

Es wäre daher wünschenswerth, dass die Eigenschaften des reinen Stilpnomelans von Neuem geprüft würden, um die Zweifel über Identität oder Verschiedenheit zu beseitigen.

## XXI.

### Ueber eine neue Darstellungsweise einiger krystallisirter Mineralien.

Von

H. Ste.-Claire Deville und H. Caron.

(*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 16.) p. 764).

Es ist uns gelungen, Metalloxyde, Spinelle und Silicate im krystallisirten Zustande darzustellen. Die dabei benutzten Methoden, bei welchen eine sehr hohe Temperatur wirksam war, werden auch in andern Fälle anwendbar sein.

Als eines der besten Mittel erkannten wir die wechselseitige Zersetzung der flüchtigen metallischen Fluorüre und der nicht flüchtigen oder flüchtigen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Da nur wenige Fluormetalle absolut nichtflüchtig sind, ist diese Reaction fast immer möglich.

1) Weisser *Korund* bildet sich sehr leicht und in sehr schönen Krystallen, wenn man in einen Kohlentiegel Fluoraluminium bringt, auf welches man eine kleine mit Borsäure gefüllte Capelle aus Kohle stellt. Der Kohlentiegel wird mit seinem Deckel versehen und, gut vor der Einwirkung der Luft geschützt, ungefähr eine Stunde zur Weissgluth erhitzt. Die Dämpfe von Fluoraluminium und von Borsäure treffen sich in dem zwischen den Substanzen vorhandenen freien Raume, zersetzen sich gegenseitig und geben Korund und Fluorbor. Die Krystalle besitzen die optischen und krystallographischen Eigenschaften, so wie die Härte und die Zusammensetzung des natürlichen Korund. Man erhält auf diese Weise grosse Krystalle von mehr als 1 Cm. Länge, sehr breit, aber nicht dick.

2) *Rubin*. Derselbe wird auffallend leicht und nach derselben Methode erhalten. Man braucht nur dem Fluoraluminium eine kleine Menge Fluorchrom zuzusetzen. Die Erhitzung geschieht in einem Thontiegel und die Borsäure wird in ein Platinschälchen gebracht. Die violett-rothe Farbe dieser Rubine ist dieselbe wie die der natürlichen und wird durch Chromoxyd hervorgebracht.

3) *Sapphir*. Der blaue Sapphir entsteht unter denselben Umständen wie der Rubin. Er ist gleichfalls durch Chromoxyd gefärbt. Der einzige Unterschied, welcher zwischen beiden besteht, ist die Menge der färbenden Substanz und vielleicht auch der Oxydationszustand des Chroms. Die Analyse kann in diesem Falle nichts entscheiden, weil die Menge der färbenden Substanz zu gering ist. Bei einigen Darstellungen erhielten wir nebeneinander rothe Rubine und Sapphire vom schönsten Blau und von gleicher Farbe wie der orientalische Sapphir.

4) *Grüner Korund*. Wenn die Menge des Chromoxyds sehr beträchtlich ist, erhält man sehr schöne grüne Korunde, wie der Uwarowit, welcher nach den Analysen von Damour 25 p. C. Chromoxyd enthält. Dieser Korund findet sich immer in den Theilen des Apparats, wo sich das Fluorchrom in Folge seiner geringeren Flüchtigkeit verdichtet.

5) *Eisenoxydoxydul*. Durch Eisenfluorid und Borsäure erhält man lange Nadeln, welche durch Aneinanderreihung von regulären Octaëdern entstehen und mit einem kleinen vollkommen ausgebildeten Octaëder endigen. Es ist hiernach klar, dass sich das Eisenoxyd bei hoher Temperatur theilweise reducirt, was wir auch durch andere Versuche constatirt haben.

6) *Zirkon*. Man erhält denselben in kleinen regelmässigen Krystallgruppen und in sehr hübschen dendritischen Formen, ähnlich denen des Salmiaks. Er wird auf dieselbe Weise wie der Korund dargestellt und ist vollkommen unlöslich in allen Säuren, selbst in concentrirter Schwefelsäure. Schmelzendes Kali verändert ihn nicht, nur von zweifach schwefelsaurem Kali wird er zersetzt unter Bildung des charakteristischen, unlöslichen Doppelsulfats von Zirkonerde und Kali.

7) Wir haben nach dieser Methode noch andere krystallisirte Metalloxyde dargestellt, mittelst der Fluorüre von Uran, Titan und Zinn; haben aber ihre Zusammensetzung und Krystallform noch nicht bestimmt.

8) *Cymophan oder Chrysoberyll*. Man mischt gleiche Aequivalente von Fluoraluminium und Fluorberyllium und zersetzt den Dampf derselben mittelst Borsäure in dem beschriebenen Apparate. Die erhaltenen Krystalle sind den von Amerika zu uns kommenden völlig gleich, und zeigen die herzförmigen Rauten und dieselben convergirenden Streifen, welche diese Species charakterisiren. Wir erhielten Krystalle von Cymophan von mehreren Milim. Länge und sehr vollkommen ausgebildet.

9) *Gahnit*. Zur Darstellung dieses Spinells muss man das Gemenge von Fluoraluminium und Fluorzink in eiserne Gefässe, die Borsäure in ein Platinschälchen bringen. Der Gahnit setzt sich an verschiedenen Theilen des Apparats in sehr schönen und sehr glänzenden regulären Octaëdern krystallisirt an. Sie sind sehr stark gefärbt, ohne Zweifel von dem Eisen des Tiegels.

10) *Staurolith*. Man kann Silicate darstellen gewöhnlich in sehr kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen, die oft messbar sind mittelst eines Apparats, den wir beschreiben werden, wenn man den Dampf flüchtiger Fluorüre mit Kieselsäure in Berührung lässt, welche man statt der Borsäure in das Schiffchen bringt. Auf diese Weise erhält man ein krystallisirtes Produkt, vom Ansehen und der Zusammensetzung des Staurolith und mit dessen wesentlichen Eigenschaften begabt. Es ist ein zweibasisches Silicat von der Formel  $\text{SiAl}_2$ .

11) *Verschiedene Silicate*. Dieselbe Substanz erhält man mit ausserordentlicher Leichtigkeit durch Erhitzen von Thonerde in einem Strome von gasförmigem Fluorsilicium bei erhöhter Temperatur. Die amorphe Thonerde wandelt sich dadurch in ein Gewebe von Krystallen, das die Zusammensetzung des Stauroliths hat. Wir haben neuerlich messbare Krystalle erhalten und werden diese später beschreiben. Bei Anwendung dieser Methoden zur Darstellung anderer Silicate, deren Basen flüchtige Fluorüre, wie

die Beryllerde und das Zink geben, erhielten wir z. B. Zircon in kleinen Krystallen vom Ansehen des natürlichen Zircons und mit dessen charakterischem Glanze.

Aus den vorstehenden Versuchen, die wir noch weiter fortsetzen werden, ergibt sich, dass man bei Zersetzung des Fluorsiliciums durch die Oxyde nur Silicate mit sehr geringem Kieselsäuregehalt erhält, so dass auf diese Weise nur sehr basische Silicate entstehen. So erhielten wir bei den Versuchen Smaragd darzustellen durch Reaction des Fluoraluminiums und Fluorberylliums auf Kieselsäure, eine in hexagonalen Blättchen krystallisirte sehr harte Masse, die wir für Smaragd hielten, von der aber die Analyse zeigte, dass sie zu wenig Kieselsäure enthält.

Man wird bemerkt haben, dass das Fluoraluminium die Kieselsäure unter Bildung von Fluorsilicium und Staurolith zersetzt, sowie dass ebenso das Fluorsilicium in Berührung mit Thonerde zur Entstehung von Fluoraluminium und Staurolith Veranlassung giebt. Es ist dies die Ursache, dass alle Thonmassen zu unseren Schmelzgefässen endlich fast gänzlich in ein Haufwerk von Krystallen umgewandelt werden, das fast ausschliesslich aus Staurolith besteht und dass in Gegenwart einer Thonmasse die flüchtigen fluorhaltigen Verbindungen dazu dienen können, um die Krystallisation von unschmelzbaren Substanzen bei den Temperaturgraden, bei welchen die Fluorürdämpfe wirken, zu vermitteln. Es bleibt in der That keine Spur Fluor in den unter dem Einfluss der Fluorüre gebildeten Silicaten.

Wir glauben, dass unsere Versuche nicht ohne Nutzen zur Erklärung gewisser Thatsachen in der Natur sind. Schon weiter oben haben wir erwähnt, dass die Mitwirkung des Fluors bei der Entstehung der auf Gängen vorkommenden Mineralien von den Geologen und besonders von Daubrée angenommen wird.

12) Noch sei erwähnt, dass wir auch Rutil oder Titansäure dargestellt haben durch Zersetzung eines schmelzbaren Titanats, besonders des titansauren Zinnoxiduls, mittelst Kieselsäure.

Bei Gelegenheit dieser Versuche erhielten wir oft in dem Zinnbade eine glänzende, in breiten, leicht spaltbaren Blättern krystallisirte, metallische Masse in Auflösung, welche von dem Zinn durch Chlorwasserstoffsäure getrennt werden kann, da sie von dieser nur sehr wenig angegriffen wird. Diese merkwürdige Substanz ist eine Legirung von Eisen und Zinn nach gleichen Aequivalenten. Ihr Ansehen und ihre chemischen Eigenschaften bieten einiges Interesse dar.

---

## XXII.

### Ueber den Isomorphismus der Fluosilicate und der Fluostannate, so wie über das Atomgewicht des Siliciums.

Von

C. Marignac.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 18.) p. 854.*)

Bei keinem einfachen Körper herrscht über das Atomgewicht mehr Ungewissheit als bei dem Silicium. Man hat für die Kieselsäure die vier Formeln  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_3$  angenommen, wovon namentlich die beiden letzteren die meisten Anhänger gefunden haben.

Berzelius hatte schon längst beobachtet, dass die Zusammensetzung der Fluosilicate mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf die Formel  $\text{SiO}_2$  führt, aber dennoch zog er es vor, in der Kieselsäure 3 Aeq. O anzunehmen. Er stützte sich dabei hauptsächlich auf die Zusammensetzung des Feldspaths, welcher nach dieser Hypothese ein neutrales Salz mit sehr einfacher Formel wird, während er bei Annahme von  $\text{SiO}_2$  ein saures Salz mit sehr zusammengesetzter Formel würde. Da der Feldspath ausserdem das am häufigsten vorkommende Silicat ist, so glaubte Berzelius, für die Kieselsäure die Formel nehmen zu