

BEITRÄGE
ZUR
CHEMISCHEN KENNTNISS
DER
MINERALKÖRPER

VON
MARTIN HEINRICH KLAPROTH,

Professor der Chemie bei der Königl. Preuss. Artillerie-Akademie; Assessor Pharmaciae bei dem Königlichen Ober-Collegio medico; und privilegirtem Apotheker zu Berlin; Mitglieder der Königl. Preussischen Akademie der Wissenschaften, wie auch der Akademie der Künste und mechanischen Wissenschaften zu Berlin; der Königl. Societäten der Wissenschaften zu London und zu Kopenhagen; der Kurfürstlich Maynzischen Akademie der Wissenschaften zu Erfurt; der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin, der Märk. ökonomischen Gesellschaft zu Potsdam, der naturforschenden Gesellschaft zu Halle, der mathematischen, physikalischen Gesellschaft zu Erfurt, und der Societät der Bergbaukunde; correspondirendem Mitgliede der freien pharmaceutischen Societät zu Paris, imgleichen der medic. chirurg. und pharmac. Societät zu Brüssel.

Zweiter Band.

POSEN, BEI DECKER UND COMPAGNIE,
UND

BERLIN, BEI HEINRICH AUGUST ROTTMUND

M D C C K C V I I .



XXVII.

Chemische Untersuchung

des

S p i n e l l s.

Der Spinel scheint mit zu denjenigen Edelsteinarten zu gehören, welche die Alten unter dem Namen: Hyacinth, begriffen haben; indem sie die Farbe desselben nicht als gelblichroth, wie die unseres heutigen Hyacinths, sondern als lichte violettroth, auch rosenroth, beschreiben. Plinius z. B. sagt: *) „*Multum ab Amethysto distat Hyacinthus, tamen e vicino descendens. Differentia haec, quod ille emicans in Amethysto fulgor violaceus, dilutus est in Hyacintho.*“, Epiphanius zählet 5 Arten des Hyacinths auf, davon er die dritte *Νάτιβος* **) nennt, welche, nach Salmasius, von einer Farbe gewesen ist „*qui inter roseum est et dilutiorem.*“, Die Veranlassung, daß unser heutige Hyacinth für den Hyacinth der Alten angesehen worden, liegt vermuthlich in fol-

*) Libr. 37. C. 9.

**) Vom arabischen Worte: Natif, eine rothe Pastelfarbe.
S. Joan. de Laet *de gemmis et lapid.* Lugd. Batav. 1647.

gender Stelle des Plinius: *) „*Hyacinthos Aethiopia*
„*mittit et Chrysolithos aureo colore translucetes.*„ Man
lese aber, nach einer gegründeter Kritik, wie fol-
get: „*marcescens celerius nominis sui flore Hyacinthus.*
Aethiopia mittit et Chrysolithos etc.„ so hat „*aureus*
color„ des letztern, der bekanntlich unser heutiger
Topas war, auf „*Hyacinthus*„ keinen weitem Bezug;
und wir haben zugleich einen scheinbaren Wider-
spruch im Plinius weniger.

Bekanntermaassen ist der Spinell bisher unter
dem Rubin, und zwar als dessen zweite Art, auf-
gestellt worden; da die erste Art den eigentlichen,
oder echten Rubin in sich begriff. Seitdem aber R o m é
de l'Isle **) auf die abweichende Krystallbildung
beider Edelsteinarten aufmerksam gemacht hat, wel-
che nach seiner Beobachtung bei dem echten Rubine,
dessen Vaterland Pegu ist, in der langgezogenen
doppelten sechsseitigen Pyramide bestehet, so haben
die neuern Mineralogen davon Grund hergenommen,
diesen dem Sapphire als eine rothe Abänderung des-
selben unterzuordnen; den Spinell aber als eine be-
sondere Gattung aufzustellen; für welche Unterschei-
dung überdem auch die Verschiedenheit in der
Härte und der eigenthümlichen Schwere spricht.

In zweifelhaften Fällen würde vorzüglich noch
die Beschaffenheit des Bruchs für die Gattung zu

*) l. c.

**) *Cristallographie* T. I. p. 213.

entscheiden haben: da im Spinelle ein blätteriges Gewebe, mit dreifachem Durchgange der Blätter, zu Grunde liegt; der Sapphir hingegen nach allen Richtungen nur einen flachmuschligen Bruch zeigt. *)

Am sichersten könnte jedoch hierin die chemische Analyse entscheiden; wozu aber, was den in sechsseitigen Pyramiden krystallisirten Rubin, oder den rothen Sapphir betrifft, das außerordentlich seltene Vorkommen desselben im rohen Zustande noch wenig Hoffnung giebt.

Die Grundgestalt des Spinells ist das Octaedron, oder die doppelt vierseitige Pyramide, welche Krystallfigur häufig in vollständiger Regelmäßigkeit vorkommt, aber auch fast eben so oft sehr mannichfaltigen Abänderungen unterworfen ist; deren Auseinandersetzung und Beschreibung sich vornemlich Herr Abbé Estner **) mit großem Fleiße und seltener Genauigkeit unterzogen hat.

Die Farbe des Spinells ist nicht minder veränderlich, indem sie fast durch alle Abstufungen der Röthe geht; welche Abänderungen der Farbe die bei den Edelsteinhändlern gebräuchliche Unterabtheilung der Rubingattung überhaupt, nächst dem eigentlichen Rubine, in Almandin, Spinell, Ballas, Rubicell veranlaßt.

Die rothe Farbe dieses Edelsteins ist nicht nur sehr feuerbeständig; sondern sie wird in dessen

*) Estner Mineralogie II. B. I. Abth. S. 96. 97.

**) l. c. S. 73. seq.

blassen Abänderungen durch ein vorsichtiges Glühen noch mehr erhöht. Von dieser Eigenschaft wissen die Einwohner von Zeilan, nach dem Zeugnisse des Julius Scaliger,*) Gebrauch zu machen; und es liegt in diesem Kunstgriffe vielleicht der Grund, warum wir die an geschnittenen schönen Rubinen so sehr zu bewundernde hohe, prachtvolle Farbe so selten an rohen Steinen wahrnehmen.

Zu den seltenern Abänderungen in der Farbe gehören: der ganz farbenlose und wasserhelle Spinell, davon in der Krystallensammlung des Herrn Macie in London ein vollständiges Octaëdron befindlich; der sapphirblaue, in der Sammlung des Herrn Francis Greville ebendasselbst; der grüne, dergleichen Herr Hawkins besitzt, u. s. w. Ein abermaliger Beweis, dafs, bei Bestimmung der Edelsteine, die Farbe nur zu einem untergeordneten Charakter dienen kann.

Das eigenthümliche Gewicht des Spinells in ausgesuchten Krystallen habe ich von: 3,570 bis 3,590 gefunden.

* * *

Obschon ich bereits vor einigen Jahren eine chemische Zergliederung des Spinells versucht und mitgetheilt habe, **) so schien mir doch ein und

*) Exercitat. CXVIII.

**) Beob. u. Entd. a. d. Naturk. 3. B. Berlin 1789. S. 336.

anderer, damals nicht bis zur völligen Gewissheit berichtiger Umstand, einen nochmaligen Zergliederungsversuch zu fordern. Der Erfolg davon hat mich belehrt, daß, bei jener frühern Analyse des Spinells, ein darin nicht vermutheter Bestandtheil, die Bittersalzerde, ganz übersehen worden. Unter mehrern Versuchen, welche ich zur genauen Auffindung des Verhältnisses dieses neuentdeckten Bestandtheils unternommen, hebe ich denjenigen aus, bei dessen Verfahren ich dem Zwecke am nächsten gekommen bin.

a) Einhundert Gran roher Spinell aus Zeilan, in ausgesuchten Krystallen, welche zuvor im Stahlmörser in ein gröbliches Pulver verwandelt worden, wurden in der Feuersteinschaale mit Wasser höchst fein gerieben. Nachdem das wieder trockne Steinpulver gelinde geglühet worden, fand sich eine, von der Reibeschaale herrührende Gewichtsvermehrung von 9 Gran.

b) Das Steinpulver wurde mit zwei Unzen Salzsäure übergossen und damit stark digerirt. Nachdem die Säure bis beinahe zur Trockne abgedunstet, wurde die Masse mit Wasser verdünnt, aufs Filtrum gebracht, und die gelbgefärbte salzsaure Auflösung mit ätzendem Ammoniak übersättigt. Es fiel Eisenkalk in braunen Flocken, welcher gesammelt und geglühet $1\frac{1}{2}$ Gran wog.

c) Die davon befreiete Flüssigkeit wurde durch Abdampfen in die Enge gebracht, mit Salzsäure

genau neutralisirt, und nun mit aufgelösetem klee-sauren Pflanzenalkali versetzt. Es fiel klee-saure Kalkerde nieder, die sorgfältig gesammelt, und in der Grube einer festen Holzkohle, mittelst des Löthrohrs ausgeglühet, $\frac{3}{4}$ Gran reine Kalkerde gab. In Salpetersäure aufgelöset, und mit Schwefelsäure versetzt, bildete sie Selenit.

d) Das durch Salzsäure ausgezogene Steinpulver wurde mit zehnfacher Menge einer zur Hälfte aus Aetzsalz bestehenden Lauge, im silbernen Tiegel übergossen, im Sandbade zur trocknen Masse abgeraucht, und hierauf eine Stunde lang geglühet. Die mit heißem Wasser wieder aufgeweichte Masse hinterließ im Seihepapier 54 Gran an der Luft getrockneten, isabellgelben Rückstand.

e) Diese 54 Gran wurden aufs neue mit zehnfacher Menge der nemlichen Aetzlauge eingedickt und geglühet. Die in Wasser aufgeweichte Masse hinterließ jetzt 43 Gran lufttrocknen, zartpulverigten Rückstand.

f) Die alkalische Auflösung d) und e), welche gelblich gefärbt erschien, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, und der Niederschlag durch mehrere Säure wieder klar aufgelöset. Mildes Pflanzenalkali fällte daraus kochend einen Niederschlag von sehr beträchtlichem Umfange, welcher nach dem Aus-süßen in Schwefelsäure aufgelöset wurde. Die Auflösung erschien mit einer schleimartigen Zähigkeit. In die Wärme gestellt, wurde sie völlig flüssig, und

es schied sich ein zartes weißes Pulver aus, welches gesammelt, ausgesüßt, und an der Luft getrocknet, 95 Gran wog. Die davon abgesonderte schwefelsaure Flüssigkeit wurde einstweilen zurückgestellt.

g) Diese 95 Gran wurden mit dreifacher Menge Aetzsalz gelinde geglühet. Mit Wasser wieder aufgeweicht und filtrirt, blieb nur ein geringer Rückstand, welcher, nachdem er ausgesüßt worden, sich bis auf wenige Flocken, in Schwefelsäure auflösete.

h) Aus jener alkalischen Auflösung g) wurde der vom Aetzsalz aufgenommene Antheil durch Schwefelsäure gefällt, durch ein Uebermaafs wieder aufgelöset, durch mildes Alkali kochend gefällt, und der ausgesüßte Niederschlag in Schwefelsäure aufgelöset.

i) Sämmtliche schwefelsaure Auflösung f) g) h) wurde zusammen durch Abdampfen in die Enge gebracht. Die gallertartige Consistenz, zu welcher sie gerann, zeigte eine vorgegangene Ausscheidung der Kieselerde an. Sie wurde mit vielem Wasser verdünnt, digerirt, und die Kieselerde aufs Filtrum gesammelt.

k) Hierauf wurde die schwefelsaure Auflösung, mittelst hinzugetropfter Auflösung des essigsaueren Pflanzenalkali, *) und gelinder Verdunstung, zur Krystallisation befördert. Sie lieferte in den er-

*) Anmerk. Um der zur Krystallisirung zu befördernden schwefelsauren Alaunerde die dazu erforderliche Menge Pflanzenalkali mitzuthellen, wende ich letzteres anjetzt

sten Anschüssen regelmässige und reine Alaunkrystalle. Da aber die Auflösung gegen das Ende eine grünliche Farbe annahm, so wurde sie mit Blutlaugensalz versetzt. Es erfolgte ein geringer blauer Niederschlag, in welchem der Eisenkalk nur zum $\frac{1}{2}$ Gran in Anschlag zu bringen war. Die nun eisenfreie Auflösung wurde kochend durch mildes Pflanzenalkali zersetzt, der Niederschlag aufs neue in Schwefelsäure aufgelöset, gänzlich zur Krystallisation befördert, und der erhaltene Alaun dem obigen beigefügt.

l) Ich schritt nunmehr zur fernern Zergliederung der vom ätzenden Laugensalze unauflöslich zurückgelassenen 43 Gran e). In verdünnte Schwefelsäure getragen, löseten sie sich sogleich, unter Zurücklassung einiger Kieselerde, auf. Die davon befreiete Auflösung wurde nunmehr mit einem geringen Antheile essigsäuren Pflanzenalkali versetzt, und, durch Verdunsten an der Luft, der freiwilligen Krystallisation überlassen. Zuerst erschienen noch einige einzelne Alaunkrystallchen; hierauf aber schofs sie gänzlich zu Bittersalz an.

m) Um das erhaltene Bittersalz von dem noch mit ihm verbundenen Alaune zu scheiden, wurde es in einem Porzellantiegel $\frac{1}{2}$ Stunde stark geglühet, die gebrannte Salzmasse alsdann in Wasser aufge-

am bequemsten in seinem mit Essigsäure gesättigten Zustande an. Hierdurch entgehe ich der Gefahr, durch eine leicht im Uebermaafs hinzukommende Menge des freien Alkali, einen Theil des in der Bildung begriffenen Alauns zu zersetzen.

weicht und filtrirt. Die dadurch abgeschiedene Alaunerde wurde in Schwefelsäure aufgelöst, und gehörig zu Alaun krystallisirt.

n) Die reine Bittersalzauflösung wurde kochend durch Pflanzenalkali gefällt. Die erhaltene ausgesüfste und getrocknete Bittersalzerde wog, im kohlungesäuerten Zustande $20\frac{1}{2}$ Gran, stark ausgeglühet aber $8\frac{1}{4}$ Gran.

o) Die gesammelten Aussüfswässer, von welchen das, in f) bei Fällung der schwefelsauren Auflösung durch mildes Pflanzenalkali erhaltene, die gelbe Farbe der ersten Auflösung beibehalten hatte, wurden zusammen bis zur trocknen Salzmasse abgedampft. Die bei deren Wiederauflösung in Wasser sich noch angefundene wenige Erde wurde, sammt den bei g) übriggebliebenen Flocken, mit Aetzsalz geglühet, und hierauf durch Schwefelsäure in Alaun- und Kieselerde zerlegt.

p) Sämmtlicher erhaltener Alaun k) l) m) und o), dessen Menge in 665 Gran bestand, wurde nunmehr in Wasser aufgelöst, und kochend durch mildes Weinsteinalkali zersetzt. Mit heißem Wasser ausgesüfst und in mäßiger Wärme gelinde getrocknet, wog die erhaltene Alaunerde 221 Gran. Nachdem sie aber, durch Digestion mit destillirtem Essig und nachherige Sättigung desselben mit Ammoniak, gereinigt, aufs neue ausgesüfst, und zuletzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang scharf ausgeglühet worden, betrug ihr Gewicht $74\frac{1}{2}$ Gran.

q) Die gesammelte Kieselerde i) l) o) wurde nunmehr $\frac{1}{2}$ Stunde lang geglühet. Das Gewicht war $24\frac{1}{2}$ Gran. Nach Abzug der von der Reibeschale hinzutretenen 9 Gran a), bleiben für den Gehalt des Spinells $15\frac{1}{2}$ Gran.

Aus gegenwärtiger Analyse gehen nun die Bestandtheile des Spinells im Hundert folgendergestalt hervor:

Alaunerde	p)	-	-	-	-	74,50
Kieselerde	q)	-	-	-	-	15,50
Bittersalzerde	n)	-	-	-	-	8,25
Eisenkalk	b)	1,25	}	-	-	1,50
	k)	0,25				
Kalkerde	c)	-	-	-	-	0,75
						<u>100,50</u>

Dafs, ungeachtet des in der Regel unvermeidlichen Verlustes an der Gewichtsumme der geforderten Bestandtheile, hier vielmehr ein Ueberschufs von $\frac{1}{2}$ Gran sich findet, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dafs das Ausglühen nicht im Stande ist, jene in den gleichen Grad der Trockenheit zu versetzen, den der noch unzerlegte Stein in seinem natürlichen Zustande besitzt.

* * *

Aus einem anderweitigen, mit dem Spinelle angestellten Zergliederungsversuche, davon die ausführliche Beschreibung überflüssig seyn würde, indem er nur gediënt hat, dem vorstehenden den Weg

zu bahnen, will ich blofs folgende Erscheinung ausheben. Nach geschehener Aufschliessung des Spinells durch abwechselnde Behandlung mit Aetzsalz und Salzsäure, wurde die aus der salzsauren Auflösung durch Ammoniak gefällte Erde in Aetzlauge getragen. Sie lösete sich darin zum grossen Theile, aber nicht gänzlich, auf. Dieser unaufgelöset zurückgebliebene Theil wurde hierauf in Salzsäure aufgelöset, und, nach Abscheidung einiger zum Vorschein gekommenen Kieselerde, durch Abdunsten wieder in die Enge gebracht.

Nach einigen Tagen hatte sich darin eine Menge kleiner Krystallgruppen angefunten, aus klaren und, wie es schien, vierseitigen, etwas flachen Säulchen bestehend; davon meistens zwei und zwei in Form eines Andreaskreuzes zusammen gewachsen waren, andere aber sich zu 3 und mehrern sternförmig zusammen gefügt hatten.

Sie waren in Wasser leicht auflöslich. Mit ätzendem Ammoniak zersetzt, erschien der Niederschlag wegen einer noch dabei befindlichen Verunreinigung mit Eisen, hellbräunlich. Nachdem er hiefauf in Schwefelsäure aufgelöset, und diese neue Verbindung aufs langsamste zur Krystallisation befördert wurde, erschienen zuerst Alaunkrystalle; worauf die übrige Auflösung nach und nach in vierseitig-säulenförmige Bittersalzkrytalle anschofs.

Jene Krystallisation der mit Alaunerde gemischten Bittersalzerde in Salzsäure schien mir anmerkenswerth.
