches Ansehen und ist Leiter der Elektrizität, der Diamant ist nicht metallisch und Nichtleiter. Graphit hat den ersten, Diamant den zehnten Härtegrad. Nach Brodie verhalten sie sich auch bei chemischen Reactionen verschieden. Diese vollständige Verschiedenheit zweier oder mehrerer Modificationen desselben Elementes hat man Allotropie genannt. Der Kohlenstoff existirt noch in einer dritten, und zwar der amorphen Modification.

Das Statthaben der Polymorphie lässt sich mittels der Moleculartheorie genügend klarstellen. Man denkt sich jeden Körper im gasförmigen, flüssigen und amorphen

Zustände aus chemischen Molekeln bestehend, die Krystallmolekel hingegen aus mehreren solchen einfachen oder chemischen Molekeln zusammengesetzt. Beim Krystallisiren fügen sich mehrere einfache Molekel zu einer höheren Einheit, zur Krystallmolekel zusammen. Je nachdem aber eine grössere oder geringere Anzahl zusammentritt, wird ein solches System eine andere Anziehung auf die Nachbarsysteme ausüben, und es wird eine verschiedene Anordnung platzgreifen, also eine wesentlich andere Krystallform entstehen. So z. B. lassen sich die Erscheinungen beim kohlen-sauren Kalk erklären, wenn man davon ausgeht, dass die chemische Molekel CaCO_3 ist, und annimmt, dass beim Zusammentreten von drei solchen Molekeln zu einer Krystallmolekel ein rhomboëdrisches, beim Zusammentreten von vier solchen Molekeln ein rhombisches Netz entstehe. Die Krystallmolekel des rhomboëdrischen Kalkspathes wäre dann 3CaCO_3 , die des rhombischen Aragonits 4CaCO_3 . Der Dimorphismus kann also durch eine Polymerie im starren Zustande verständlich gemacht werden.

Bei der Allotropie des Kohlenstoffs wird man eine sehr verschiedene Constitution der Molekel anzunehmen haben. Denkt man sich die chemische Molekel des Graphits als C_3 , jene des Diamants als C_8 , so wäre die Bindung durch Valenzen in diesen beiden eine sehr verschiedene.

Lit.: Arzruni, Physikalische Chemie der Krystalle, Braunschweig 1893.

172. Isomorphie. Das bedeutendste Resultat, zu welchem die Vergleichung der Krystallform verschiedenartig zusammengesetzter Verbindungen führte, ist die Wahrnehmung, dass chemisch-analog zusammengesetzte Verbindungen häufig eine gleiche oder ähnliche Krystallisation zeigen. Diese Beobachtung wurde zuerst von Mitscherlich an phosphorsauren und arsensauren Salzen, hierauf an mehreren anderen Körpern gemacht, und es wurde jener Zusammenhang als Isomorphismus bezeichnet.

Im Bereiche der Minerale spielt der Isomorphismus eine ungemein wichtige Rolle. Die Aehnlichkeit und Zusammengehörigkeit vieler Mineralarten ist durch denselben aufgeklärt worden. Da der Isomorphismus den Zusammenhang der chemischen und der physikalischen Beschaffenheit andeutet, so ist von vornherein klar, dass hier unter ähnlicher Krystallisation nicht blos eine Gleichheit oder Aehnlichkeit der Kantenwinkel (Isogonismus), sondern die Gleichheit oder Aehnlichkeit des Krystallbaues zu verstehen sei. Demnach werden bei der Vergleichung der Formen sowohl die Winkel der wirklich vorhandenen Flächen als auch die Verhältnisse der Cohäsion, und zwar zuerst der Spaltbarkeit in Betracht genommen.

An den tesseraleen Krystallen zeigt sich die Bedeutungslosigkeit des Isogonismus am auffallendsten. Die verschiedenartigsten Verbindungen krystallisiren im tesseraleen Systeme, in welchem die Winkel constant sind. Alle diese Verbindungen sind demnach isogon, aber noch nicht isomorph. Die Isomorphie lässt sich hier nur dadurch constatiren, dass die am häufigsten auftretenden Flächen, die Spaltbarkeit, die Art der Zwillingsbildung, als gleich erkannt werden.

Ein Beispiel der Isomorphie im rhombischen Systeme bieten die folgenden Carbonate, welche durchwegs nach dem aufrechten Prisma $(110) = m$ und der

Längsfläche (010) = b spaltbar sind, und zwar zum Theil deutlich (d), zum Theil unvollkommen (u).

	110:110	011:011	spaltbar: m	b
Aragonit Ca CO ₃	63° 48'	71° 33'	d	d
Strontianit Sr CO ₃	62° 41'	71° 48'	d	u
Cerussit Pb CO ₃	62° 46'	71° 44'	d	u
Witherit Ba CO ₃	62° 12'	72° 16'	u	d

Diese Minerale sind also in der Form und in der Spaltbarkeit ähnlich, ebenso im optischen Verhalten, da dieselben alle optisch negativ sind und die erste Mittellinie a der aufrechten Axe parallel haben. Im übrigen zeigt sich ein Unterschied darin, dass die beiden ersten die Ebene der optischen Axen parallel a = 100 und $\rho < \nu$, die beiden anderen aber jene Ebene parallel b und zugleich $\rho > \nu$ haben.

Von rhomboëdrischen Mineralen sind wiederum einige Carbonate zu nennen, die eine isomorphe Reihe bilden:

Mineral	Chemical Formula	Rhomboëderwinkel	Spaltbarkeit	opt.	neg.
Kalkspath . . .	Ca CO ₃	74° 55'	vollk. parallel R,	opt. neg.	
Manganspath	Mn CO ₃	73° 9'			
Eisenspath . .	Fe CO ₃	73° 0'			
Magnesit . . .	Mg CO ₃	72° 40'			
Zinkspath . . .	Zn CO ₃	72° 20'			

Diesen schliesst sich an:

Dolomit	Ca Mg 2CO ₃	73° 45'			
-------------------	------------------------	---------	--	--	--

welcher jedoch rhomboëdrisch-tetartoëdrisch [43] ist.

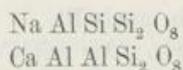
Unter den rhomboëdrischen Mineralen sind ferner isomorph das lichte Rothgiltigerz oder der Proustit Ag₃AsS₃ mit dem dunklen Rothgiltigerz oder dem Pyrargyrit Ag₃SbS₃, ferner die drei Sprödmetalle Arsen, Antimon, Wismut und noch manche andere.

Das hexagonale System enthält eine ausgezeichnete isomorphe Reihe, welche den Apatit mit seinen beiden Gliedern: Chlorapatit Ca₅P₃O₁₂Cl und Fluorapatit Ca₅P₃O₁₂F, ferner den Pyromorphit Pb₅P₃O₁₂Cl, den Mimetesit Pb₅As₃O₁₂Cl und den Vanadinit Pb₅V₃O₁₂Cl umfasst. Alle sind pyramidal-hemiëdrisch [41].

Im tesseralen Systeme ist die Spinellreihe ein sehr bekanntes Beispiel. Die zugehörigen Minerale zeigen als hauptsächliche Form das Oktaëder und das häufige Auftreten der Zwillingbildung nach der Oktaëderfläche (pag. 89). Spinell MgAl₂O₄, Hercynit FeAl₂O₄, Automolit ZnAl₂O₄, Chromit FeCr₂O₄, Magnetit FeFe₂O₄ u. a.

173. Die chemische Analogie der isomorphen Substanzen ist in vielen Fällen eine leicht verständliche, wie in den vorigen Beispielen, da in den zum Vergleiche kommenden Formeln eine gleiche Anzahl gleichwerthiger (äquivalenter) und im chemischen Verhalten ähnlicher Atome angeführt erscheinen. In anderen Fällen, welche früher unverständlich waren und erst seit Anwendung der jetzt üblichen Atomgewichte aufgeklärt wurden, besteht die Analogie blos in der atomistischen Gleichartigkeit, indem die Formeln der isomorphen Substanzen zwar eine gleiche

Anzahl der gleichartigen Atome angeben, ohne dass aber die letzteren äquivalent wären. Ein bekanntes Beispiel geben der Kalkspath CaCO_3 und der Natriumsalpeter NaNO_3 , welche vollkommen isomorph sind, indem beide in der Form nahezu, in der Spaltbarkeit, in ihren übrigen Cohäsionsverhältnissen und im optischen Verhalten vollkommen übereinstimmen. Die Formeln zeigen atomistische Gleichartigkeit, die Metalle Ca und Na sind aber ungleichwerthig, indem ersteres als zwei-, letzteres als einwerthig betrachtet wird, ebenso erscheinen die Atome der Säurebildner C und N ungleichwerthig, indem ersteres als vier-, letzteres als fünfwerthig anzunehmen ist. Ein anderer hiehergehöriger Fall tritt bei den triklinen Feldspathen ein, von welchen der Albit $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ und der Anorthit $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ isomorph sind. Der Vergleich der Formeln



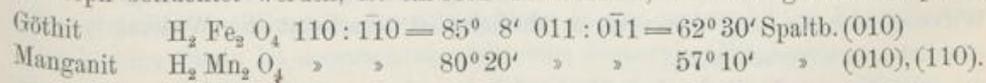
ergibt wiederum atomistische Gleichartigkeit, obgleich Na und Ca nicht äquivalent, ebenso Si und Al nicht äquivalent sind.

Soviel bis jetzt bekannt ist, gibt es nur einen einzigen Fall, in welchem die Analogie der Zusammensetzung nicht zugleich als atomistische Gleichartigkeit erscheint. Derselbe tritt bei der Isomorphie der Kalium- mit den Ammoniumverbindungen ein. Schwefelsaure Kali-Magnesia $\text{K}_2 \text{Mg} \cdot 2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ und das entsprechende Ammoniumsalz $2 \text{NH}_4 \cdot \text{Mg} \cdot 2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ sind isomorph. Hier und in allen zugehörigen isomorphen Paaren erscheinen das Atom K und die Gruppe Ammonium NH_4 , welche sowohl äquivalent als auch im chemischen Verhalten ähnlich sind, gleichartig, obwohl dieselben atomistisch verschieden sind.

Hier besteht also die chemische Analogie der isomorphen Verbindungen zum Theile in der Aequivalenz, in den zuvor angedeuteten Fällen besteht sie zum Theil in der atomistischen Gleichartigkeit, in den meisten Fällen aber vereinigen sich Aequivalenz und atomistische Gleichartigkeit.

Was die Aehnlichkeit der Form betrifft, so wurde schon früher, beim Kalkspath und Dolomit, eine Isomorphie hemiëdrischer und tetartoëdrischer Formen anerkannt. Ein anderer Fall ist die Isomorphie von Ilmenit FeTiO_3 und Eisenglanz FeFeO_3 , wovon der erstere die trapezoëdrische Tetartoëdrie [42] zeigt, während der zweite rhomboëdrisch krystallisirt. Die Polkanten der Rhomboëder sind $94^\circ 29'$ und $94^\circ 0'$.

Der Winkelunterschied einiger Minerale, welche von manchen Forschern als isomorph betrachtet werden, ist ein recht bedeutender, wie im folgenden Beispiele:



Solche in den Dimensionen stärker unterschiedene Minerale von analoger Zusammensetzung werden bisweilen als homöomorph bezeichnet.

174. Bei der Vergleichung isomorpher Verbindungen erscheinen jene Elemente, durch welche sich dieselben unterscheiden, als diejenigen, welche die Isomorphie bedingen. Sie werden sodann als isomorphe Elemente bezeichnet. So erscheinen bei der Vergleichung der beiden isomorphen Minerale Magnesit

MgCO₃ und Siderit FeCO₃ die beiden Atome Mg und Fe als die isomorphen Elemente. Die Atome sind also nicht für sich gedacht isomorph zu nennen, sondern immer nur in bestimmten Verbindungen, was oft übersehen wird.

In vielen Verbindungen erscheinen isomorph:

Die einwerthigen: Cl, Br, J, auch F.

› › Li, Na, K, namentlich in höher zusammengesetzten Verbindungen. In einfachen NH₄ und K.

› zweiwerthigen: S, Se, zuweilen auch Te.

› › Be, Mg, Zn, Fe, Mn, Co, Ni.

› › Ca, Sr, Ba, Pb.

› dreiwerthigen: Al, Fe, Mn, Cr.

› fünfwerthigen: P, As, Sb, auch Bi.

Einwerthige mit zweiwerthigen: Ag mit Cu, Na mit Ca.

Dreiwerthige mit vierwerthigen: Al mit Si in mehreren Silicaten.

175. Durch Vergleichung von Reihen analog zusammengesetzter Verbindungen bezüglich der Krystallform ihrer Glieder lässt sich die Wirkung, welche durch den Eintritt der einzelnen wechselnden Stoffe auf die Krystallform ausgeübt wird (Morphotropie nach Groth) einigermassen erkennen.

Als Beispiel dienen hier drei Reihen, in denen zur Charakterisirung der Form die Axenverhältnisse a : b : c oder a : c angeführt sind.

	Rhombisch		rhombisch		tetragonal
Ca CO ₃	0·6224 : 1 : 0·7206	Ca SO ₄	0·89325 : 1 : 1·0008	Ca MO ₄	1 : 1·5445
Sr CO ₃	0·6090 : 0·7239	Sr SO ₄	0·77895 : 1·2801	Sr MO ₄ *)	1·5738
Pb CO ₃	0·6100 : 0·7230	Pb SO ₄	0·78516 : 1·2894	Pb MO ₄	1·5771
Ba CO ₃	0·6032 : 0·7302	Ba SO ₄	0·81520 : 1·3136	Ba MO ₄ *)	1·6322

Es zeigt sich durchwegs, dass durch den Eintritt von Sr und von Pb fast der gleiche Effect entsteht; die Grundformen der Strontium- und der Bleiverbindungen sind sehr ähnliche. Der Eintritt von Ba bewirkt im Vergleiche damit eine Verlängerung der aufrechten, der c-Axe. Umgekehrt verursacht der Eintritt von Ca eine Verkürzung der aufrechten Axe und eine starke Veränderung im Verhältnis der beiden anderen Axen in den beiden rhombischen Reihen und in einem Falle, bei Ca SO₄ hört die Isomorphie mit den folgenden Verbindungen derselben Reihe ganz auf. Der Anhydrit Ca SO₄ ist mit den folgenden Sulfaten nicht isomorph. Während also die morphotropische Wirkung von Sr und Pb fast gleich, die Wirkung von Ba eine der vorigen ähnliche ist, erscheint die Wirkung von Ca ziemlich stark verschieden.

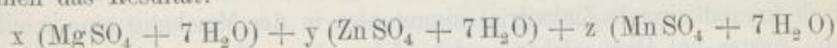
Die isomorphe Reihe der rhomboëdrischen Carbonate (pag. 262) ist ferner ein Beispiel dafür, dass der Eintritt von Mg, Fe, Zn, Mn auf die Form eine nur wenig verschiedene Wirkung übt, während der Eintritt von Ca eine grössere Winkeländerung mit sich bringt. Der Calcit ist mit den folgenden Carbonaten nicht vollkommen isomorph, so beträgt der Unterschied in den Rhomboëderwinkeln für

*) Diese beiden Verbindungen sind künstlich dargestellte und als Minerale noch nicht beobachtet.

Calcit und Magnesit $2^{\circ} 15'$. Auch in anderen Fällen zeigt sich ein verschiedenes Verhalten der Ca- und Mg-Verbindungen. Der Diopsid $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$ (monoklin) und der Enstatit $\text{Mg Mg Si}_2 \text{O}_6$ (rhombisch) besitzen zwar grosse Aehnlichkeit in den Winkeln, doch ist die Symmetrie verschieden.

Lit. üb. Isomorphie. Mitscherlich, Abhandl. d. Berliner Akad., Dec. 1819, pag. 427. Berzelius, Annales de chimie et phys. 1820, Bd. 19, pag. 350. G. Rose, Zeitsch. d. deut. geol. Ges., Bd. 16, pag. 21, und Bd. 20, pag. 621. Kopp, Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 36, pag. 1, und Pogg. Ann., Bd. 52, pag. 262. Schröder, ebendas., Bd. 106 u. 107. Autor, Sitzber. d. Wiener Ak., Bd. 45, pag. 635, Bd. 50, pag. 566. Groth, Pogg. Ann., Bd. 141, pag. 31. Arzruni, Physikalische Chemie der Krystalle, 1893.

176. Isomorphe Mischung. Isomorphe Verbindungen, welche aus derselben Flüssigkeit krystallisiren, vermögen Mischkrystalle zu bilden, welche die einzelnen Verbindungen je nach den Umständen der Bildung in wechselnder Menge enthalten. So geben Lösungen der beiden isomorphen Salze: Zinkvitriol $\text{Zn SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ und Bittersalz $\text{Mg SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ Mischkrystalle, welche in der Form den beiden vorigen sehr ähnlich sind und variable Mengen von dem einen und dem anderen enthalten. Ebenso geben Lösungen, in welchen Bittersalz, Zinkvitriol und Mangankvitriol enthalten sind, isomorphe Mischkrystalle, welche nach den Umständen sehr verschiedene Mengen der drei Salze vereinigen, also bei der Analyse im allgemeinen das Resultat:



liefern, worin x, y, z beliebige reelle positive Zahlen sind.

Unter den krystallisirten Mineralen kommen Mischkrystalle sehr häufig vor. Oefter ist die Natur derselben schon durch den Farbenunterschied der an dem Krystall wahrnehmbaren Schichten oder Anwachspyramiden angedeutet [65]. Häufig aber sehen diese Krystalle ganz gleichartig aus, und das Vorhandensein einer Mischung lässt sich erst erkennen, wenn die Zusammensetzung mit derjenigen anderer isomorpher Minerale verglichen wird. Die Krystalle des Olivins erscheinen meistens völlig homogen, ihre Zusammensetzung ist aber wechselnd $x (\text{Mg}_2 \text{SiO}_4) + y (\text{Fe}_2 \text{SiO}_4)$. Sie sind isomorph mit dem Forsterit $\text{Mg}_2 \text{SiO}_4$ und dem Fayalit $\text{Fe}_2 \text{SiO}_4$. Demnach ist nicht zu zweifeln, dass die Olivinkrystalle zu den Mischkrystallen gezählt werden müssen.

Was hier von den Krystallen gesagt wurde, gilt aber selbstverständlich auch für krystallinische Minerale, deren Individuen ja nur unausgebildete Krystalle sind. Der körnige Olivin ist demnach ebenfalls eine isomorphe Mischung.

Wenn zwei Substanzen wegen sehr verschiedener Löslichkeit nicht gleichzeitig aus derselben Auflösung krystallisiren, also keine Mischkrystalle geben können, so wird doch die leichter lösliche eine isomorphe Schichte über der schwer löslichen bilden. Wenn daher, wie Sénarmont zuerst beobachtet hat, ein Krystall oder ein Spaltungsstück von Kalkspath Ca CO_3 in einer Lösung von Natriumsalpeter Na NO_3 sich mit einer isomorphen Schichte dieses Salzes bedeckt [56], so schliesst man, dass diese beiden Substanzen isomorph seien. Dies wird aber durch die

Aehnlichkeit der Form, die Gleichheit der Spaltbarkeit und die Analogie der Zusammensetzung bestätigt.

Ebenso wird aus dem Fortwachsen eines Aragonitkrystalles in einer Lösung von Kaliumsalpeter KNO_3 , welches von G. Rose wahrgenommen wurde, der Schluss gezogen, dass die beiden Körper isomorph seien, und auch dieser Schluss wird durch die übrigen Eigenschaften beider Körper bekräftigt.

Verbindungen, welche in Bezug auf Hemiëdrie verschieden sind, liefern dennoch bisweilen Mischkrystalle.

Man kennt viele Mischungen des rhomboëdrischen Kalkspathes und des rhomboëdrisch-tetartoëdrischen Dolomits, ebenso Mischungen des rhomboëdrischen Eisenglanzes und des trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Ilmenits. Da nun die Fähigkeit, isomorphe Mischungen zu liefern, die am meisten charakteristische Eigenschaft der isomorphen Verbindungen bildet, so werden Calcit und Dolomit u. s. w. trotz des krystallographischen Unterschiedes als isomorph erklärt.

Bei der Darstellung von Mischkrystallen wurde wiederholt die Erfahrung gemacht, dass eine Substanz durch die Mischung mit einer anderen eine solche Form annahm, in welcher sie im isolirten Zustande nicht bekannt war, so dass durch die Versuche ein Dimorphismus der Substanz offenbar wurde. So beobachtete schon Beudant, dass aus gemischten Lösungen der beiden Salze Zinkvitriol $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und Eisenvitriol $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ monokline Mischkrystalle von der Form des letzteren entstanden, und dass schon 15 Percent von Eisenvitriol genügen, um der Mischung die monokline Form zu geben. Der im isolirten Zustande rhombisch krystallisirende Zinkvitriol nimmt also in der Mischung eine monokline Form an. Später hat Rammelsberg solche Versuche auch an anderen Salzen ausgeführt.

Lit. Sénarmont, Comptes rend., Bd. 38, pag. 105, und Pogg. Ann., Bd. 86, pag. 162. G. Rose, Berichte der deutschen chem. Ges. 1871, pag. 104. Autor. mineralogisch-petrogr. Mitth., Bd. 4, pag. 99. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 3, 5 und 6.

177. In welcher Weise die Winkel des Mischkrystalles mit dem Gewichtsverhältnisse der enthaltenen Verbindungen im Zusammenhange stehen, lässt sich nach den bisherigen Beobachtungen noch nicht genauer angeben. Früher war die Ansicht allgemein, dass die Winkeldimensionen des Mischkrystalles zwischen denen der Componenten liegen, welche Ansicht durch die Winkel der rhomboëdrischen Carbonate und der Plagioklase bestätigt schien. Später zeigten aber Groth's Beobachtungen an den Mischungen von übermangansaurem Kali KMnO_4 und von überchlorsaurem Kali KClO_4 , dass die Winkel der Mischkrystalle zum Theile ausserhalb der Grenzen liegen, welche durch die an den einfachen Salzen beobachteten Werthe gebildet werden.

Die Messungen, welche Neminar und Arzruni am Barytocölestin anstellten, der eine Mischung von Baryumsulfat und Strontiumsulfat ist, gaben ein ähnliches Resultat.

Lit. Groth., Pogg. Ann., Bd. 133, pag. 193. Neminar, Tschermak's Min. Mitth. 1876, pag. 59. Arzruni, Zeitschr. d. deutschen geol. Ges., Bd. 24, pag. 484.

178. Die optischen Eigenschaften der Mischkrystalle zeigen häufig den Zusammenhang mit den optischen Eigenschaften der enthaltenen Verbindungen deutlich an.

In den optisch-einaxigen Mineralen sind die mit einander gemischten Verbindungen meistens optisch gleichartig, doch kommen auch Mischungen von optisch positiven und von optisch negativen Substanzen vor (pag. 191).

In den rhombischen Mineralen bieten die einzelnen Verbindungen häufig gleiche Orientirung, also bloß Verschiedenheit im Axenwinkel dar. Die Mischung zeigt ein Variiren des Axenwinkels, je nach dem Verhältnis der Mischung. An den Mineralen der Bronzitreihe, welche Mischungen von $MgSiO_3$ und $FeSiO_3$ sind, konnte der Autor nachweisen, dass mit der Zunahme der zweiten Verbindung, also mit Zunahme des Eisens, auch der positive Axenwinkel zunimmt. Bisweilen tritt aber auch der Fall ein, dass in den sich mischenden Verbindungen die Axenebene eine verschiedene Lage hat (pag. 186).

In den monoklinen Mischkrystallen haben die darin vorhandenen Substanzen bloß eine Elasticitätsaxe in gleicher Lage, zwei Elasticitätsaxen aber verschieden gelagert, wengleich innerhalb der Symmetrieebene. Ein Beispiel einfacher Art geben die Mischungen der beiden Silicate $CaMgSi_2O_6$ und $CaFeSi_2O_6$ (Diopsidreihe). Beide Verbindungen haben die Ebene ihrer optischen Axen parallel der Symmetrieebene wie der Gyps, pag. 202. In der ersten Verbindung ist aber der Winkel $ca = 51^\circ 6'$, in der zweiten $ca = 44^\circ 4'$. In den Mischkrystallen ist nun, wie der Autor zeigte, dieser Winkel kleiner als $51^\circ 6'$ und nähert sich umsomehr dem Werthe von 44° , je mehr von der zweiten Substanz darin vorhanden ist. Zugleich wird auch der positive Axenwinkel grösser, wie dies schon bei der Bronzitreihe bemerkt wurde.

In triklinen Mischungen sind die enthaltenen Substanzen im allgemeinen optisch gänzlich verschieden, aber auch hier ändern sich Orientirung, Dispersion und Axenwinkel entsprechend dem Verhältnis der Mischung. Dies wurde von Schuster an den Plagioklasen erkannt, welche isomorphe Mischungen von Albit $NaAlSi_3O_8$ und Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$ sind.

In der letzten Zeit wurden von Dufet, Mallard, Fock u. A. Versuche gemacht, die Abhängigkeit der Brechungsquotienten des Mischkrystalls von dem Gewichtsverhältnis und den Brechungsquotienten der einzelnen Substanzen zu ergründen.

Das specifische Gewicht isomorpher Mischungen stimmt mit jenem überein, welches nach der Mischungsformel aus dem Volumgewicht und dem Percentgehalt der Componenten sich berechnet, d. i. es tritt bei der Mischung keine Volumänderung ein.

Lit. Aut., Mineralog. Mitth. 1871, pag. 17. Schuster, ebendas., Neue Folge Bd. 3, pag. 117. Dufet, Bulletin d. l. soc. minéralogique d. F., Bd. 1, pag. 58. Mallard, ebendas., Bd. 3, pag. 3. Ann. de mines, 7. Serie, Bd. 19, pag. 256. Fock, Zeitschr. für Kryst., Bd. 4, pag. 583. Poekels, Jahrb. für Min., Beilageb. 8, pag. 117.

179. Es kommt nicht selten vor, dass von den Verbindungen, welche in isomorpher Mischung auftreten, die eine oder die andere im isolirten Zustande

noch nicht bekannt ist. So z. B. erweisen sich die Minerale der Bronzitreihe als Mischungen $x (\text{MgSiO}_3) + y (\text{FeSiO}_3)$, doch ist nur die erstere Verbindung für sich als Enstatit bekannt, während bisher noch kein Mineral von der Zusammensetzung FeSiO_3 gefunden wurde. Andere Mineralgattungen lassen durch das Schwanken ihrer Zusammensetzung deutlich erkennen, dass sie isomorphe Mischungen sind, jedoch Mischungen solcher Verbindungen, welche sämmtlich für sich noch nicht beobachtet wurden. Hieher gehört der Skapolith, Chabasit u. a. m.

Die Berechnung isomorpher Mischungen, welche zuerst von Beudant versucht wurde, erfolgt in derselben Weise wie jene der chemischen Verbindungen. Die Coëfficienten x, y, z etc. geben aber oft kein einfaches, sondern ein complicirtes Verhältnis. Das Beispiel eines einfachen Falles gibt ein Tiroler Bronzit, welcher nach Regnault's Analyse die Mischung $5 \text{MgSiO}_3 : \text{FeSiO}_3$ hat. Der Ausdruck will sagen, dass in dem Mineral die beiden Verbindungen so gemischt sind, dass im Durchschnitte immer gegen 5 Molekel der ersteren eine Molekel der zweiten Verbindung vorkommt.

So lange unter den chemischen Zeichen bloß Mischungsgewichte verstanden wurden, konnten die Factoren x, y etc. auch Brüche sein, daher das vorgenannte Verhältnis auch in der Form $\frac{5}{6} \text{MgSiO}_3 : \frac{1}{6} \text{FeSiO}_3$ oder zusammengezogen $(\text{Mg} \frac{5}{6}) (\text{Fe} \frac{1}{6}) \text{SiO}_3$ geschrieben wurde, während gegenwärtig, da jene Zeichen Atome bedeuten, Bruchtheile der letzteren zu schreiben keinen Sinn hätte. Der älteren Schreibweise gemäss wurde auch gesagt, das Mischungsgewicht eines Bestandtheiles der Verbindung werde zum Theile durch die äquivalente Menge eines anderen Stoffes ersetzt, und die Stoffe, welche in solcher Weise für einander eintretend gedacht wurden, bezeichnete man dem Vorschlage J. N. Fuchs' gemäss als vicariirende Bestandtheile. Sie sind dieselben, welche früher als isomorphe Elemente aufgeführt wurden. Beim Vergleiche der Zusammensetzung des Enstatits MgSiO_3 mit derjenigen des isomorphen Bronzits aus dem vorigen Beispiele $(\text{Mg} \frac{5}{6}) (\text{Fe} \frac{1}{6}) \text{SiO}_3$ konnte man also früher sagen, dass in diesem Bronzit ein Sechstel der Magnesia durch die äquivalente Menge Eisen ersetzt sei, und dass hier Eisen und Magnesia vicariiren. Die vicariirenden Elemente wurden in der allgemeinen Formel der Mischung neben einander gesetzt und durch Beistriche getrennt. Die allgemeine Formel des Bronzits wurde demnach $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$ geschrieben. Man kann diese Schreibweise auch ferner benützen, wofern man die gegenwärtig angenommene Vorstellung damit verbindet. Der Olivin als isomorphe Mischung von $\text{Mg}_2 \text{SiO}_4$ und $\text{Fe}_2 \text{SiO}_4$ kann demnach durch $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$ bezeichnet werden; der Epidot, welcher eine isomorphe Mischung von $\text{HCa}_2 \text{Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{13}$ und $\text{HCa}_2 \text{Fe}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{13}$ ist, durch $\text{HCa}_2 (\text{Al}, \text{Fe})_3 \text{Si}_3 \text{O}_{13}$ u. s. f.

Anstatt das durchschnittliche Verhältnis der Molekelzahl einer isomorphen Mischung anzugeben, pflegt man häufig die percentische Menge der gemischten Substanzen zu berechnen.

Aus der Analyse des Eisenspathes von Ehrenfriedersdorf, welche Magnus 36·81 Percent Eisenoxydul, 25·31 Manganoxydul und 38·35 Kohlensäure lieferte, würde sich das Verhältnis $17 \text{FeO} : 12 \text{MnO} : 29 \text{CO}_2$ ergeben, also das durchschnittliche Mischungsverhältnis $17 \text{FeCO}_3 : 12 \text{MnCO}_3$. Wenn man jedoch davon ausgeht, dass in 100 Perc. Eisencarbonat 62·07 Eisenoxydul enthalten sind, so berechnet

sich aus $100 : 62.07 = x : 36.81$, dass 59.31 Perc. Eisencarbonat vorhanden seien, ebenso daraus, dass in 100 Perc. Mangancarbonat 61.74 Manganoxydul enthalten sind, aus $100 : 61.74 = y : 25.31$ die Menge des Mangancarbonates zu 41.00 Perc. Genannter Eisenspath ist also eine Mischung von 59 Perc. Eisencarbonat mit 41 Perc. Mangancarbonat.

Lit. Beudant, Annales de mines 1817, Bd. 2, pag. 8. J. N. Fuchs, Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. 15, pag. 377.

180. Das Stattfinden der Isomorphie und die Bildung isomorpher Mischungen lässt sich durch die Moleculartheorie anschaulich machen. Die chemisch-analogen Molekel der isomorphen Krystalle sind als kleine Planetensysteme zu denken, in welchen die Atome eine fast gleiche gegenseitige Stellung besitzen und demzufolge nach aussen gleich oder fast gleich orientirte Anziehungen ausüben. Derlei Molekel geben ähnliche Anordnungen, also Krystalle, deren Winkel und Spaltbarkeit gleich oder wenig verschieden ist. Da es in erster Linie auf die gegenseitige Stellung der Atome ankommt, nicht aber auf deren Qualität, so wird es auch gleichartige Anordnungen geben, in welchen Atome von verschiedener Valenz entsprechende Plätze einnehmen, wie Natriumsalpeter NaNO_3 und Kalkspath CaCO_3 . Es ist auch leicht begreiflich, dass eine Lösung, in der zwar verschiedenartige, aber solche Molekel enthalten sind, welche eine fast gleiche Orientirung ihrer Anziehungen besitzen, Mischkrystalle liefern kann. In diesen Krystallen werden die verschiedenartigen Molekel in paralleler Stellung angeordnet sein, indem sie bald schichtenweise abwechseln, bald aber in solcher Art gemischt sind, dass die Krystalle gleichartig aussehen. Die Mischung des Krystalls kann von einem Punkte zum andern variiren, die Analyse gibt immer bloß das Durchschnittsverhältnis des untersuchten Stückes. Die isomorphen Mischungen sind überhaupt dadurch erklärt, dass man sie als innige parallele Verwachsungen bezeichnet.

181. Darstellung der Verbindungen. Das Resultat, welches die Analyse eines Minerals ergeben hat, erhält erst seine volle Bestätigung, wenn es gelingt, dieselbe chemische Verbindung in der nämlichen Form, wie selbe in der Natur vorkommt, künstlich darzustellen. Diese Operation ist entweder eine Synthese, eine Herstellung der Verbindung aus den Elementen, oder ein Krystallisiren, ein Erfüllen der Bedingungen, unter welchen eine schon vorhandene Verbindung Krystalle liefert [10].

Da man bloß jene Körper, welche Bestandtheile der Erdrinde und ohne die Absicht des Menschen entstanden sind, als Minerale bezeichnet, so ist es eigentlich nicht ganz consequent, zu sagen, dass wir Minerale künstlich darzustellen vermögen, vielmehr lässt sich eine solche Darstellung besser als eine Nachahmung bezeichnen. Es ist aber allgemein üblich, von künstlichem Bleiglanz, Augit etc. zu sprechen.

Die eleganteste Methode zur Darstellung von Mineralverbindungen ist die gegenseitige Einwirkung von Dämpfen bei höherer Temperatur. Dämpfe von Zinkchlorid geben beim Zusammentreffen mit Schwefelwasserstoff Krystalle von Zinkblende ZnS nach der Gleichung $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{HCl}$. Die entstandene

Salzsäure geht gasförmig fort (Durocher). Dämpfe von Titanchlorid oder Titanfluorid liefern bei der gegenseitigen Zersetzung mit Wasserdämpfen Titandioxyd TiO_2 in der Form des Rutil, unter bestimmten Umständen auch von der Form des Brookits: $TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$ (Hautefeuille).

Auch durch Einwirkung von Dämpfen auf feste Körper bilden sich zuweilen krystallisirte Verbindungen, z. B. Zinksilicat in der Form des Willemits bei der Einwirkung von Kieselfluorid auf Zinkoxyd: $SiF_4 + 4ZnO = Zn_2SiO_4 + 2ZnF_2$, das entstandene Zinkfluorid wird bei der hohen Temperatur verflüchtigt (S. C. Deville).

Eine andere Methode, krystallisirte Verbindungen darzustellen, benützt gleichfalls hohe Temperaturen und lässt die Körper aus einer Schmelze krystallisiren. Unabsichtlich erhält man auf solchem Wege die Krystalle in den Hohlräumen der Schlacken beim Eisenprocess, z. B. Krystalle von der Form und Zusammensetzung des Olivins, des Diopsids, des Humboldtiths. Absichtlich lassen sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile vielerlei Krystalle darstellen, z. B. solche, welche dem Antimonglanz, dem Diopsid entsprechen (Mitscherlich).

Durch Herstellung einer Schmelze von geeigneter procentischer Zusammensetzung und nachherige langdauernde Erhitzung unterhalb des Schmelzpunktes können mikroskopische und auch grössere Krystalle erhalten werden, welche mehreren Feldspathen, ferner dem Leucit, Nephelin, Augit etc. entsprechen (Fouqué und Lévy). Durch Zusammenschmelzen von Verbindungen, welche eine doppelte Zersetzung eingehen, wurde eine Anzahl Minerale nachgeahmt, z. B. Baryt durch Zusammenschmelzen von Chlorbaryum und Kaliumsulfat $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$, das entstandene Chlorkalium wurde durch Wasser entfernt (Manross). Ebenso wurde Gelbbleierz durch Schmelzen von Chlorblei mit der entsprechenden Menge von molybdänsaurem Natron und Auflösung des gebildeten Chlornatriums nachgeahmt: $PbCl_2 + Na_2MoO_4 = PbMoO_4 + 2NaCl$.

Eine allgemeiner anwendbare Methode wurde von Ebelmen angebahnt. Bei dieser fungirt ein Theil der Schmelze blos als Lösungsmittel. Durch Schmelzen der Stoffe, welche dem Olivin, dem Perowskit entsprechen, mit Borsäure entstand in der Hitze des Porzellanofens eine Flüssigkeit, die nach allmählichem Verdampfen der Borsäure Krystalle hinterliess, welche die Eigenschaften des Olivins, resp. des Perowskits besaßen. Viele andere Krystalle wurden durch ähnliche Versuche dargestellt. Für die Lehre vom Isomorphismus war besonders die Nachahmung der Glieder der Spinellreihe (pag. 262) von Wichtigkeit. Forchhammer benutzte eine Schmelze von Chlornatrium, in welche die Bestandtheile des Apatits eingetragen waren, um die dem letzteren entsprechenden Krystalle darzustellen. Wolframsaures Natron eignet sich ebenfalls als Lösungsmittel bei hohen Temperaturen, Orthoklas, Albit, Quarz, Tridymit lassen sich in einer solchen zweckmässig zusammengesetzten Schmelze, welche längere Zeit erhitzt wird, krystallisirt darstellen (Hautefeuille), Glimmer in einer Schmelze, worin das Lösungsmittel Fluornatrium ist (Dölter, Chrustschoff), Korund in einer alkalischen, mit Thonerde übersättigten Silicatschmelze (Morozewicz).

Durch Ausscheidung aus wässerigen Lösungen bei mässigen Temperaturen wurden viele Verbindungen, welche als Minerale vorkommen und in Wasser

leicht löslich sind, hergestellt. Beispiele sind Soda, Kupfervitriol, Eisenvitriol. Die Kenntnis der Krystallform dieser Minerale beruht auf Messungen an künstlich dargestellten Krystallen, da die natürlichen unvollkommen sind. Es gelang aber auch, durch Modificationen des Verfahrens schwer lösliche Minerale nachzuahmen, indem eine doppelte Zersetzung eingeleitet, aber durch allmälige Diffusion verlangsamt wurde (Macé, Drevermann). Eisenvitriol und salpetersaures Baryum gaben schöne Barytkrystalle $\text{FeSO}_4 + \text{Ba N}_2\text{O}_6 = \text{BaSO}_4 + \text{Fe N}_2\text{O}_6$, chromsaures Kali und salpetersaures Blei lieferten Krystalle von Rothbleierz $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Pb N}_2\text{O}_6 = \text{PbCrO}_4 + 2 \text{KNO}_3$.

Bei derlei Versuchen wurde aber zuweilen ein starker Druck, oft auch zugleich eine höhere Temperatur angewandt. Die auf einander wirkenden Stoffe waren mit Wasser in Glasröhren eingeschlossen, welche auf 100° bis 250° erhitzt wurden, wobei sich im Innern ein starker Dampfdruck entwickelte. Eine Lösung von Eisenvitriol gibt, mit kohlensaurem Natron eingeschlossen, in solcher Weise künstlichen Eisenspath $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{FeCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Kupferkies FeCuS_2 lässt sich durch Einwirkung von Chlorkupfer und Chloreisen in einer Lösung von Schwefelkalium darstellen (Sénarmont). Bei noch höheren Temperaturen und dem gleichzeitig entstehenden hohen Drucke wirkt das Wasser zersetzend auf das Glas, und es bilden sich aus demselben Quarz, Wollastonit (Daubrée), aus Na_2SiO_3 und den entsprechenden Mengen von Al_2O_3 und SiO_2 wird Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ gebildet, bei Anwendung von K_2SiO_3 aber Orthoklas KAlSi_3O_8 (Friedel und Sarasin). Lösungen von Kieselsäure in Wasser, welche längere Zeit in geschlossenen Gefäßen bis ungefähr 550° erwärmt werden, geben Quarz, nach Hinzufügen von Thonerdehydrat und Kali liefern dieselben Orthoklas, nach Zufügen von Thonerde-, Eisen- und Magnesiahydrat aber Hornblende (Chrustschoff). Eine Lösung von Natriumcarbonat mit Thonerdehydrat versetzt, gibt unter gleichen Umständen Korund und Diaspor (Friedel).

Literatur: C. W. C. Fuchs, Die künstlich dargestellten Mineralien. Preisschrift: Harlem 1872. Fouqué und Lévy, Synthèse des minéraux et des roches, Paris 1882. Bourgeois, Reproduction artificielle des minéraux, Paris 1884. Chrustschoff, Jahrb. f. Min. 1891, Bd. II, pag. 86. Tschermak, Min. u. petr. Mitth., Bd. IX, pag. 55. Dölter, Allgem. chemische Mineralogie, pag. 105. Meunier St., Les méthodes de synthèse en Minéralogie, Paris 1891.

IV. Lagerungslehre (Topik der Minerale).

182. Das Auftreten der Minerale. Zur Kenntnis jedes Mineralen gehört auch das Wissen von der Art seines Auftretens in der Natur, daher fragen wir, sobald uns die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Mineralen bekannt sind, auch nach der Oertlichkeit, in welcher, nach den Mengenverhältnissen, in welchen dasselbe vorkommt, und nach der Verbindung, in welcher es mit anderen Mineralen steht.

Was daher zunächst in Betracht kommt, sind die räumlichen, die topischen Verhältnisse der Minerale, die Art und Menge, in welcher dieselben mit einander auftreten, die Formen, welche durch einzelne Minerale und Mineralgesellschaften