

281. J. V. Janovsky: Beitrag zur Kenntniss des Cronstedtits.
(Eingegangen am 12. Juli, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die bis jetzt bekannten Arbeiten über Pribramer Cronstedtit von Steinman,¹⁾ v. Kobell²⁾ und Damour³⁾ weichen von einander wesentlich ab, so dass die Formel desselben nicht mit Gewissheit festgestellt werden konnte. Da mir nun Hr. K. Vrba eine grössere Partie von sehr reinem und ausgesuchtem Cronstedtit zur Verfügung stellte, übernahm ich die Aufgabe, die Formel desselben zu constatiren und die früheren Bestimmungen zu controlliren. Die Resultate dieser Arbeit, sowie auch eine Kritik der Methoden, insoweit mir dieselben aus den bezüglichen Originalabhandlungen resp. Excerpten (wie die Damour'sche Analyse) bekannt waren, sind im Journ. f. prakt. Chemie Bd. XI, p. 378, Jahrg. 1875 bereits veröffentlicht worden, und ich verweise in Bezug auf die Arbeiten Steinman's und v. Kobell's auf diese Abhandlung, die einen den Originalartikeln entnommenen Auszug derselben enthält. Da ich jetzt erst die Damour'sche Originalabhandlung (Journal de Chim. et Physique 3, 58, p. 99—104) sowie einen Separatabdruck der im Journ. of the chem. society (January 1871) publicirten Arbeiten von Maskelyne und Flight über Cornwaller Cronstedtit erhielt, so bin ich nun im Stande, meine früheren Bemerkungen zu ergänzen.

Im Folgenden sind die Resultate sämtlicher bislang veröffentlichten Analysen n. Z. *a b c d e* von Pribramer Cronstedtit, *f* und *g* aber von Cornwaller Cronstedtit angeführt.

	Steinman.			v. Kobell.	
	<i>a</i>	<i>b</i>	Sauerstoff aus <i>b</i>	<i>c</i>	Sauerstoff.
Kieselsäure	22.83	22.452	11.293	22.452	11.663
Eisenoxyd	—	—		35.350	10.838
Eisenoxydul	57.61	58.853	13.401	27.112	6.171
Manganoxydul	4.10	2.885	0.633	2.885	0.633
Magnesiumoxyd	3.25	5.078	1.966	5.078	1.966
Wasser	10.70	[10.70]	9.516	[10.70]	9.516
	98.49	99.968		103.577	

	Damour.			Janovsky.	
	<i>d</i>		Sauerstoff.	<i>e</i>	Sauerstoff.
Kieselsäure	21.39		11.18	21.30	11.36
Eisenoxyd	29.08		8.71	32.34	9.53
Eisenoxydul	33.52	7.44		29.23	6.496
Manganoxydul	1.01	0.23	9.25	1.25	0.282
Magnesiumoxyd	4.02	1.58		4.51	1.804
Wasser	9.76		8.68	11.90	10.58
	98.78			100.53	

¹⁾ Schweigger-Meinecke, Journ. f. Chem. u. Phys. 32, p. 69—100.

²⁾ Schweigger-Seidel, Journ. f. Chem. u. Phys. 62, p. 197.

³⁾ Damour, Analyse de la Cronst., Anal. d. Chim. et Phys. (3) 58, p. 99—104.

	Fligt.				
	<i>f</i>	Sauerstoff.		<i>g</i>	Sauerstoff.
Kieselsäure	17.468	9.117		18.546	9.893
Eisenoxyd	36.762	11.029		32.752	9.865
Eisenoxydul	36.307	8.068	}	38.570	8.571
Calciumoxyd	0.087	0.024		8.092	—
Wasser	10.087	9.227		[10.132]	9.006
	100.711			100.000	

Neben jeder Analyse stehen die berechneten Sauerstoffmengen n. Z. bei *a* — *e* so wie sie in der betreffenden Originalabhandlung (uncorrigirt) angeführt sind, für die Analysen *f* *g* habe ich selbst den Sauerstoffgehalt berechnet.

Auf den ersten Blick sieht man, dass die Flight'schen Analysen von allen andern differiren, und sie sollen auch später besprochen werden.

Die Steinman'sche Analyse *a* und *b*¹⁾ kann zu einer Formelberechnung nicht gut verwendet werden, da darin nur eine Oxydationsstufe des Eisens berücksichtigt ist, während doch beide im Cronstedtit vorkommen. Auch ist die Methode der Analyse mangelhaft, besonders die Bestimmung des Wassers und der Magnesia (siehe meine oben citirte Arbeit). Bei der Analyse *c* sind die Resultate, welche v. Kobell mittelst der Fuchs'schen Trennungsmethode²⁾ (Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd) erhielt, in die Steinman'sche Analyse *b* eingerechnet, bei welcher letzteren der Gesamteisengehalt als Eisenoxyd gewogen = 65.55 gefunden wurde. Aus dieser combinirten Analyse ergibt sich das Sauerstoffverhältniss der Oxyde n. Z.: 1) wenn man auf den Sauerstoff in $\ddot{R} = 1$ bezieht³⁾ $\ddot{S}i : \ddot{R} : \dot{R} : \dot{H} = 1.33 : 1.23 : 1.00 : 1.08$ oder aber $3.99 : 3.69 : 3.00 : 3.24$; 2) bezieht man aber auf $\ddot{S}i = 1$,⁴⁾ so ist das Verhältniss $\ddot{S}i : \ddot{R} : \dot{R} : \dot{H} = 1 : 0.93 : 0.75 : 0.82$ oder $3 : 2.79 : 2.25 : 2.46$ (oder endlich $4 : 3.72 : 3.00 : 3.28$).

¹⁾ Im Originale sind das Eisen und Mangan als Eisenoxyd bez. Manganoxyduloxyd angeführt; die oberen Analysen sind von Steinman daraus berechnet.

	<i>a</i>	berechnet	<i>a</i> ₂	<i>b</i> ₁	berechnet	<i>b</i> ₂
Si O ₃	22.833		22.83	22.452		22.452
Fe ₂ O ₃	64.168	Fe O	57.61	65.550	Fe O	58.853
Mn ₃ O ₄	4.100		4.10	3.096	Mn O	2.885
Mg O	3.250		3.25	5.078		5.078
H O	10.700		10.70	10.700		10.700
	105.051		98.49	106.876		99.968

²⁾ Schweigger-Seidel, 62, p. 184.

³⁾ Ich bediene mich hier der Atomgewichte, die v. Kobell bei seiner Berechnung zu Grunde legte: Si = 21 H = 1 Fe = 28 O = 8 Kieselsäure somit = Si O₃.

⁴⁾ Da die Bestimmung der Kieselsäure mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden kann, so sollte die Kieselsäure jedenfalls als Maassstab angenommen werden.

Die erste Berechnungsart würde jedenfalls zu dem Verhältnisse 4,- [4],- 3,- 3 führen, die zweite aber zu 3,- 3,- 2,- 2.5. Was bestimmte nun v. Kobell, diese Differenzen zu ignoriren und die Formel 3 : 3 : 3 : 3 zu berechnen? Ich glaube, nichts als das Streben nach Einfachheit der Formel. Es ist eine unumstösliche Thatsache, dass bei allen mit grosser Genauigkeit festgestellten Analysen die Formeln der Mineralien, insofern die letzteren keine Gemische sind, sich auf einfache Verhältnisse beziehen lassen. Man sollte diesen Satz festhalten, es geschieht aber leider nicht und man zieht vor, recht complicirte Formeln aufzustellen. Berücksichtigt man nun, dass der oben erwähnte Forscher $\text{Si} = 21$ setzt und Kieselsäure $= \text{Si O}_3$ schreibt, so ist diese Vernachlässigung der Differenz wohl zu rechtfertigen; das Verhältniss 4 : (4) : 3 : 3 hätte ihn jedenfalls zu einer sehr complicirten und darum unwahrscheinlichen Formel führen müssen. Die aus seiner Formel sich berechnenden Procentmengen stimmen aber mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen nicht überein. Die Formel, die er angiebt, ist $\text{Fe}_3 \text{Si} + \text{Fe} \cdot \text{H}_3$, erfordert 17.30 Si O_3 30.77 $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ 41.54 Fe O und 10.39 HO . Offenbar beruht diese grosse Differenz nur in der unrichtigen Annahme, dass das Molekulargewicht der Kieselsäure $= 45$ sei ($\text{HO} = 8$).

Damour (Analyse *d*) hatte eine genügende Menge (1.075 Gr.) von dem seltenen Minerale, das von Pribram stammte und ihm von der l'Ecole imper. des Mines übergeben wurde. Das Wasser bestimmte er direct n. Z. im Kohlensäurestrom, die Oxydationsstufen des Eisens aber indirect durch die Sauerstoffzunahme. 1.075 Gr. Cronstedtit gaben 0.112 Wasser, jedoch blieb am Schiffchen ein Rückstand von 0.970 Grm., woraus sich das Wasser zu 0.1050 berechnen würde. Die Differenz von 7 Milligr. hat Damour weiter nicht berücksichtigt, er schreibt sie einer Oxydation des Rückstandes zu.¹⁾ Damour supponirt bei der weitem Berechnung diesen höhern Rückstand (0.970). Den Rückstand behandelte er mit Salpetersäure und glühte schliesslich nach dem Eindampfen. Derselbe wog dann 1.010 Gr., somit resultirt ein Plus von Sauerstoff (1.010 — 0.970) = 0.040 Gr., woraus sich 0.360 Eisenoxydul bezüglich 0.400 Eisenoxyd berechnen. Behufs der Bestimmung an Gesamteisenoxyd behandelte Damour den geglühten Rückstand mit Salzsäure und Schwefelsäure, filtrirte die Kieselsäure ab, dampfte ein und glühte nochmals (schwach), laugte mit Wasser aus und wog das zurückbleibende Eisenoxyd. Das Magnesium und Magan, die als Sulfate in Lösung übergingen, trennte Damour mit Schwefelammonium. Die Menge des Eisenoxydes betrug 0.713,

¹⁾ Auch ich habe bei meinen Versuchen der directen Wasserbestimmung stets Differenzen betreffs des Rückstandes beobachtet, sie waren aber schwankend und grösser, je länger der Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde. Es rührt dies offenbar von einem kleinen Luftgehalt der CO_2 her, der nie ganz vermieden werden kann.

somit entfällt auf thatsächlich vorhandenes Eisenoxyd (0.713 — 0.400) = 0.318 Grm.

Das Eisenoxydul indirect aus der Sauerstoffzunahme zu bestimmen, ist in den wenigsten Fällen beruhigend und verdient immer wohl erwogen zu werden; erstens ist das Atomgewicht des Sauerstoffs an und für sich gering; zweitens, und das lehrt ein einfaches Calcül, ist die Richtigkeit der Resultate stets zweifelhaft, da man aus einer geringen Menge, die man gewogen hat, eine grosse Menge berechnet, indem jeder Beobachtungsfehler durch die Rechnung vergrössert wird. Bei der Umrechnung des Sauerstoffs in Eisenoxydul beträgt diese Vergrößerung = (9), da sich die Atomzahlen wie 144 : 16 oder 9 : 1 verhalten.

Wenn wir das unter der Zeile in der Anmerkung¹⁾ enthaltene Calcül auf die von Damour vernachlässigten 7 Milligramme anwenden würden, was für einen Ueberschuss bei der Analyse würde das geben! Aus diesen Gründen sollte die indirecte Methode doch nur beschränkt angewendet werden.

Der kleine Fehler, der bei Gegenwart von Mangan durch die Bildung von Manganoxyduloxyd entsteht, ist nicht zu beachten, da ja der Rückstand als solcher gewogen wird und dieses Plus nur einige Zehntelmilligramme beträgt. Die Methode der Eisenzersetzung, die auf der Zersetzung der Sulfate beruht, giebt, wenn das Eisen nicht nochmals gelöst und mit Ammon gefällt wurde, zu hohe Resultate, da gerne bas. schwefels. Eisen zurückbleibt. — Dieser letztere Umstand dürfte auch der Grund sein, weshalb Damour an Gesamt-eisenoxyd 66.3 fand, während ich 64.75 64.82 erhielt. — Aus seiner Analyse berechnet sich das Sauerstoffverhältniss: $\ddot{H} = 1 \quad \ddot{Si} : \ddot{R} : \ddot{R} : \ddot{H} = 1.288 : 1 : 1.063 : 1.000$ oder $3.86 : 3.00 : 3.19 : 3.00$ — $\ddot{Si} = 1$ zu $1.0 : 0.78 : 0.83 : 0.78$ oder aber $4 : 3.12 : 3.32 : 3.12$, was unbedingt für $4 : 3 : 3 : 3$ anzusehen ist. Auch Damour, da er die Kieselsäure = $Si O_3$ schreibt, hat sich für das Verhältniss $1 : 1 : 1 : 1$ entschieden und giebt die einfache Formel $\ddot{Fe}_3 \cdot \ddot{Si} \cdot \ddot{Fe} \cdot \ddot{H}_3$ an.

Aus meiner Analyse e berechnet sich das Sauerstoffverhältniss $\ddot{Si} = 1 \quad \ddot{Si} : \ddot{R} : \ddot{R} : \ddot{H} = 1 : 0.84 : 0.76 : 0.93 = 4 : 3.36 : 3.04 : 3.72$, welches ich füglich auch von dem Principe der Einfachheit der Formeln geleitet zu $4 : 3 : 3 : 4$ corrigirt habe. Die Ausführung der Analyse ist in meiner oben erwähnten Arbeit eingehend beschrieben, und will ich

¹⁾ Nehmen wir an, der Versuch hätte statt 0.040, 0.041 Grm. Sauerstoff ergeben (was bei Niederschlägen, die ein hohes Atomgewicht haben, aus welchen man einen Bestandtheil herausrechnet, nicht berücksichtigt werden muss), so erhalten wir 0.369 FeO beziehungsweise 0.410 Fe₂O₃, und wo wir im ersten Falle $\frac{0.40 \cdot 100}{1.075} = 37.21$ pCt. bekommen, liefert die zweite Analyse $\frac{0.410 \cdot 100}{1.075} = 38.14!$

hier nur folgende Bemerkungen zufügen. Das Wasser bestimmte ich auf demselben Wege wie Damour direct. Ich wiederholte jetzt mit der mir neuerlich übergebenen Parthie 0.753 Grm. C.¹⁾ die Wasserbestimmung, kam aber zu demselben Resultate wie früher — die ersten Bestimmungen ergaben 11.92 — 12.05 pCt., die letztere 11.95 pCt.

Die Kieselsäure fand ich gleich mit Damour (ich bestimmte sie zweimal und fand 21.80, — 21.48), somit wäre jedenfalls das Verhältniss Si:R = 4:3 aufrecht erhalten, wie auch aus den Arbeiten v. Kobell's und Damour's ersichtlich ist, wenn man die Resultate richtig corrigirt (D = 4:3.32 K = 4:3.00). Aus meinen Resultaten berechnet sich die Formel bei Zugrundelegung der Atomgewichte Si = 28 — R₃ Si + R Si + 4 aq, die mit den unter denselben Umständen berechneten Formeln v. Kobell's und Damour's bis auf 1 Atom Wasser übereinstimmt. Wenn es somit überhaupt einen fraglichen Punkt geben würde, so wäre derselbe in der Berechnungsart, nicht aber (mit Ausnahme der Wasserbestimmung) in den Resultaten zu suchen sein. Eine Differenz zwischen meinen und Damour's Analysen zeigen aber die Eisenoxydulbestimmungen. Ich bestimmte dasselbe zweimal direct, einmal indirect (immer maassanalytisch, siehe meine oben erwähnte Abhdl.) und erhielt 29.23 — 28.96 — 29.01 Eisenoxydul. Die mit 0.753 Grm. vorgenommene Wasserbestimmung ergab eine Controlle — ich erhielt 0,0903 Grm. Wasser, der Rückstand wog 0.6590 Grm (anstatt 0.6627), die Gewichtszunahme bei der Oxydation im Sauerstoffstrom (bis const. Gewicht erfolgte) gab, da der oxydirte Rest 0.6872 betrug (0.6872 — 0.6627) = 0.0245 Grm.²⁾ Sauerstoff, entsprechend 0.2205 Eisenoxydul (etwa 29.2 pCt.).

Ich lege aus den oben erwähnten Gründen auf diese Bestimmung kein besonderes Gewicht, wengleich die hier gefundenen Mengen ziemlich gleich sind, als Controlle aber kann sie jedoch mit Vorsicht gute Dienste leisten.

Die theoretischen Procentmengen berechnen sich aus meiner Formel

Si O ₂ = 21.13, gefunden wurde 21.30	
Fe O ₃ = 28.17	32.34
Fe O = 38.02	(38.62)
H ₂ O = 12.68	11.90
100.00	104.16

Wenn der Sauerstoffgehalt der Basen RO sämmllich als Eisenoxydul in Rechnung gezogen wird (Fe (Mn):Mg = 4:1)

Die Endformel ist somit jedenfalls, wie ich auch schon früher aussprach, = R₃ Si O₅^{IV} + R Si O₅^{VI} + 4 aq zu setzen; der Cronstedtit

¹⁾ Im Ganzen hatte ich 3.323 Grm. Constedit.

²⁾ In der ob. Berechnung nahm ich nicht das wirkliche Gewicht des Rückstandes, sondern das durch Abzug des Wassers sich ergebende.

ist demnach eine Verbindung zweier Drittelsilikate des quadri- und hexavalenten Eisens aufzufassen.

Die Bemerkungen über die Analyse von Flight des Cornwallers Cronstedtits, welche in der Arbeit Maskelynes (Journ. of the chem. soc. Jan. 71) angeführt ist, beziehen sich lediglich auf die Berechnungsart, da Hr. Flight gar nicht die Methode oder irgend welche Zahlenwerthe ausser dem Procentsatz gegeben hat. Die Resultate differiren so mit allen bislang publicirten Analysen, dass man sich fragen muss, ob denn das Mineral, was Flight analysirt hat, Cronstedtit sei.

Vor allem ist hervorzuheben, dass der von ihm untersuchte Cronstedtit in Gemeinschaft von Mineralien vorkommt, die beim Pribramer nicht getroffen werden. Er soll am Quarz neben Eisen-Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Misspikl sich finden.

Seine Analysen, die ich nochmals nebst der in der Orig.-Abhdl. angeführten theoretischen Berechnung anführen will, ergaben:

	I.	II.	Berechnet
Si O ₂	17.463	18.546	17.31
Fe O ₃	36.762	32.752	30.77
Fe O	36.307	38.570	41.54
Ca O	0.087	—	—
H ₂ O	10.087	(10.132)	10.38
	<u>100.711</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Eine dritte Eisenoxydulbestimmung ergab 41.27 Fe O. — Ich weiss nicht, ob man berechtigt ist aus 2 so zweifelhaft übereinstimmenden Analysen und 3 ganz differirenden Eisenoxydulbestimmungen überhaupt eine Formel zu berechnen. Flight hat es unternommen und berechnet daraus die Formel $3. Fe^{II} Si O_4 + 4. (Fe_2)^{VI} H_6 O_6$ und wohl bemerkt wird diese Formel von ihm als mit der v. Kobell's identisch bezeichnet.

Erstens muss bemerkt werden, dass v. Kobell's Formel in die moderne Ausdrucksweise übersetzt $Fe_3 Si O_6 + Fe_2 (OH)_6$ geschrieben werden müsste — aus dieser Formel berechnen sich freilich bei Zugrundelegung des Atomgewichts Si = 21 (Si O₃) die theoretischen Mengen wie sie Flight als aus seiner Formel sich berechnend angab; aus der Flight'schen Formel aber, bei Zugrundelegung derselben Formel Si O₃ = (At. = 45 od. 90) (und das muss doch angenommen werden, da Flight das Eisensilikat $Fe Si O_4 = Fe O . Si O_3$ schreibt¹⁾)

¹⁾ Damour hat so wie von Kobell den Cronstedtit als Singelosilikat (R₃:Si = 1:1) und Ferrihydrat betrachtet, der erstere giebt darum ebenso wie der letztere die Procentmengen Si O₃ = 17.68 Fe₂ O₃ = 30.63 Fe O = 41.36 H O = 10.33 an. — Berechnet man aus den Resultaten jedoch, sowie ich es bei meinen gethan habe und vergleicht mit meiner Formel, so erhält man Si O₂ = 21.39 Fe₂ O₃ = 29.18 Fe O = 41.66 H₂ O = 9.76, somit nur im Eisenoxydulgehalt und Wassergehalt von der theoretischen Menge abweichend.

ergeben sich die Procentmengen $(\text{Si O}_3)_3 = 20.12$ $(\text{Fe O}_3) = 16.07$ $(\text{Fe}_2 \text{O}_3)_4 = 47.69$ $(3 \text{H}_2 \text{O})_4 = 16.10$, was mit seinen durch die Analyse erhaltenen Resultaten gar nicht übereinstimmt.

Die Schlussfolgerungen aus diesem merkwürdigen Calcül sind etwas verwickelt. Auf den ersten Blick sieht man, dass die Formel Flight's (vielleicht aus Versehen) ganz uncorrect berechnet ist, da ja die Resultate dieser Analysen jedenfalls bei Zugrundelegung des Atoms $\text{SiO}_3 = 45$ oder 90 auf die Kobell'sche Formel führen müssen, indem sie so auffallend mit den aus letzterer Formel sich berechnenden Procenten übereinstimmen. Eigenthümlich ist es, dass Flight trotzdem er mit der unrichtigen Formel der Kieselsäure die theoretische Menge berechnet (die nach der jetzigen Formel SiO_2 nicht 17.31, sondern, auch aus den Kobell'schen Resultaten, 21.13 betragen muss), doch genau so viel in Praxi erhielt, als diese irrthümliche Rechnung erfordert.¹⁾ — Dies zufällige Zusammentreffen ist sehr bedenklich und dürfte am Ende zu der Vermuthung führen, dass Hr. Flight nicht aus der Analyse die Formel, sondern aus der Formel (v. Kobell's) die Analyse berechnet hat. Es wäre nur noch ein Fall denkbar, der aber durch die Autorität Maskelyne's ausgeschlossen ist, dass die Analyse richtig, die Berechnung aber falsch, und dass das Mineral kein Chronstedtit wäre.

Prag, Juli 1875.

282. A. Kundt und E. Warburg: Ueber die specifische Wärme des Quecksilbergases.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Seitdem man in der von Clausius begründeten kinetischen Molekulartheorie eine mechanische, auf der atomistischen Vorstellung beruhende Theorie der Gase besitzt, ist die Möglichkeit geboten, die Ergebnisse der chemischen Untersuchung dieser Körper zu physikalischen Folgerungen zu verwerthen. Es ist dafür nur nöthig anzunehmen, dass dieselben Moleküle, welche Träger der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Gase sind, bei den chemischen Reactionen in Wechselwirkung treten. Als wichtigste Bestätigung dieser Anschauungsweise ist hervorzuheben, dass die Avogadro'sche Hypothese, von ihrem Urheber auf Grund allgemeiner physikalischer Ueberlegungen aufgestellt, von der Chemie als Fundament ihrer ganzen neueren Entwicklung aufgenommen, neuerdings in der Gastheorie

¹⁾ In derselben Abhandlung (Mineralogical Notices bei Story-Maskelyne and Flight Journ. of th. ch. soc. 1871 January) drei Seiten später bedient sich Hr. Flight aber wieder der Formel der Kieselsäure SiO_2 .