

Von den chemischen Eigenschaften der Mineralien.

A. Von den chemischen Eigenschaften auf trockenem Wege.

§. 1. Die chemischen Eigenschaften auf trockenem Wege werden durch die Veränderungen erkannt, welche die Mineralien durch Erhitzen und Zusammenschmelzen mit gewissen Zuschlägen zeigen. Zu diesen Untersuchungen dient das Löthrohr. Das Brennmaterial ist eine Wachs- oder Stearinkerze oder eine Dellampe. Beim Blasen, welches mit den Wangenmuskeln geschieht, hat man an der Flamme zwei verschiedene Theile zu beachten.

Es bilden sich nämlich zwei Flammenkegel, wovon der innere blau, der äußere gelblich ist. Die Spitze des blauen Kegels ist die Reductionsflamme, denn sie entzieht einer desoxydirbaren Substanz den Sauerstoff, die Spitze des äußern Kegels (überhaupt der Saum der Flamme) ist Drydationsflamme, in welcher eine oxydable Substanz bei Luftzutritt erhitzt und so oxydirt wird.

Als Träger oder Unterlage für die Probe dient eine Pincette mit Platinspitzen, eine gut gebrannte Holzkohle, manchmal ein Platindrath, eine Glasröhre u. Zum nöthigsten Löthrohr-Apparat gehört ferner: Hammer und Ambos, ein Mikroskop, eine Reibschale von Chalcedon, Magnetnadel, Spritzflasche und von Reagentien: Soda (rein und besonders frei von Schwefelsäure), Borax, Phosphorsalz, Salpeter, saures schwefelsaures Kali, Cyankalium, salpetersaure Kobaltauflösung, Salzsäure und Schwefelsäure, Flußspathpulver, Zinn, Silber (wofür jede blankte Silbermünze brauchbar), Kupferoxyd und Reactionspapiere von Curcuma und Lakmus.

§. 2. Zu den Schmelzversuchen, wobei die Pincette zu gebrauchen, wählt man möglichst feine Splitter und bestimmt den Schmelzgrad vergleichungsweise mit ähnlichen Splittern der folgenden Mineralien:

- | | |
|------------------|--|
| 1. Antimonglanz. | } In dickern oder dünnern Splittern ohne Blasen, schon am Saume einer Wachssflamme schmelzend. |
| 2. Natrolith. | |
| 3. Almandin. | Nicht mehr am Kerzenlicht, leicht auch in stumpfen Stücken vor dem Löthrohre schmelzbar. |

4. Amphibol (sog. Strahlstein aus dem Ziemlich schwer und nur in dünnen Splittern vor Zillerthale).
5. Orthoklas (Adular vom St. Gotthard). dem Löthrohre schmelzbar.
6. Bronzit (von Kupferberg, Ultenthal). Nur in den feinsten Spitzen vor dem Löthrohre etwas abzurunden.

Beim Schmelzen oder überhaupt beim Erhitzen zeigen die Mineralien verschiedene Erscheinungen, welche wohl zu beachten sind, Anschwellen, Bersten, Aufblähen, Schäumen und Sprudeln, Verpuffen (auf Kohle), Krystallisiren ic.

Manche metallische Verbindungen werden auf Kohle reducirt, z. B. Dryde und viele Dryd-, auch andere Verbindungen von Blei, Kupfer, Zinn, Silber ic. Das erhaltene Metallkorn nennt man Regulus und hat auf dem Ambos mit dem Hammer zu untersuchen, ob es geschmeidig oder spröde ic. Das Schmelzprodukt ist auch näher, seinem Aussehen nach, zu bestimmen, es ist glasartig, porcellanartig, schlackig, porös ic.

Viele Mineralien scheiden beim Erhitzen flüchtige Substanzen aus und daran werden mancherlei Mischungstheile erkannt.

Schwefelverbindungen entwickeln, im Drydationsfeuer auf Kohle oder an dem Ende einer offenen Glasröhre erhitzt, den Geruch der schweflichten Säure.

Selenverbindungen geben so behandelt den Geruch von verfaultem Rettig.

Tellurverbindungen geben, an dem Ende einer offenen Glasröhre erhitzt, ein Sublimat, welches theilweise zu kleinen farblosen Tropfen schmilzt, wenn man das Rohr an der Stelle des Beschlages (von außen) erhitzt.

Arsenikverbindungen entwickeln, auf der Kohle erhitzt, knoblauchartigen Geruch.

Hydrate geben, in einer Glasröhre oder im Glaskolben erhitzt, Wasser an den kältern Theilen des Rohres, manche Quecksilberverbindungen ebenso metallisches Quecksilber.

Auf Kohle erhitzt, werden durch den Beschlag, welchen ihre Dryde um die Probe geben, erkannt:

Antimonverbindungen. Der Beschlag ist weiß und leicht flüchtig und färbt die Löthrohrflamme nicht merklich, während der ähnliche von Tellurverbindungen die Reductionsflamme schön blau und grün färbt.

Zinkverbindungen. Der Beschlag ist in der Hitze gelblich, nach dem Erkalten weiß und schwer flüchtig.

Wismuthverbindungen. Der Beschlag ist theils weiß, theils orange gelb und färbt die Flamme nicht.

Bleiverbindungen. Der Beschlag ist grünlisch gelb.

Auch die Färbung, welche manche Mineralien der Löthrohrflamme ertheilen, ist bemerkenswerth.

So ertheilen Strontianit und Lithionit eine schöne rothe Färbung, Chlorkupfer eine blaue, Boracit eine grüne, Baryt eine gelblich grüne u. s. w.

Charakteristisch ist ferner die alkalische Reaction mancher Mineralien nach dem Glühen oder Schmelzen und die magnetische Reaction nach dieser Behandlung. Zur Ausmittelung der alkalischen Reaction wird die geglühte oder geschmolzene Probe auf Curcuppapier gelegt und mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, es bilden sich dann bräunliche oder röthlichbraune Flecken auf dem Papier, wenn alkalische Reaction stattfindet. Diese Reaction zeigen alle Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor und Fluor und Wasser. Auf die Magnetnadel wirken nach anhaltendem Glühen oder Schmelzen im Reductionsfeuer fast alle Eisen- und Nickelerze.

§. 3. Die Wichtigkeit der Löthrohrversuche steigert sich noch durch die Anwendung gewisser Fluxmittel und Zuschläge, mit welchen man die Probe schmilzt oder erhitzt. Dabei kommt in Betracht:

1. Das Verhalten zum Borax und Phosphorsalz*).

Die meisten Mineralien sind in diesen Flüssigkeiten beim Schmelzen, welches in dem Dohr eines Platindrahts geschieht, auflöslich, nur die Kieselerde und viele kiesel-saure Verbindungen sind im Phosphorsalz nicht oder nur wenig auflöslich und können daran erkannt werden. Charakteristische Färbungen ertheilten den Gläsern dieser Flüssigkeiten die nachstehenden Metallverbindungen:

Die Manganerze färben das Glas von Borax und Phosphorsalz im Drydationsfeuer violettroth und diese Farbe kann, wenn nur wenig von der Probe eingeschmolzen wurde, im Reductionsfeuer ganz fortgeblasen werden.

Alle kobalthaltigen Mineralien färben diese Flüssigkeiten schön saphirblau, alle chromhaltigen smaragdgrün, alle Eisenerze und überhaupt eisenhaltige Mineralien ertheilen ihnen im Reductionsfeuer eine bouteillengrüne Farbe, die sich beim Erkalten des

*) Borax ist zweifach borsaures Natrum, Phosphorsalz — phosphorsaures Ammoniak — Natrum.

Glas es bleicht oder auch ganz verschwindet. Viele Kupferverbindungen geben mit Borax im Drydationsfeuer ein blaues oder grünes Glas, welches im Reductionsfeuer braun und trübe wird; die meisten Uranverbindungen geben mit Phosphorsalz im Drydationsfeuer ein dunkelgelbes, im Reductionsfeuer schön grünes Glas, dessen Farbe sich beim Abkühlen erhöht.

Die Vanadin-Verbindungen geben mit Borax im Reductionsfeuer ein smaragdgrünes Glas, wie die Chrom-Verbindungen, es färbt sich aber im Drydationsfeuer gelb und bleicht sich. Mit Salpeter im Platinlöffel geschmolzen, ist der Fluß bei Chrom-Verbindungen schwefelgelb und ertheilt, in Wasser gebracht, diesem eine gelbe Farbe; salpetersaures Silberoxyd bringt darin ein rothes Präcipitat hervor. Vanadin-Verbindungen ertheilen dem Wasser keine Farbe und Silberauflösung giebt ein blaßgelbliches Präcipitat. Die Farben der Niederschläge werden deutlicher, wenn nach der Fällung etwas Schwefelsäure zugesetzt wird.

Von mehreren Verbindungen kann mit Borax bei gutem Feuer ein klares Glas, auch bei großem Zusatz der Probe erhalten werden, welches aber dann, mit einer flackernden Flamme angeblasen, trüb und emailartig wird. Man nennt dieses Blasen Flattern, das Glas kann unklar geflattert werden.

2. Das Verhalten zur Soda*).

Man behandelt feine Splitter oder das Pulver der Probe mit der Soda gewöhnlich auf Kohle und nimmt von beiden ungefähr gleiche Volumtheile.

Die Kieselerde und mehrere Silicate schmelzen damit unter Brausen zu einem auch nach dem Erkalten klar bleibenden Glase zusammen.

Schwefel- und schwefelsäurehaltige Mineralien geben, auf Kohle damit geschmolzen, eine Masse (Hepar), welche, auf Silber gelegt und mit Wasser befeuchtet, auf diesem (von sich entwickelndem Schwefelwasserstoff) bräunliche oder schwärzliche Flecken hervorbringt. Wird die Masse mit etwas Wasser übergossen und dann ein Tropfen Nitroprussidnatrium zugesetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne violettrothe Farbe an**).

*) Man gebraucht gewöhnlich das zweifach Kohlen-saure Natrium.

**) Um natürliche Schwefelverbindungen, die nur sehr wenig Schwefel enthalten, z. B. Hauyn, von schwefelsauren Verbindungen zu unterscheiden, schmilzt man ihr Pulver im Platinlöffel mit Kalihydrat, stellt dann den Löffel in ein kleines Glas mit Wasser, säuert die-

Aus sehr vielen Verbindungen können durch Schmelzen mit Soda auf Kohle regulinisch dargestellt werden: Wismuth, Zinn, Blei, Silber, Gold, Kupfer, Nickel u. a. Die Soda kann auch hier durch Cyankalium ersetzt oder damit gemengt angewendet werden, da dieses noch kräftiger reducirend wirkt. Zinnstein (Zinnoryd) wird damit sehr leicht reducirt.

Die Quecksilber-Verbindungen geben, mit Soda gemengt und im Glaskolben oder einer Glasröhre erhitzt, metallisches Quecksilber, welches sich in kleinen Kügelchen sublimirt, die beim Auswischen des Rohres mit einer Feder leicht erkannt werden.

3. Das Verhalten zur Kobaltauflösung.

Die Probe wird mit der Kobaltauflösung befeuchtet und in der Pincette als Splitter oder auch auf der Kohle als Pulver scharf geglüht. Die Reactionen sind nur bei unsmelzbaren Mineralien sicher.

Die Thonerde und mehrere Verbindungen derselben nehmen dabei eine schöne blaue Farbe an, das Zinkoryd und viele Zinkverbindungen eine grüne (auch der Zinkbeschlag auf der Kohle wird damit grün), die Talkerde und mehrere ihrer Verbindungen eine blässhleischrothe. Die Proben, welche diese Reactionen zeigen sollen, müssen für sich geglüht weiß oder nur wenig gefärbt sein. Die Kieselerde wird auch mit Kobaltauflösung bläulich, doch wenig und lichter als die Thonerde.

4. Das Verhalten zu Reagentien, welche eine Färbung der Flamme hervorbringen.

Alle Kupferhaltigen Mineralien färben, nach vorhergegangenem Schmelzen mit Salzsäure befeuchtet, die Löthrohrflamme schön blau.

Strontianverbindungen, nach starkem Glühen oder Schmelzen mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet, färben die Flamme eines Kerzenlichtes (ohne Löthrohrblasen) roth, wenn sie an den Saum des blauen Theiles gehalten werden.

Phosphorsaure und borsaure Verbindungen färben, mit Schwefelsäure befeuchtet, die Löthrohrflamme blaß bläulichgrün oder rein grün.

ses mit etwas Salzsäure an und stellt dazu eine blanke Silberspatel. Wenn Schwefel vorhanden, läuft das Silber nach einiger Zeit gelblich an; bei einem bloßen Gehalt an Schwefelsäure läuft es nicht an.

Lithionhaltige Mineralien, mit saurem, schwefelsaurem Kali geschmolzen, färben die Flamme roth, und kieselborsaurer Verbindungen, damit gemengt und mit Zusatz von Flußspath, färben sie vorübergehend grün. Dazu kann der Platindraht angewendet werden und die Proben in Pulverform.

Der Gebrauch des Löthrohrs, des für den Mineralogen und Chemiker wichtigsten und unentbehrlichsten Instrumentes, ist vorzüglich durch die Schweden Cronstedt, Gahn und Berzelius zu wissenschaftlichen Untersuchungen eingeführt worden. Ausführliche Arbeiten darüber geben Berzelius: „Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie“, und Plattner: „Die Probirkunst mit dem Löthrohre“.

B. Von den chemischen Eigenschaften auf nassem Wege.

§. 1. Wo die Versuche vor dem Löthrohre nicht ausreichen, die Mischungstheile eines Minerals auszumitteln, da giebt ihr Verhalten auf nassem Wege die ergänzenden Kennzeichen. Für die dabei anzustellenden Versuche ist die Probe meistens zu einem feinen Pulver zu zerreiben und bei den Auflösungen die Wärme anzuwenden. Wo mit den geeigneten Auflösungsmitteln kein Angriff stattfindet, muß die Probe aufgeschlossen, d. h. mit dem 3—4fachen Gewichte von kohlensaurem Kali oder Natrum oder mit Kalihydrat oder mit dem 5—6fachen Gewichte von kohlensauerem Baryt geglüht oder geschmolzen und dadurch eine in Säuren auflösbare Verbindung künstlich hergestellt werden. Dazu werden Platin- und Silbertiegel angewendet. Die gewöhnlichen Auflösungsmittel sind: Wasser, Salzsäure für die meisten nichtmetallischen und Salpetersäure, zuweilen Salpetersalzsäure für die meisten metallischen Verbindungen, Schwefelsäure, Kalilauge, Ammoniak. Die Gefäße, deren man sich bedient, sind Glaskolben, Porzellanschalen, Platin- und Silbertiegel, Cylindergläser, Filtrirtrichter etc.

Bei Präcipitationen ist darauf zu achten, ein zweites Präcipitationsmittel nicht eher zuzusetzen, bevor man sich überzeugt hat, daß das erste keinen Niederschlag mehr hervorbringt, und die Niederschläge dabei jedes Mal zu filtriren. Die Wahl und Reihenfolge der Präcipitationsmittel lehrt die analytische Chemie und kann hier nur das zur Bestimmung der Mineralien Wichtigste angeführt werden. — (Vergl. auch meine „Grundzüge der Mineralogie“.)

§. 2. Es lassen sich auf dem nassen Wege folgende Mischungstheile erkennen, welche vor dem Löthrohr nicht oder nicht sicher ausgemittelt werden können:

Die Kohlensäure wird in ihren Verbindungen leicht durch das Brausen erkannt, welches entsteht, wenn das Probepulver (in der Kälte oder Wärme) mit verdünnter Salzsäure behandelt wird. Das sich entwickelnde Gas ist geruchlos.

Die Borsäure wird in ihren Verbindungen erkannt, wenn man die Probe (vor oder nach dem Aufschließen) mit Schwefelsäure eindampft und dann Weingeist zusetzt und diesen anzündet. Die Borsäure ertheilt ihm die Eigenschaft, mit grüner Flamme zu brennen.

Zur Ausmittlung von Chlor bereitet man eine salpetersaure Auflösung (mit chemisch reiner Säure) und setzt dann salpetersaure Silberauflösung zu. Chlor wird damit als Chlorsilber weiß gefällt und dieser Niederschlag wird am Licht schnell bläulichgrau.

Fluorverbindungen entwickeln, im Platintiegel mit Schwefelsäure erhitzt, Flußsäure, welche eine Glasplatte, womit man den Tiegel bedeckt, corrodirt. Verbindungen, die für sich von Schwefelsäure nicht zersetzt werden, müssen zuerst mit Kali oder kohlensaurem Natrum aufgeschlossen werden.

Die Kieselerde erkennt man in den Verbindungen, welche in Salzsäure vollkommen auflöslich sind, durch die Gallertbildung, welche beim langsamen Abdampfen der Auflösung entsteht. In andern Verbindungen wird sie bei Behandlung mit starken Säuren pulverförmig ausgeschieden und durch ihre Auflöslichkeit in Kalilauge und vor dem Löthrohr erkannt. Bei Silicaten, welche mit Kali aufgeschlossen werden, findet bei der Behandlung mit Salzsäure jedesmal Gallertbildung statt. Aus der Auflösung in Kali wird die Kieselerde durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Salmiaklösung als Hydrat gefällt.

Zur Erkennung der Wolframsäure in ihren Verbindungen wird die Probe mit conc. Salz- oder Salpetersäure zersetzt und dabei die Wolframsäure als ein citron- oder grünlichgelber, beim Reiben mit einer Messingklänge grün und blau sich färbender Rückstand erhalten.

Zur Erkennung der Molybdänsäure bereitet man eine salzsaure Auflösung der Probe. Diese nimmt beim Umrühren mit einem Zinnblech sogleich eine schöne blaue Farbe an.

Zur Erkennung der Titansäure und ihrer Verbindungen bereitet man (öfters ist dazu Aufschließen mit Kalihydrat nothwendig) eine salzsaure Auflösung, filtrirt nöthigenfalls und legt dann ein

Blech von Stanniol hinein und kocht sie damit. Durch die erfolgende Reduction der Titansäure zu Titansesquioxyd (von Fuchs entdeckt), oder zum entsprechenden Chlorid, nimmt die Flüssigkeit bald eine schöne violettrothe Farbe an. Mit Wasser verdünnt, wird die Flüssigkeit rosenroth.

Tellurverbindungen ertheilen concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erhitzen eine schöne Purpurfarbe, Magnagit eine hyazinthrothe Farbe. Man nimmt am besten soviel Schwefelsäure, daß das Pulver in einem kleinen Glascolben 1" hoch bedeckt ist. Die rothe Flüssigkeit wird von Wasser, unter Abscheidung eines schwärzlichgrauen Präc. von Tellur, entfärbt.

Auch für die Nachweisung der folgenden Metalle in gewissen Verbindungen sind die Versuche auf nassem Wege die geeignetsten.

Silberhaltige Mineralien, in Salpetersäure aufgelöst, fällen mit Salzsäure Chlor Silber, welches, anfangs weiß, am Licht schnell bläulichgrau sich färbt.

Bleihaltige Mineralien geben in der nicht zu sauren salpetersauren Auflösung mit Schwefelsäure ein Präcipitat von schwefelsaurem Bleioxyd, welches vor dem Löthrohr leicht zu reduciren.

Wismuthhaltige Mineralien geben in der conc. salpetersauren Auflösung mit Wasser ein weißes, vor dem Löthrohr leicht reducirbares Präcipitat.

Nickelhaltige Mineralien geben in der salpetersauren Auflösung, nach Zusatz von etwas Chlorkalkauflösung, mit Ammoniak in Ueberschuß eine saphirblaue Flüssigkeit, in welcher Kalilauge ein grünliches, vor dem Löthrohr zu Nickel reducirbares Präcipitat hervorbringt.

Gold und Platin sind nur in Salpetersalzsäure auflösbar, Gold wird durch Eisenvitriol braun gefärbt, der Niederschlag nimmt beim Reiben die Goldfarbe an. Platin wird durch Kalisalze gelb gefärbt. — Bei nichtmetallischen Mineralien werden von den öfter vorkommenden Mischungstheilen aus der salzsauren Auflösung durch Ammoniak Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde und Eisenoxyd gefärbt, weiter im Filtrat durch klee saures Ammoniak Kalkerde und im Filtrat dieses Niederschlages durch phosphorsaures Natrium und Ammoniak die Bittererde, wenn deren vorhanden ist. Diese 3 Präcipitationsmittel werden unmittelbar nach einander der Auflösung zugesetzt und wenn dadurch nur Spuren von Niederschlägen entstehen, so ist es als ein Zeichen zu nehmen, daß die Probe von Säuren nicht zersetzt wird; geben sie aber dabei einen starken Niederschlag, so wird die Probe meistens vollkommen zersetzt, wenn sie hinlänglich fein gerieben ist u.

Wie man auf eine sehr einfache Weise mittelst des Löthrohrs und einiger Versuche auf nassem Wege die Mineralien systematisch bestimmen kann, zeigen meine „Tafeln zur Bestimmung der Mineralien z. 6. Aufl. München 1858 (Lindauer'sche Buchhandlung).

C. Von der chemischen Constitution.

Die chemische Constitution eines Minerals und die Gesetze seiner Mischung werden durch die chemische Analyse und durch die stöchiometrische Berechnung ihrer Resultate erkannt.

Unter Stöchiometrie versteht man die Lehre von den Quantitätsverhältnissen, in welchen sich die Elemente der Körper (dem Gewichte nach) chemisch verbinden. Diese Verhältnisse lassen sich in Zahlen ausdrücken, welche stöchiometrische Zahlen oder Mischungsgewichte heißen, wenn sie sich auf eine Einheit beziehen, als welche das Mischungsgewicht irgend eines Elementes angenommen wird.

Man nimmt gewöhnlich das Mischungsgewicht des Sauerstoffes als Einheit an und für diese Annahme drückt das Maximum, in welchem irgend ein anderes Element mit dem = 1 gesetzten Sauerstoff (dem Gewichte nach) Verbindung eingeht, die stöchiometrische Zahl dieses Elementes aus.

Ist nur eine Oxydationsstufe oder Sauerstoffverbindung eines Elementes bekannt, so gilt vorläufig die Menge des mit dem Sauerstoff verbundenen Elementes als dieses Maximum, wenn nicht besondere Gründe zu einer andern Annahme berechtigen.

Die Kalkerde z. B. besteht, wie solches die Analyse angiebt, in 100 Theilen aus 71,429 Calcium und 28,571 Sauerstoff. Diese Gewichtstheile drücken also offenbar das Verhältniß aus, in welchem sich Calcium und Sauerstoff chemisch verbinden und wir könnten daher sagen, die stöchiometrische Zahl oder das Mischungsgewicht des Calciums sei 71,429, wenn die des Sauerstoffes = 28,571 gesetzt wird und wenn wir annehmen, daß von jedem dieser Elemente nur ein Mischungsgewicht in der Verbindung vorhanden.

Setzen wir aber, wie man darin übereingekommen, die stöchiometrische Zahl des Sauerstoffes = 1, so werden wir das Verhältniß haben $28,571 : 1 = 71,429 : x$ und x wird = 2,50 die stöchiometrische Zahl des Calciums.

Bei mehreren Oxydationsstufen ist es natürlich die niedrigste bekannte, in welcher wir ein Mischungsgewicht Sauerstoff mit

einem Mischungsgewicht des andern Elementes verbunden annehmen, die höhern Stufen enthalten dann 2, 3 oder mehr Mischungsgewichte Sauerstoffe. Wir kennen z. B. 4 Drydationsstufen des Schwefels, deren Zusammensetzung in 100 Gewichtstheilen folgende:

	Schwefel.	Sauerstoff.
Schwefelsäure . . .	40,0	60,0,
Unterschwefelsäure . .	44,5	55,5,
Schweflichte Säure .	50,0	50,0,
Unterschweflichte Säure	66,7	33,3.

Die unterschweflichte Säure oder die niedrigste Drydationsstufe (mit dem wenigsten Sauerstoff), als aus 1 Mischungsgewicht Schwefel und 1 Mischungsgewicht Sauerstoff bestehend, angenommen, wäre wieder die stöchiometrische Zahl des Schwefels = 66,7, wenn die des Sauerstoffs = 33,3 wäre. Setzt man aber, wie oben, die letztere = 1, so ist $33,3 : 1 = 66,7 : 2,00$ und also 2,00 die stöchiometrische Zahl des Schwefels. Wenn man die angegebenen Schwefelmengen der andern Drydationsstufen mit der so bestimmten stöchiometrischen Zahl des Schwefels = 2,00 dividirt, so erfährt man, wie viel Mischungsgewichte Schwefel darin enthalten sind, und erkennt dann das Gesetz der Verbindung mit dem Sauerstoff.

Wir erhalten so

	Mischungsgew. Schwefel		Mischungsgew. Sauerstoff	
für die Schwefelsäure	$\frac{40}{2}$	= 20	:	60 oder 1 : 3,
für die Unterschwefelsäure	$\frac{44,5}{2}$	= 22,25	:	55,5 oder 1 : 2½,
für die schweflichte Säure	$\frac{50}{2}$	= 25	:	50 oder 1 : 2,
für die unterschweflichte Säure	$\frac{66,7}{2}$	= 33,35	:	33,3 oder 1 : 1.

Man ersieht, wie durch diese Bestimmung der Mischungsgewichte nun die Gesetze der Verbindungen sich leicht herausstellen, welche die Angabe der Analyse unmittelbar nicht erkennen läßt.

In ähnlicher Weise sind aus den Dryden die meisten stöchiometrischen Zahlen berechnet worden; zu einigen ist man auch aus

andern Verhältnissen gelangt. Die bekannteren Elemente *) und ihre stöchiometrischen Zahlen oder Mischungsgewichte enthält nachstehende Tafel (I.) mit Angabe der Zeichen für diese Elemente, die stöchiometrische Zahl des Sauerstoffs (O) = 1,0000 gesetzt.

Namen.	Zeichen.	Stöch. Zahl.	Namen.	Zeichen.	Stöch. Zahl.
Aluminium	Al	1,7125	Molybdän	Mo	5,75
Antimon	Sb	8,0625	Natrium	Na	2,875
Arsenik	As	4,6875	Nickel	Ni	3,79
Baryum	Ba	8,5625	Osmium	Os	12,442
Beryllium	Be	0,580	Palladium	Pd	6,65
Blei	Pb	12,95	Phosphor	P	1,9375
Boron	B	1,3625	Platin	Pt	12,325
Brom	Br	4,894	Quecksilber	Hg	12,50
Cadmium	Cd	6,968	Rhodium	R	6,53
Calcium	Ca	2,50	Ruthenium	Ru	6,468
Cerium	Ce	5,908	Schwefel	S	2,00
Chlor	Cl	2,21875	Selen	Se	4,912
Chrom	Cr	3,345	Silber	Ag	6,75
Eisen	Fe	3,50	Silicium	Si	2,6625
Didym	D	6,00	Stickstoff	N	0,875
Fluor	F	1,20	Strontium	Sr	5,48
Gold	Au	12,275	Tellur	Te	8,065
Jod	I	7,94375	Thorium	Th	7,439
Iridium	Ir	12,337	Titan	Ti	3,148
Kalium	Ka	4,90	Uran	U	7,50
Kobalt	Co	3,69	Vanadium	V	8,56
Kohlenstoff	C	0,75	Wasserstoff	H	0,0625
Kupfer	Cu	3,966	Bismuth	Bi	13,30
Lanthan	La	5,88	Wolfram	W	11,50
Lithium	L	0,80	Zink	Zn	4,066
Magnesium	Mg	1,50	Zinn	Sn	7,353
Mangan	Mn	3,45	Zirconium	Zr	4,20

*) Selten und zum Theil noch wenig gekannt sind: Erbium, Terbium, Yttrium, Korium, Tantal und Niobium.

Diese stöchiometrischen Zahlen drücken nicht nur die Gewichtsmengen aus, in welchen sich die Elemente mit dem Sauerstoff verbinden, sondern sie bezeichnen auch genau die Gewichtsverhältnisse, nach welchen sie sich unter einander verbinden, wenn sie Verbindungen eingehen. Dergleichen Verbindungen geschehen immer so, daß sich ein Mischungsgewicht eines Elementes mit 1, 2, 3, n Mischungsgewichten eines andern, seltner, daß sich 2 Mischungsgewichte des einen mit 3 oder 5 des andern verbinden.

So vereinigen sich z. B. (s die vorige Tafel):

12,95 (Gewichtstheile oder 1 Mischungsgewicht) Blei

mit 1 (Gewthl.) Sauerstoff,
 „ 2,00 Schwefel,
 „ 2 × 2,21875 Chlor,
 „ 4,912 Selen;

und wieder 2,00 (Gewichtstheile) Schwefel

mit 4,066 Zink,
 „ 4,6875 Arsenik,
 „ 3,50 Eisen u. s. f.

Uebrigens sind bei weitem nicht alle Verbindungen beobachtet, die möglicher Weise vorkommen könnten; man kennt z. B. nur eine Drydationsstufe des Calciums, Aluminiums ic.

Die stöchiometrische Zahl oder das Mischungsgewicht einer Verbindung erhält man, wenn man die stöchiometrischen Zahlen der verbundenen Elemente addirt und jedes Mischungsgewicht oder stöchiometrische Zahl so oft nimmt, als die Mischung es anzeigt. Das Eisenorydul besteht z. B. aus 1 Mischungsgewicht Eisen und 1 Mischungsgewicht Sauerstoff, seine stöchiometrische Zahl oder sein Mischungsgewicht ist daher $3,50 + 1 = 4,50$; das Eisenoryd besteht aber aus 2 Mg. Eisen und 3 Mg. Sauerstoff, seine Zahl ist daher $2 \times 3,50 = 7,00 + 3 \times 1 = 10,0$; der gelbe Schwefelarsenik besteht aus 2 Mg. Arsenik $= 2 \times 4,6875 = 9,375$ und aus 3 Mg. Schwefel $= 3 \times 2,0 = 6,0$, also ist seine stöchiometrische Zahl $= 15,375$ und so ist es mit noch zusammengesetzteren Verbindungen.

Nachstehende Tafel enthält die stöchiometrischen Zahlen der am häufigsten vorkommenden Dryde und ihren Sauerstoffgehalt nach Procenten.

(Tafel II.)

N a m e n.	Zeichen.	Stöck. Zahl.	Sauerstoff in 100 Gthl.
Arsenikssäure	As	14,375	34,79
Baryterde	Ba	9,5625	10,45
Beryllerde	Be	1,58	62,99
Bleioryd	Pb	13,95	7,17
Borsäure	Bö	4,3625	68,76
Chromoryd	Cr	9,69	30,96
Chromsäure	Cr	6,34	47,28
Eisenorydul	Fe	4,50	22,22
Eisenoryd	Fe	10,00	30,00
Kali	Ka	5,90	16,95
Kalkerde	Ca	3,50	28,57
Kieselerde	Si	5,6625	52,98
Kohlensäure	C	2,75	72,72
Kupferoryd	Cu	4,966	20,14
Lithion	L	1,80	55,55
Manganorydul	Mn	4,45	22,47
Manganoryd	Mn	9,90	30,30
Molybdänsäure	Mo	8,75	34,28
Natrum	Na	3,875	25,78
Nickelorydul	Ni	4,79	20,88
Phosphorsäure	P	8,875	56,33
Salpetersäure	N	6,750	74,07
Schwefelsäure	S	5,00	60,00
Strontianerde	Sr	6,48	15,43
Talkerde (Magnesia)	Mg	2,50	40,00
Zhonerde	Al	6,425	46,69
Titansäure	Ti	5,148	38,85

N a m e n.	Zeichen.	Stöch. Zahl.	Sauerstoff in 100 Gthl.
Uranoryd	Ü	18,00	16,66
Vanadinsäure	V	11,56	25,95
Wasser	H	1,125	88,90
Wismuthoryd	Bi	29,60	10,13
Wolframsäure	W	14,50	20,69
Zinkoryd	Zn	5,066	19,47
Zinnoryd	Su	9,353	21,38
Zirkonerde	Zr	11,40	26,31

Die stöch. Zahlen und Gesetze haben eine wissenschaftliche Erkenntniß chemischer Mischungen erst möglich gemacht und Analyse und Synthese haben ihren Anwendungen vorzüglich die Ausbildung zu verdanken, deren sie sich gegenwärtig erfreuen. Den Deutschen Wenzel, geb. 1740 zu Dresden, und Richter (1789), anfangs Bergprobirer in Breslau, gebührt der Ruhm, zuerst auf die stöchiometrischen Verhältnisse aufmerksam gemacht zu haben.

§. 2. Um die stöch. Verhältnisse einer chemischen Verbindung klar übersehen zu können, hat man Formeln, in welchen die Elemente mit bestimmten Zeichen, wie sie in den vorhergehenden Tafeln zu sehen, angegeben werden und weiter durch beigefügte Zahlen ausgedrückt wird, wieviel Mischungsgewichte davon enthalten sind. Da der Sauerstoff und der Schwefel sehr häufig in dergleichen Verbindungen vorkommen, so kürzt man die Zeichen bedeutend dadurch ab, daß man jedes Mischungsgewicht Sauerstoff durch einen Punkt bezeichnet, welchen man über das Zeichen des oxydirten Elementes setzt, und ebenso jedes Mischungsgewicht Schwefel durch ein Komma oder einen kleinen vertikalen Strich.

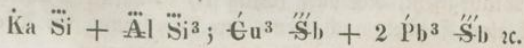
Ein horizontaler Strich durch das Zeichen eines Elementes bedeutet zwei Mischungsgewichte desselben und wird gebraucht, wenn sich ein solches nur zu zwei Mischungsgewichten für gewisse Mischungen verbindet.

Beispiele: $\overset{\cdot}{\text{Fe}} = 1 \text{ Mg. Eisen} + 1 \text{ Mg. Sauerstoff}$; $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}} = 2 \text{ Mg. Eisen} + 3 \text{ Mg. Sauerstoff}$; $\overset{\cdot}{\text{Pb}} = 1 \text{ Mg. Blei} + 1 \text{ Mg. Schwefel}$; $\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} = 2 \text{ Mg. Arsenik} + 3 \text{ Mg. Schwefel}$ u.

Zur Bezeichnung der vorhandenen Menge von Mischungsgewichten werden Zahlen in Form von Coefficienten und Exponenten den Zeichen beigelegt. Dabei bezieht sich ein Exponent immer nur auf das Zeichen, bei welchem er steht, ein Coefficient aber auf alle Zeichen, vor denen er steht. Die Zahl 1 wird nicht angeschrieben.

So ist z. B. $\overset{\cdot}{\text{Ca}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2 = \overset{\cdot}{\text{Ca}}$ oder 1 Mg. Kalkerde + 2 $\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$ oder 2 Mg. Kieselerde; $2 \overset{\cdot}{\text{Ca}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} = 2 \overset{\cdot}{\text{Ca}} + 2 \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$ oder 2 Mg. Kalkerde + 2 Mg. Kieselerde; $2 \overset{\cdot}{\text{Ca}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Si}}^2 = 2 \overset{\cdot}{\text{Ca}} + 4 \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$; $3 \overset{\cdot}{\text{Ca}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2 = 9 \overset{\cdot}{\text{Ca}} + 6 \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$ u. s. f.

Die verschiedenen Glieder einer Verbindung werden durch das Zeichen + verbunden, z. B.



Um daher aus einer gegebenen Formel den Prozentgehalt einer Mischung zu berechnen, hat man zunächst auszumitteln, wie viele Mischungsgewichte von jedem Elemente oder Dryde vorhanden, dann die betreffenden stöch. Zahlen ebenso oft zu nehmen, zu addiren und für 100 Theile zu berechnen.

Man habe z. B. die Formel $\overset{\cdot}{\text{Ka}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2 + 3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2$ (Leucit), so sind darin enthalten:

	Stöch. Zahl.		
8 Mischg. Kieselerde	= 8	$\times 5,6625$	= 45,300 Kieselerde,
3 „ Thonerde	= 3	$\times 6,425$	= 19,275 Thonerde,
3 „ Kali	= 3	$\times 5,9$	= 17,700 Kali,
			<hr/> 82,275.

Man hat nun zur Berechnung für 100 Gewichtstheile

$$\begin{aligned} 82,275 : 45,300 &= 100 : x, \\ &: 19,275 = 100 : y, \\ &: 17,700 = 100 : z \text{ und findet so für} \end{aligned}$$

100 Theile x	=	Kieselerde	55,06,
		y = Thonerde	23,43,
		z = Kali	21,51,
			<hr/> 100,00,

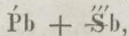
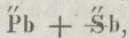
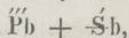
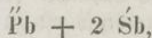
Man habe $\text{Pb}^3 \overset{''}{\text{Sb}}^2$, so enthält die Verbindung (Jamesonit):

				in 100 Thl.
9 Mg.	Schwefel	= 9 × 2,00	= 18,00	= = 20,2,
4	= Antimon	= 4 × 8,0625	= 32,25	= = 36,2,
3	= Blei	= 3 × 12,95	= 38,85	= = 43,6,
			89,10.	100,0.

§. 3. Wir haben aus dem Vorhergehenden ersehen, daß es keine Schwierigkeiten hat, aus einer gegebenen Formel die Mischung zu berechnen; anders verhält es sich, wenn für eine gegebene Mischung die Formel entworfen werden soll. Für ganz einfache Verbindungen, wo die Stellung der Mischungstheile sich gleichsam von selbst bestimmt, genügen dazu wenige Regeln, für complicirtere aber sind mancherlei chemische Erfahrungen zu berücksichtigen, um die Formel einigermaßen richtig zu entwerfen, und gleichwohl ist sie auch dann noch sehr oft unsicher und willkürlich.

Eine Formel, welche bei der Berechnung der Analyse nicht entspricht, vorausgesetzt, daß diese richtig sei, ist natürlich unrichtig; dagegen ist eine Formel, auch wenn ihre Berechnung der Analyse entspricht, deswegen noch nicht als richtig anzunehmen.

Folgende Formeln geben z. B. alle dasselbe Resultat der Berechnung:



nur die letzte, in so fern ihre Glieder in der Natur beobachtet werden und das chemische Verhalten dieser Zusammenstellung der Mischungstheile rechtfertigt, ist annehmbar.

Für nichtoxydirte Verbindungen hat man zur Entwerfung der Formel die Anzahl der Mischungsgewichte für jeden Mischungstheil zu berechnen, welches durch Division mit den betreffenden stöch. Zahlen geschieht.

Die Analyse z. B. gebe:

Schwefel	13,45,
Blei	86,55,
	100,00,

so erhält man durch Division mit den stöch. Zahlen (nach Tafel I.) für den Schwefel 6,725 Mg., für das Blei ebenfalls 6,68 Mg.,

welches natürlich im Verhältniß eben so viel als 1 Mg. Schwefel und 1 Mg. Blei. Die Formel ist daher PbS oder Pb .

Bei oxydirten Verbindungen kann man eben so verfahren, doch gelangt man leichter zu den Formeln, indem man den Sauerstoffgehalt der Mischungstheile (nach Tafel II.) berechnet, für die Resultate die kleinsten Verhältnißzahlen sucht, die Zeichen der Mischungstheile dann anschreibt und durch Beifügung der schicklichen Coefficienten und Exponenten das erkannte Sauerstoffverhältniß in der Formel herstellt. Dabei ist wohl zu merken, daß die Zeichen der Mischungstheile selbst unveränderlich sind und nur die Coefficienten und Exponenten nach Bedürfniß abgeändert werden dürfen.

Es sei z. B. gegeben:

Kieselerde 51,96,

Kalkerde 48,04,

100,00.

Berechnet man die Sauerstoffmengen, so erhält man für die Kieselerde 27,52, für die Kalkerde 13,72, Zahlen, die sich wie 2 : 1 verhalten. Man schreibt nun die Zeichen der Mischungstheile zusammen = $CaSi$ und es wäre an dieser Formel nichts zu ändern, wenn die Berechnung der Sauerstoffmengen von Kalk- und Kieselerde = 1 : 3 gegeben hätte. Da sie aber 1 : 2 gegeben, so ist Ca^3Si^2 zu schreiben, wo sie 3 : 6 = 1 : 2; man könnte aber dafür nicht $CaSi$ schreiben, denn Si wäre nicht mehr Kieselerde, wenn diese nämlich in andern Fällen als Si angenommen wird.

Bei complicirteren Mischungen, wo eine Säure oder entsprechender electronegativer Mischungstheil unter mehrere Basen zu vertheilen, hat man besonders die Regel zu beachten, nicht saure oder basische Verbindungen zu bilden, wo sich neutrale ergeben, und die einfacheren in der Natur vorkommenden Verbindungen in den complicirteren aufzusuchen. Neutrale Salze sind diejenigen, welche für 1 Atom Sauerstoff der Basis 1 At. oder 1 Mschg. Säure enthalten, so $Ka\ddot{S}$, $\ddot{A}l\ddot{S}^3$ u.

Ob die Mischungen, besonders die complicirten, wirklich so zusammengesetzt sind, wie wir es in den Formeln ausdrücken können, wissen wir nicht, es sind daher leicht übersehbare Formeln andern mit vielen Gliedern und Bruchzahlen vorzuziehen, selbst wenn letztere sich der Analyse etwas genauer anschließen. Zur Vergleichung von Mischungen und zur Berechnung von Gemengen sind die chemischen Formeln unentbehrlich.

§. 4. In gewissen Mischungen hat man beobachtet, daß sich verschiedenartige Mischungstheile gegenseitig so vertreten und ganz oder theilweise auswechseln können, daß dadurch das allgemeine stöchiometrische Verhältniß nicht verändert wird und auch die Krystallisation wesentlich dieselbe bleibt. Solche Mischungstheile heißen vicarirende oder isomorphe. So findet man von nahezu gleicher Krystallisation die Mischungen des Magnesit, Dolomit und Mesitin. Diese Mischungen sind:

Magnesit.	Sauerstf.	Dolomit.	Sauerstf.	Mesitin.	Sauerstf.
C̄ 52,38	= 38,09	C̄ 47,83	= 34,78	C̄ 44	= 32
Mg 47,62	= 19,05	Mg 21,74	= 8,69	Mg 20	= 8
<u>100,00.</u>		Ca 30,43	= 8,69	Fe 36	= 8
		<u>100,00.</u>		<u>100.</u>	

Im Magnesit ist der Sauerstoff von Mg zu dem von C̄ = 19 : 38 oder = 1 : 2. Im Dolomit ist der Sauerstoff von Mg + Ca zu dem von C̄ = 17,38 : 34,78 oder = 1 : 2. Im Mesitin ist der Sauerstoff von Mg + Fe zu dem von C̄ = 16 : 32 oder = 1 : 2. Der Sauerstoff der Basen ist also in allen drei Verbindungen zu dem der Kohlensäure = 1 : 2 und sie können daher sämmtlich allgemein mit R̄C̄ bezeichnet werden. Es ist aber dieses R̄ im Magnesit vollständig durch Magnesia repräsentirt, während es im Dolomit zum Theil durch Kalkerde und im Mesitin zum Theil durch Eisenorydul vertreten ist. Kalkerde und Eisenorydul sind also hier als vicarirende oder isomorphe Mischungstheile für Magnesia eingetreten. Sie ersetzen sich stöchiometrisch und da ihre stöchiometrischen Zahlen verschieden sind, so ist auch die Zahl der Gewichtstheile verschieden, in denen sie für einander wechseln. So vicariren für 35 Gewichtstheile Kalkerde nicht 35 Gewichtstheile Magnesia, sondern nur 25, d. i. Mischungsgewicht für Mischungsgewicht oder hier solche Mengen, daß sie gleich viel Sauerstoff enthalten, jedes 10 Gewichtstheile. Damit erklärt sich auch, warum die Sauerstoffmenge im Mesitin nur 16, während sie im Magnesit 19 ist. Es wäre nämlich die Mischung für gleiche Zahlen folgende:

	Sauerstoff.	
C̄ 52,25	= 38,0	
Mg 23,75	= 9,5	}
Fe 42,75	= 9,5	
<u>118,75.</u>		19,0

Enthalten aber 118,75 Theile Mesfitin in den Basen 19 Sauerstoff, so enthalten 100 Theile 16 Sauerstoff.

Die vicarirenden Mischungstheile haben, wenn sie nicht Elemente sind, immer analoge Zusammensetzungen, und wenn sie für sich allein vorkommen, meistens sehr ähnliche Krystallisation*) und Spaltungsverhältnisse. Sowie einzelne Mischungstheile vicariren, so geschieht es auch bei ihren analogen Verbindungen und wird ihr Vertreten bei verschiedenen Mineralspecies immer in gleicher Weise beobachtet. Es gehören dahin

Ca u. Mg, Fe, Mn, Zn u.

Al u. Fe, Mn, Cr.

P u. As; Sb u. Sn; Äs u. Sh; Ka Cl u. Na Cl u.

Bei Entwerfung der Formel addirt man die Mischungsgewichte oder bei den Dryden auch die Sauerstoffmengen solcher als vicarirend erkannten Mischungstheile zusammen und entwirft die Formel, als wären sie nur einem Mischungstheil angehörig, und giebt diesem ein allgemeines Zeichen, z. B. R, R u. Will man aber die vicarirenden Mischungstheile selbst anzeigen, so schreibt man ihre Zeichen unter einander und faßt sie in eine Klammer oder man schreibt sie auch in der Klammer nebeneinander. Wenn z. B. eine Mischung (Granat) durch die allgemeine Formel $\bar{R}\bar{Si} + R^3\bar{Si}$ ausgedrückt werden kann und man will für einen speciellen Fall angeben, daß R durch Al repräsentirt ist, R dagegen durch Ca, Fe,

Mn, so schreibt man $\bar{A}l\bar{Si} + \left. \begin{matrix} Ca^3 \\ Fe^3 \\ Mn^3 \end{matrix} \right\} \bar{Si}$ oder

$\bar{A}l\bar{Si} + (Ca, Fe, Mn)^3\bar{Si}$.

Die Quantitäten aber, in welchen Ca, Fe, Mn enthalten sind, können ohne weitere Zugaben von Bruchzahlen nicht aus einer solchen Formel berechnet werden und kann man nur durch die Reihung, indem man das Zeichen des in der größten Quantität vorkommenden Mischungstheils obenanstellt, ohngefähr angeben, in welchem Verhältniß sie vorkommen. Mischungen von gleicher Krystallisation, die nach demselben allgemeinen Gesetz gebildet sind und sich nur durch

*) Manche Differenzen haben sich in dem Verhältniß eines Dimorphismus begründet erwiesen. S. u.

verschiedenes Auftreten vicarirender Mischungstheile unterscheiden, bilden eine chemische Formation.

Interessante Beispiele sind die rhomboedrischen Carbonate. Es sind folgende bekannt:

		Spaltungsrhombocder.	
Calcit	Ca C̄	105° 5'	Scheitelfantenwinkel.
Dolomit	Ca C̄ + Mg C̄ od. Ca } Mg } C̄	106° 15'	" "
Magnesit	Mg C̄	107° 10'	" "
Siderit	Fe C̄	107°	" "
Messit	Mg C̄ + Fe C̄ od. Mg } Fe } C̄	107° 18'	" "
Dialogit	Mn C̄	107°	" "
Smithsonit	Zn C̄	107° 40'	" "
Monheimit	Fe C̄ + Zn C̄	107° 7'	" "

Ferner die Spinellarten (tesseral)

Spinell	Mg Al,
Alonast	Mg } Fe } Al,
Hercinit	Fe Al,
Gahnit	Zn } Mg } Al,
Kreittonit	Zn } Fe } Al, Mg } Fe,
Franklinit	Zn } Fe } Fe, Mn } Mn,
Magnetit	Fe Fe,
Chromit	Fe } Cr, Mg } Al.

Ebenso wie wir aus einer Krystallcombination die einzelnen constituirenden Formen entwickeln und ein mögliches Erscheinen dieser für sich allein an der beobachteten Substanz vorherzusagen können, ebenso können wir aus zusammengesetzten Verbindungen mit vicarirenden Mischungstheilen das Vorkommen solcher vorherzusagen, die, nach gleichem Gesetze gebildet, nur einen der vicarirenden Mischungstheile enthalten.

So sind z. B. aus der Formel des Kreittonit nachstehende Mischungen zu ersehen:

Zn $\ddot{A}l$, von Ebelmen künstlich dargestellt.

Fe $\ddot{A}l$, als Hercinit vorkommend.

Mg $\ddot{A}l$, als Spinell vorkommend.

Zn $\ddot{F}e$, von Ebelmen künstlich dargestellt.

Fe $\ddot{F}e$, als Magnetit vorkommend.

Mg $\ddot{F}e$, noch nicht für sich beobachtet, angedeutet im Chlor-spinell.

Es würde aber nicht überraschen, wenn einmal Mg $\ddot{F}e$ vorkäme und ließe sich voraussagen, daß es dann in Oktaedern, wie der Kreittonit, krystallisirt wäre.

Auf die Verhältnisse des Vicarirens hat Fuchs zuerst aufmerksam gemacht, die Beziehungen zur Krystallisation hat erst Mitscherlich vollständig nachgewiesen.

Diesem Isomorphismus zur Seite steht ein anderer, bei welchem weder analoge Mischung, noch überhaupt eine nähere Beziehung der Mischungstheile gegen einander zu beobachten ist. Eine Menge sehr verschieden zusammengesetzter Mineralspecies zeigen sich von gleicher oder sehr ähnlicher Krystallisation (Krystallreihe) und es kommt dieses in allen Systemen vor. So haben gleiche Krystallreihe Quarz $\ddot{S}i$ und Chabasit $R^3 \ddot{S}i^2 + 3 \ddot{A}l \ddot{S}i^2 + 18 H$; Korund $\ddot{A}l$ und Phenakit $Be^3 \ddot{S}i$; Chrysolith $R^3 \ddot{S}i$ und Epsomit $Mg \ddot{S} + 7 H$ zc. Um diese Erscheinung zu erklären, hat man das Atom-Volum berücksichtigt und nimmt an, daß isomorphe Körper gleiches oder wenigstens ähnliches Atom-Volum haben, woraus aber nicht folgt, daß Mischungen von gleichem Atom-Volum auch nothwendig isomorph sein müssen. Da sich bei den Mischungen des eben besprochenen Isomorphismus mit Vicarirens diese annähernde Gleichheit des Atom-Volums in vielen Fällen deutlich herausstellt, so hat man den Grund gleicher Form auch bei solchen Mischungen, die nicht zu den eigentlich vicar-

rirenden gehören, in diesen Verhältnissen nachzuweisen gesucht. Das Atom-Volum eines Körpers ist ausgedrückt durch den Quotienten aus seinem spec. Gewicht in sein Atomgewicht oder Mischungsgewicht. Man weiß, daß 100 Gewichtstheile Gold einen kleinern Raum einnehmen, als 100 Gewthsle. Eisen, und wenn man diese Zahl 100 durch die spec. Gewichte der beiden Metalle dividirt, so erfährt man, in welchem Verhältnisse ihre Volumina stehen. Bei den Atom-Volumen ist es ähnlich, aber man will nicht wissen, wie sich die Volumina gleicher Gewichtsmengen verhalten, sondern wie sich die Volumina derjenigen Gewichtsmengen verhalten, nach welchen sich chemische Verbindungen bilden und diese sind in den stöchiometrischen Zahlen ausgedrückt.

Gerussit $\text{Pb}\ddot{\text{C}}$ und Strontianit $\text{Sr}\ddot{\text{C}}$ gehören zu den isomorphen Verbindungen, deren Basen vicarirende sind. Ihr Atom-Volum berechnet sich:

$$\begin{array}{l} \text{Pb}\ddot{\text{C}} \quad \text{Pb} = 1395 \\ \quad \quad \quad \ddot{\text{C}} = 275 \end{array} \quad \text{spec. Gew. } 6,5 \quad \frac{1670}{6,5} = 257 \text{ Atom-Volum.}$$

$$\text{stöch. Zahl} = 1670.$$

$$\begin{array}{l} \text{Sr}\ddot{\text{C}} \quad \text{Sr} = 648 \\ \quad \quad \quad \ddot{\text{C}} = 275 \end{array} \quad \text{spec. Gew. } 3,7 \quad \frac{923}{3,7} = 250 \text{ Atom-Volum.}$$

$$\text{stöch. Zahl} = 923.$$

Die Atom-Volumen sind nahezu gleich. So erhalten die isomorphen vicarirenden Mischungen $\text{Mg}\ddot{\text{Al}}$, $\text{Zn}\ddot{\text{Al}}$ *) , $\text{Fe}\ddot{\text{Fe}}$ die Atom-Volumen 251; 252; 284 u. s. w.

Dagegen zeigen Calcit $\text{Ca}\ddot{\text{C}}$ und Nitratin $\text{Na}\ddot{\text{N}}$ keine Analogie der Zusammensetzung und eine Verbindung beider oder ein Vicariren ist nicht anzunehmen. Sie krystallisiren aber sehr ähnlich

$$\begin{array}{l} \text{Ca}\ddot{\text{C}} \quad \text{Ca} = 350 \\ \quad \quad \quad \ddot{\text{C}} = 275 \end{array} \quad \text{spec. Gew. } 2,7 \quad \frac{625}{2,7} = 231 \text{ Atom-Volum.}$$

$$\text{stöch. Zahl} = 625.$$

$$\begin{array}{l} \text{Na}\ddot{\text{N}} \quad \text{Na} = 387 \\ \quad \quad \quad \ddot{\text{N}} = 675 \end{array} \quad \text{spec. Gew. } 2,26 \quad \frac{1062}{2,26} = 470 \text{ Atom-Volum.}$$

$$\text{stöch. Zahl} = 1062.$$

*) Nach Ebelmen ist das spec. Gew. = 4,58,

Es ist aber 231 : 470 nahe wie 1 : 2 und sind also 2 Mischungsgewichte oder 2 Atome Nitratin isomorph mit 1 Atom Calcit. Würden sie Verbindungen mit einander eingehen oder vicariren, so könnte man erwarten, daß es in diesem Verhältniß der Anzahl der Atome geschehen würde, also nicht, wie beim erstgenannten Isomorphismus, Atom für Atom, sondern 2 Atome des einen Körpers gegen 1 Atom des andern. Derlei Verhältnisse sind mehrere erkannt worden und Scheerer hat damit eine besondere Art des Isomorphismus aufgestellt, indem er denjenigen, wo sich Atom für Atom vertauschen läßt, den monomeren ($\mu\acute{o}\nu\omicron\varsigma$, einzeln, und $\mu\eta\rho\acute{o}\varsigma$, Theil, Glied), den letztern aber, wo m Atome eines Körpers A für n Atome eines Körpers B (für gleiches Atomvolum) zu vertauschen, den polymeren Isomorphismus nennt.

Im monomeren Isomorphismus ist ein Vicariren isomorpher Mischungen allgemein vorkommend, im polymeren scheint Aehnliches nur in einzelnen Fällen stattzufinden. Scheerer nimmt ein Vicariren an von 3 At. H für 1 At. Mg, Mn, Fe, überhaupt R; ferner ein Vicariren von 2 Si für 3 Al. Diese Annahmen haben sich bis jetzt nicht in allen Fällen bewährt, wo man es erwarten konnte. Man hat auch geltend zu machen gesucht (Laurent und Dana), daß sich Dryde von nicht analoger Zusammensetzung vertreten können, wenn sie in solchen Mengen genommen werden, daß ihre Sauerstoffmengen gleich seien, also 3 R für \bar{R} , wie z. B. in den ähnlich krystallisirenden Species Augit = $R^3 Si^2$ und Triphan = $(R^3 \bar{R}) Si^2$, und weiter hat Dana gezeigt, daß die Atomvolumen noch durch die Zahl der constituirenden Atome zu dividiren seien, um für die Mischung eine Einheit zu gewinnen. So ist das Atomvolum des Eisenoxyds Fe mit 5 zu dividiren, indem es zu betrachten als $\frac{2}{3} Fe + \frac{2}{3} O$; $\frac{2}{3} + \frac{2}{3} = \frac{4}{3} = 1$. In dieser Weise behandelt, sind die Zahlen für mehrere Atomvolumen fast gleich geworden, da sie ohne die Division nur proportional waren. S. Turmalin.

Alle diese Untersuchungen sind zur Zeit noch als Anfänge zur Lösung des Problems zu betrachten, denn sie setzen eine Menge von Thatsachen voraus, die nicht zureichend feststehen. Sie fordern genaue Analysen, genaue Bestimmung des spec. Gewichts, genaue Bestimmung der Zusammensetzung*) der constituirenden Atome, genaue

*) Die Kieselerde wird von vielen Chemikern als Si betrachtet, von andern als \bar{Si} oder auch als \bar{Si} und neuerlich von Bödeker als \bar{Si}

Kenntniß der stöchiometrischen Zahlen. Ueberall fast zeigen sich in den betreffenden Beobachtungen Differenzen und Schwankungen und mit kleinen Veränderungen fallen die Resultate der Rechnung oft sehr verschieden aus. In dem gegebenen Beispiel von Calcit und Nitratin haben sich die Atomvolumen wie 1 : 2 verhalten, nämlich = 231 : 470; wenn man aber durch die Zahl der Atome der Verbindungen, also beim Calcit $\text{Ca}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ durch 5, beim Nitratin $\text{N}\overset{\cdot\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ durch 9 dividirt, so erhält man $\frac{231}{5} = 46,2$ und $\frac{470}{9} = 52,2$, welches sich dem Verhältniß 1 : 1 nähert*).

Bei den Mischungen tesseraler Krystalle hat man solche Gleichartigkeit des Atomvolumens weniger zu erwarten, weil man weiß, daß solche Krystalle sich beim Erwärmen nach allen Richtungen gleichmäßig ausdehnen, also mit verändertem Volum keine Winkel- und Formdifferenz eintritt. Solches ist aber bei den monoapen Krystallen nicht der Fall, da sie sich in verschiedenen Richtungen ungleich ausdehnen, also Formdifferenz stattfindet, wie Mitscherlich zuerst gezeigt hat.

Desters wird beobachtet, daß dieselbe Mischung in wesentlich verschiedener Krystallisation erscheint, welches Verhältniß man mit Dimorphismus, Trimorphismus, Polymorphismus bezeichnet. Wohl erwiesene Beispiele sind $\text{Ca}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ als Aragonit rhombisch, als Calcit hexagonal krystallisirend; $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$ und $\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ tesseral und auch rhombisch, die Titansäure $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ti}}$ als Rutil und Anatas quadratisch, aber von verschiedenen Krystallreihen, als Brookit rhombisch ic.

Der Grund dieser Erscheinung ist unbekannt; vielleicht ist er darin zu suchen, daß dergleichen Krystalle nicht dieselbe absolute Anzahl von Atomen ihrer sonst gleichen Mischung einschließen, daß daher ein solcher Krystall des einen Systems von der Mischung (M), in einem zweiten m (M) und in einem dritten m' (M) sein kann, wo m, m' die Zahl der constituirenden Atome angeben. So sollte das Manganoxyd, welches das Eisenoxyd in vielen Mischungen vicarirend vertritt, auch wie dieses hexagonal krystallisiren. Es krystallisirt aber als

*) Die Verschiedenheit zweier Atomvolumen wird nicht geradezu durch die Differenz zwischen ihnen gemessen, sondern als Maß dient das arithmetische Mittel zwischen beiden. Wenn das Atomvolumen eines Körpers V, das eines andern V', so ist die Differenz $D = \frac{V - V'}{\frac{1}{2}(V + V')}$ und je kleiner D, um so vollkommener findet Isomorphismus statt (Ropp).

Braunit (welcher Mn) quadratisch. Die Krystallverschiedenheit ließe sich erklären, wenn der Braunit nicht 1 Mn vorstellte, wie man beim Eisenoryd oder Hämatit 1 Fe annimmt, sondern wenn er m Mn , z. B. 2 Mn vorstellte, wobei das Atomvolum auch ein anderes (obgleich proportional), als das des Eisenoryds würde. —

Es kommen Fälle vor, wo die Gestalten einer dimorphen Substanz an einem Krystalle in der Art zugleich auftreten, daß ein solcher äußerlich die eine Gestalt, innerlich aber die zweite zeigt. Scheerer hat solche Krystalle Paramorphosen (von $\nu\alpha\theta\alpha$, neben, zugleich, und $\mu\omicron\rho\rho\omega\sigma\iota\varsigma$, Gestalt) genannt. Ein solcher Krystall hatte ursprünglich die äußere Form und war ihr entsprechend auch innerlich gestaltet, durch Temperaturveränderung und andere Veranlassung zu einer Molecularbewegung oder Verschiebung der kleinsten Theilchen haben sich diese später zu andern Krystallen umgelagert, die erste Form (die ältere Paläo-Form) hat sich aber äußerlich erhalten. Ein Beispiel ist der Schwefel. Er krystallisirt gewöhnlich rhombisch, aus dem Schmelzfluß aber klinorhombisch. Letztere Krystalle verändern sich allmählig innerlich in ein Aggregat rhombischer Krystalle, während die ältere klinorhombische Form äußerlich erhalten bleibt. Scheerer hat solche Paramorphosen für mehrere Mineralien angenommen, z. B. für gewisse Natrolithe, Albite, Amphibole-rc. Will man hier sicher gehen, so muß man die betreffenden Mischungen in beiden Krystallformen für sich kennen, wie beim Schwefel, außerdem ist eine Verwechslung mit einer Pseudomorphose leicht möglich.

II. Systematik.

Die Systematik lehrt die Begriffe der Gleichartigkeit und Aehnlichkeit auf die Mineralien in der Art anwenden, daß sie damit die Klassifikationsstufen bestimmt, welche Species, Geschlecht, Ordnung und Klasse heißen und in einer entsprechenden Reihung das System bilden.

Unter Mineralspecies versteht man den Inbegriff solcher Mineralien (oder Mineralindividuen), welche in ihren wesentlichen Eigenschaften gleichartig sind. Diese Eigenschaften und darunter vorzüglich Krystallisation und Mischung,