

Es ist bemerkenswerth, dass eine $\frac{1}{4.5}$ -gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat mehr löst als eine gesättigte und die Wirkung einer $\frac{1}{13.5}$ -gesättigten Lösung dazwischen steht, indem bei den anderen Nitraten und Chlorüren die Löslichkeit mit dem Salzgehalt zunimmt.

Die Sulfate von K, Na, H_4N , Mg haben einen anderen Einfluss auf die Löslichkeit von Gyps als die Chlorüre und Nitrate.

Gesättigte Lösung

- K_2SO_4 (bei 13.5°) löst nur wenig Gyps, viel weniger als Wasser. 1 Gr. Gyps in etwa 2000 Cc. Flüssigkeit.
- $MgSO_4$ löst keinen Gyps bei 14.5° C.
- Na_2SO_4 löst bei 10° ebensoviel als Wasser und hat deshalb keinen Einfluss.
- $(H_4N)_2SO_4$ (bei 9°) löst nur wenig mehr als Wasser und hat nur geringen Einfluss auf die Löslichkeit; eine $\frac{1}{10}$ -gesättigte Lösung ist in dieser Hinsicht noch weniger verschieden von Wasser.

Nieuwediep, im Februar 1877.

90. A. Christomanos: Zur Constitution der Chromeisensteine. (Fortsetzung.)

(Eingegangen am 26. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach mehr als zweihundert während der letzten Jahre in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen orientalischer Chromite bin ich zu glauben veranlasst, dass dieselben der Hauptsache nach aus einer Verbindung wechselnder Mengen von Eisenoxydul- und Chromoxyd-Molekülen zusammengesetzt sind, oder dass vielmehr der Constitution derselben durch die allgemeine Formel R_3O_4 , in welcher R_3 aus variablen aber dennoch einer gewissen Gesetzmässigkeit Folge leistenden Quantitäten von Fe^{II} und Cr^{VI} , gebildet ist, nicht immer der richtige Ausdruck verliehen wird, während die bei der Analyse fast stets gefundenen Mengen von Thonerde, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure nur zufällige Bestandtheile bilden und nicht zur Constitution selbst gehören, obwohl auch die Möglichkeit, ja nach den competentesten Autoritäten die Gewissheit, nicht ausgeschlossen bleiben darf, dass die Metalle Fe^{II} und Cr^{IV} in manchen Varietäten eine partielle Ersetzung erleiden.

Nach Rammelsberg¹⁾ sind die bei den Analysen reiner Chromite gefundenen Mengen von Eisenoxyd, Magnesia und Thonerde Bestandtheile von isomorphen Mischungen, deren Atomverhältnisse nicht immer in einem determinirten Zahlenverhältnisse stehen, während

¹⁾ Handbuch der Mineralchemie II. 2. Aufl. pag. 143.

das Atomverhältniss der Metallradikale zu dem des Sauerstoffs durchweg wie 1 : 1.3 ist, woraus ebenfalls die allgemeine Formel R_2O_4 resultirt. Zu ganz derselben Ansicht gelangt auch E. Péligot¹⁾, der nur das Eisenoxydul und das Chromoxyd als zur chemischen Constitution gehörig, die übrigen Bestandtheile aber als accessorisch betrachtet, während J. Clouet²⁾ die Behauptung aufstellt, die Chromite seien als Eisen- oder Manganoxyde zu betrachten, in welchen das Metall durch Eisenoxydul, der Sauerstoff aber durch Chromoxyd ersetzt ist! Auch er berücksichtigt nur FeO und Cr_2O_3 als zur Constitution des Chromits gehörig und betrachtet die übrigen Bestandtheile als der Gangart zukommend, die denn auch meistens aus Serpentin, Olivin und Mineralien aus deren Gruppen besteht.

Folgende Analysen dienten mir zur Feststellung meiner Behauptung. Ich führe dieselben mit der Bezeichnung des Fundortes der betreffenden Erze an, um zugleich auf die geographische Verbreitung dieses Minerals im Süden Europa's hinzuweisen.

- 1) Südwestabhang des Berges Hymettus, 1½ Stunde östlich von Athen; nestartiges Vorkommen in schwarzgrünem Serpentin. Sehr spärlich; wird nicht ausgebeutet. Eingesprengt.
- 2) Ueber dem Kloster Daphne, westl. v. Athen. Sporadisches Vorkommen in Spatheisenstein und dichtem Kalkstein. Derb, eingeschlossen.
- 3) Tanagra, Kloster in Böotien unweit Theben. Gangartiges Vorkommen in edlem Serpentin. Dicht, schwarz, glänzend. Bauwürdig.
- 4) Sagmata, Kloster unweit Theben. Gangartig in Serpentin eingesprengt. Abbauwürdig.
- 5) Vrysi in Phthiotis. Grosser Ausbiss in Serpentin. Braunschwarz, dicht, bröckelnd.
- 6) Peki in Phthiotis (Nordgriechenland).
- 7) Lokris. Grosses Vorkommen, steinbruchartig, wo Serpentin von Brauneisenstein durchsetzt wird.
- 8) 9) und 10) Haziskos in Phthiotis. Gangartig, 3 Meter mächtig in dunklem Serpentin. Dichtes Agglomerat meist loser, schwarzer Krystalle.
- 11) Piräus, Salamis gegenüber. Sporadisch in Serpentin eingesprengt.
- 12) Salamis, dem alten Eleusis gegenüber; hier und da in dunklem Serpentin.
- 13) Perachova am Isthmus von Korinth.
- 14) Loutraki - - -

¹⁾ Comptes rendus 1868. Tome 67. pag. 871.

²⁾ Notice sur les Cromites de fer. Havre 1868 und Comptes rendus 1868. Tome 67. pag. 762.

- 15) Korinth, Umgegend.
- 16) Amphissa, unweit Dremiza.
- 17) Patras, fragmentarisches Vorkommen als Anflug oder Krusten zwischen Brauneisenstein und Serpentina.
- 18) Epidaurus, sporadisch im Serpentina.
- 19) Dryope - - -
- 20) Troezene - - -
- 21) Poros in Chloritschiefer und bröckligem Kalksteine, in Nestern.
- 22) Nauplia, sporadisch.
- 23) Kynouria, unmittelbar über bleiglanzführenden Kalkspath, im Serpentina und Chloritschiefer, doch nur in kleinen Spuren.
- 24) Gythion.
- 25) Cerigo, im Serpentina,
- 26) Kreta, aus Sphakia, im Serpentina.
- 27) Samos, eingesprengt in Serpentina.
- 28) Delos, - - Ophicalcit.
- 29) Syra, Spuren im Serpentina.
- 30) Andros, Südküste im Serpentina.
- 31) 32) Tinos, mächtige Nester im Serpentina u. dichtem Kalkstein.
- 33) Loukissia, Chalcis gegenüber, auf dem Festlande, im Serpentina und Schiefer.
- 34) Limue auf Euböa.
- 35) Papades auf Euböa, abbauwürdige, grosse Nester.
- 36 a) 36 b) Mourtia auf Euböa. 36 b) Pissora, daselbst.
- 37) 38) Pyli und Kerasia auf Euböa.
- 39) Vatondos auf Euböa, sehr reichhaltig.
- 40) 41) Volo, sehr mächtig.
- 42) Olymp in Thessalien.
- 43) Polyhieron auf Halbinsel Kassandra in Macedonien.
- 44) Umgebung von Serres in Macedonien.
- 45) - - Thessalonik.
- 46) Jannina.
- 47) Albanien.
- 48) 49) Broussa in Kleinasien.
- 50) Smyrna.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Cr ₂ O ₃	32.75	9.80	51.80	50.50	35.60	39.50	39.05
Fe O	23.84	7.—	24.72	23.96	25.62	28.20	18.05
Al ₂ O ₃	20.50	20.80	13.90	14.25	24.71	20.14	27.83
MgO	12.08	11.78	7.81	1.80	7.81	10.60	10.47
SiO ₂	7.67	4.85	2.05	2.75	3.56	1.91	2.10
CaO	2.01	5.50	0.41	4.80	1.55	—	—
Fe ₂ O ₃	—	2.72	—	0.97	—	—	0.85
CO ₂	1.03 FeCO ₃	37.75	—	CO ₂ 0.75	CO ₂ 0.62	—	Mn ₂ O ₃ 1.45
	99.88	100.20	100.69	99.78	99.47	100.35	99.80

	8.	9.	9a.	10.	11.	12.	13.
Cr ₂ O ₃	45.10	50.06	42.80	60.50	16.80	33.50	39.33
FeO	14.59	15.79	19.33	28.75	12.05	24.71	27.70
Al ₂ O ₃	22.22	21.57	22.64	8.40	14.73	19.81	5.92
MgO	11.64	8.90	12.72	2.19	6.12	9.18	14.07
SiO ₂	6.40	3.12	2.02	0.45	6.17	4.63	11.64
CaO	—	—	1.13	Spur	10.55	8.80	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	29.06	Spur	0.75
	—	—	—	—	CO ₂ 2.27	CO ₂ Spur	—
	—	—	—	—	H ₂ O 1.90	—	—
	99.95	99.44	100.64	100.29	99.65	100.63	99.42

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Cr ₂ O ₃	38.12	34.75	42.51	19.82	43.40	48.70
FeO	27.40	16.81	40.40	18.20	20.56	21.27
Al ₂ O ₃	7.70	22.79	nichtbestimmt	nichtbestimmt	11.53	10.23
MgO	16.22	13.65	"	"	21.06	15.25
SiO ₂	8.53	9.43	"	"	4.87	5.42
CaO	—	2.02	—	—	—	Spur
Fe ₂ O ₃	1.06	CO ₂ 0.90	—	—	Spur	Mn ₂ O ₃ 1.95
	98.73	100.35	—	—	101.42	100.32

	20.	21.	22.	23.	24.	25.
Cr ₂ O ₃	43.23	44.81	43.50	4.74	21.16	31.20
FeO	20.90	21.41	20.92	2.30	11.10	14.79
Al ₂ O ₃	9.60	9.69	20.15	30.17	Spur	0.48
MgO	12.85	11.89	7.77	17.27	10.60	10.92
SiO ₂	6.95	5.50	6.92	26.01	12.04	11.30
CaO	4.70	5.74	Spur	13.26	24.36	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	Spur	27.72
CO ₂	0.88	1.25	—	CO ₂ u. H ₂ O 4.45	CO ₂ 18.14	Mn ₂ O ₃ 4.18
	—	—	—	—	H ₂ O 3.06	—
	99.03	100.29	99.26	98.20	100.46	100.59

	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.
Cr ₂ O ₃	26.40	51.50	17.73	21.22	47.50	54.00	45.32
FeO	12.92	22.75	16.81	20.15	45.22	18.08	23.97
Al ₂ O ₃	unbest.	6.14	3.85	unbest.	3.33	11.14	10.72
MgO	"	17.05	25.40	"	4.27	7.04	6.28
SiO ₂	"	3.56	26.70	"	—	7.30	12.42
CaO	—	—	7.20	"	—	CaCO ₃ -2.44	Spur
Fe ₂ O ₃	—	—	CO ₂ 2.80	FeCO ₃ 17.95	—	—	—
	—	100.—	100.49	—	100.32	100.—	98.71

	33.	34.	35.	36.	36 a.	37.	38.
Cr ₂ O ₃	37.31	47.39	52.59	47.66	61.50	55.84	42.60
FeO	35.12	23.17	24.72	34.87	18.95	24.80	19.62
Al ₂ O ₃	17.00	8.71	5.88	8.93	13.45	2.06	10.97
MgO	3.08	14.23	12.62	2.88	5.31 (?)	7.21	15.27
SiO ₂	2.82	6.20	3.90	5.53	0.775	9.52	9.31
CaO	Spur	—	Spur	—	—	—	2.20
Fe ₂ O ₃	3.80	—	Spur	Spur	—	—	Spur
Mn ₂ O ₃	1.12	—	—	—	—	—	—
	100.25	99.70	99.71	99.87	99.985	99.43	99.97

	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.
Cr ₂ O ₃	54.42	44.79	43.20	43.80	52.12	17.88	50.80
FeO	24.88	31.85	30.62	31.55	16.76	5.60	15.92
Al ₂ O ₃	7.85	19.14	21.12	23.84	11.01	1.12	11.87
MgO	9.92	3.00	3.18	0.77	17.45	28.71	15.72
SiO ₂	4.41	2.06	2.31	—	2.60	9.82	4.90
CaO	—	—	Spur	Spur	—	2.10	—
Fe ₂ O ₃	—	—	„	—	— CO ₂	35.05	—
	101.46	100.84	100.33	99.96	99.94	100.28	99.21

	46.	47.	48.	49.	50.
Cr ₂ O ₃	52.88	53.90	54.55	56.70	55.50
FeO	24.27	25.60	25.75	26.90	26.25
Al ₂ O ₃	3.02	17.75	11.82	2.53	4.82
MgO	6.72	2.03	6.04	12.37	10.58
SiO ₂	12.95	0.86	1.95	2.04	2.62
CaO	Spur	—	—	—	0.60
Fe ₂ O ₃	1.22	—	Spur	—	Spur
	100.06	100.14	100.12	100.54	100.37

Berechnet man das Verhältniss der Metallatome zum Sauerstoff, so ergibt sich aus allen obigen Resultaten die Formel R₃O₄. Dabei brauchen, um dasselbe Verhältniss zu erzielen, die Kieselsäure und die Carbonate nicht etwa weggelassen werden, obwohl Niemand behaupten darf, dass dieselben zur Constitution der Chromeisensteine hinzugehören. Diese Formel nun als allgemeine Constitutionsformel der Chromite anzusehen und die Anwesenheit des gesammten Magnesium-, Calcium- und Aluminiumgehaltes als durch Substitution des zweierthigen Eisens oder des sechswerthigen Doppelchromatoms hervorgerufen zu erklären, scheint mir nach obigen Resultaten gewagt oder wenigstens allzu allgemein gehalten.

Pulvert man das Chromerz auf's feinste und schlemmt es sodann, so hat man als Rückstand ein viel chromreicheres Pulver als das fort-

geschlemmte. Ja die ersten fortgewaschenen Partien bestehen nur aus Serpentin und einem meistens durch Säuren aufschliessbaren Silicate. Dabei ist im nativen Erze sowohl, wie auch im Schlemmrückstande desselben Erzes das Verhältniss zwischen Chromoxyd und Eisenoxydul ein constantes, während von der Thonerde, der Magnesia und der Kieselsäure ein grosser Theil abgeht.

Die mitgetheilten 52 Analysen habe ich unter 200 Analysen griechischer und kleinasiatischer Chromite herausgelesen. Sie sind eben die am besten stimmenden. Freilich sind dieselben zu theoretischen Untersuchungen nicht die geeignetsten, da sie meist zum Behufe der Ermittlung des Chromoxydgehaltes ausgeführt wurden und es sich dabei nur um die technische Verwerthung handelte. Da sie aber die durchschnittliche Zusammensetzung grösserer Partien der aus den verschiedenen Fundstätten gesammelten Erze sind und nachgewiesen worden ist, dass das Verhältniss des Eisenoxyduls zum Chromoxyde in den reinsten Krystallkörnern, wie im krassesten Gemische mit der tauben Gangart, stets constant ist, so glaube ich, dass die Schlussfolgerung aus diesen Resultaten, was wenigstens die südeuropäischen Chromite anbelangt, vielleicht doch nicht ganz unberücksichtigt zu bleiben verdiene.

Von den analysirten Chromitsorten haben folgende Nummern ein ganz untergeordnetes, sporadisches Vorkommen: No. 1, 2, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 44.

Folgende Nummern bezeichnen reichhaltigere Fundorte, die aber bis jetzt nicht abgebaut worden sind: No. 3, 4, 5, 13, 30, 33, 43, 45, 46, 47.

Folgende Nummern sind Chromite, die meist in Nestern oder Haufwerken vorkommen, seltener Lagerstätten mit bestimmter Fall- und Streichrichtung bilden und abbauwürdig sind und zum Theil schon in grösseren Partien meist nach England und Frankreich auf den Markt gebracht wurden: No. 6, 7, 8, 9, 10, 21, 31, 32, 34, 35, 36, 36a, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 48, 49, 50.

No. 8 und 9 und No. 9a und 10 sind zwei ganz verschiedene Chromitsorten, nach Zusammensetzung und äusserem Ansehen, die von derselben Gegend und fast von derselben Mine herkommen. No. 9 wurde durch längeres Pulvern und Schlemmen von No. 8 und No. 10 ebenso aus No. 9a erhalten. In beiden Sorten sind die Mengen von Chromoxyd und Eisenoxydul zwar verschieden, und darin fusst eigentlich ihr Unterschied; das geschlemmte Pulver jedoch, bei dem, wie man aus der Analyse sieht, die Anreicherung wohl gelungen ist, hat genau dasselbe Verhältniss zwischen diesen beiden Bestandtheilen wie das ursprüngliche Erz. Damit soll aber nicht etwa gesagt sein, dass die Bestandtheile der Chromite auf mechanische Weise zu trennen seien, sondern nur, dass der grösste Theil der tauben Masse durch

Aufbereitung entfernbar sei. Dagegen sind die No. 9 und 10 fast reine Krystallkörner, die, wie die Analyse zeigt, ebenfalls Thonerde, Magnesia und Kieselsäure enthalten, nur aber eben viel weniger. So zwar, dass, wenn diese Körner wirklich kein Gemenge homogener Natur mehr repräsentiren, sondern eine chemische Verbindung nach der Formel $R_3 O_4$, das Vorhandensein von ferneren Molekülen derselben Bestandtheile in Form von accessorischen Bestandtheilen nicht ausgeschlossen zu werden braucht, oder dass es nicht streng gerechtfertigt erscheint, sämtliche durch die Analyse gefundenen Bestandtheile eines noch so reinen Chromitusters in eine bestimmte theoretische Formel zwängen zu wollen.

Ich glaube also behaupten zu dürfen, dass die Analysen der Chromite noch kein getreues Bild von der inneren chemischen Zusammensetzung derselben abgeben, sondern dass zwar im Allgemeinen der Chromiteisenstein den Typus des Magneteisensteins beibehält, dass ausser der nothwendigen Substitution des Eisens im Eisenoxymoleküle durch Chrom auch andere zufällige Substitutionen nach Art der isomorphen Mischungen vorkommen, dass aber nicht die sämtlichen gefundenen Mengen von Magnesium, Calcium und Aluminium als zur Constitution nach der Formel des Magneteisensteins ($R_3 O_4$) gehörig zu deuten seien.

Es genügt, einen Blick auf die angeführten Resultate zu werfen, um, was die beiden Hauptbestandtheile betrifft, zu verstehen, dass noch andere Mengenverhältnisse vorherrschen können, als nur die durch die Formel $R_3 O_4$ gebotenen.

Ist nun das Atomverhältniss der Metallradikale und des Sauerstoffs z. B. in den Analysen:

No. 9	=	1 : 1.32
- 11	=	1 : 1.316
- 36 a	=	1 : 1.367
- 50	=	1 : 1.327 u. s. w.

woraus bei Betrachtung sämtlicher Bestandtheile, was wir oben als unrichtig aufgestellt haben, die allgemeine Formel $R_3 O_4$ entspringt, so ist auch nicht zu läugnen, dass auch zwischen den $Fe O$ - und $Cr_2 O_3$ -Molekülen bestimmte quantitative Relationen bestehen.

Nach diesem Mengenverhältnisse betrachtet, lassen sich die von mir untersuchten Chromeisensteine in vier Kategorien eintheilen, je nachdem nämlich das Verhältniss der Chromoxydmoleküle zu den des Eisenoxyduls gleich 1 : 2, oder 2 : 3, oder 1 : 1, oder 3 : 2 ist.

Das Verhältniss 1 : 2, d. i. die Formel $Cr_2 O_3 + 2 Fe O$ kommt folgenden Chromiten zu: No. 16, 17, 28, 29, 30.

Die Formel 2 : 3 d. i. $2 Cr_2 O_3 + 3 Fe O$ beanspruchen No. 1, 2, 5, 6, 11, 12, 13, 14, 36, 40, 41, 42.

Die Formel 1 : 1 oder $\text{Cr}_2 \text{O}_3 + \text{Fe O}$ die No. 3, 4, 7, 9a, 10, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 32, 34, 35, 37, 38, 39, 46, 47, 48, 49, 50.

Die Formel 3 : 2 oder $3\text{Cr}_2 \text{O}_3 + 2\text{Fe O}$ die No. 8, 9, 31, 36a, 43, 44, 45.

Dass dieses Verhältniss ein constantes bei einem und demselben Chromite ist, davon geben die Analysen sub No. 9 und 10 ein sprechendes Zeugniß. Interessant ist dabei, dass man dieses Verhältniss bei geographisch nachbarlichen Chromitablagerungen in der Regel eingehalten findet; merkwürdig aber ist überdies, dass man manchmal, wie z. B. auf dem Gute Haziskos in Phthiotis, wo die beiden Chromitsorten 8, 9 und 9a, 10 an zwei nicht 500 Meter entfernten Punkten auftreten, in einer und derselben Chromitablagerung so chemisch differente Varietäten dicht neben einander findet. No. 8, 9 enthält $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ und Fe O im Verhältnisse 3 : 2, während das von No. 9a, 10 = 1 : 1 ist.

Um die angeregte Frage mit Bestimmtheit zu entscheiden, müsste man eben Krystalle haben.

Athen, den 12. Februar 1877.

91. Otto N. Witt: Zur Geschichte des Chrysoïdins.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wie ich aus dem mir soeben zugekommenen Hefte No. 2 dieser Berichte ersehe, hat Hr. A. W. Hofmann in der Sitzung der Gesellschaft eine Mittheilung über „einen neuen orangerothern Farbstoff“, das Chrysoïdin, veröffentlicht. Hr. Hofmann hat in der Literatur keine Angaben über diesen Körper finden können und hat ihn nach einigen Versuchen als Diamidoazobenzol erkannt.

Ich mache mir ein Vergnügen daraus, Hrn. Hofmann's Arbeit durch Mittheilung einiger geschichtlicher Daten zu ergänzen.

Das Chrysoïdin ist von mir im Januar 1876 dargestellt und gleich darauf dessen Bereitung im Grossen in den Anilinfarbenfabriken der HH. Williams, Thomas & Dower in Brentford und Fulham bei London eingeführt worden, wo dasselbe seit April vorigen Jahres regelmässig fabricirt worden ist. Das im Handel befindliche Produkt besteht indessen nicht, wie Hr. Hofmann angiebt, aus grossen, gut ausgebildeten Krystallen, sondern aus einem feinen Krystallpulver. Die von Hrn. Hofmann untersuchten Krystalle sind von uns zur Vertheilung an wissenschaftliche Autoritäten und für Ausstellungszwecke bereitet worden.

Seit seiner ersten Bereitung habe ich das Chrysoïdin auch von