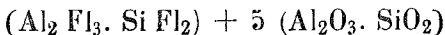


Mittheilungen
aus dem
analytischen Laboratorium in Zürich.
(April 1866.)

I. Ueber die Constitution des Topases
von
G. Städeler.

Der Topas gehört zu den Mineralien, über deren Constitution sehr abweichende Ansichten ausgesprochen worden sind. Während man Anfangs den Fluorgehalt desselben ganz übersah oder ihn doch nur sehr gering fand, zeigten spätere Untersuchungen, dass dieses Element einen sehr wesentlichen Bestandtheil ausmacht. Forchhammer fand im basilianischen Topas (nach der Berechnung von Rammelsberg) 18,40 Proc. Fluor, im Topas von Trumbull 18,42 Proc., in dem von Finbo 18,88 Proc. und im Pyknit sogar 19,62 Proc.

Neue sorgfältige Analysen des Topases von verschiedenen Fundorten verdanken wir Rammelsberg*), durch welche zuerst mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde, dass der Pyknit in seiner Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Topas übereinstimmt. Aus seinen Analysen berechnete Rammelsberg die Formel:



*) Monatsber. der Berl. Acad. 1865 — Centralbl. 1866 Nr. 1

die mit Ausnahme des Fluors mit den durch Analyse gefundenen Werthen genügend übereinstimmt. Der Formel gemäss würde der Fluorgehalt des Topases 17,5 Proc. betragen, während er sich nach den Analysen von Rammelsberg und von Forchhammer wesentlich höher herausstellt. Nur im Topas von Brasilien und von Trumbull fand Rammelsberg nur 16,12 Proc. Diesen Bestimmungen stehen aber die von Forchhammer gegenüber, welcher im ersten 18,40, in letzterem 18,42 Proc. Fluor nachgewiesen hat. — Ueberhaupt gehören die Methoden, welche wir zur Bestimmung des Fluors besitzen, noch immer zu den mangelhaftesten und Rammelsberg selbst führt an, dass die Bestimmung des Fluors, trotz aller Mühe und Sorgfalt, nicht so scharf ausfalle, als die Bestimmung anderer Elemente. Sicher ist aber kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass die Fluorbestimmung zu hoch ausfallen könne; der Fehler fällt im Gegentheil immer auf die andere Seite und ganz besonders bei solchen Körpern, die wir durch Glühen mit kohlen saurem Kali oder Natron aufschliessen müssen. Forchhammer spricht sich sogar entschieden dahin aus, dass es unmöglich sei, dem Topas durch Schmelzen mit kohlen sauren Alkalien alles Fluor zu entziehen. Diese Annahme lässt sich bezweifeln; richtig ist es aber, dass man beim Aufschliessen mit kohlen sauren Alkalien nicht die ganze Menge des Fluors erhält, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Erhitzt man reines Fluornatrium im bedeckten Platin-Tiegel über einer gewöhnlichen Gaslampe, so findet keine Gewichtsabnahme statt, auch nicht bei mässiger Hitze des Gebläses; beim Oeffnen des Tie-

gels tritt aber sofort Verminderung des Gewichtes ein; 0,7556 Grm. Fluornatrium verloren in 5 Minuten 2,5 Proc. an Gewicht. Wiederholt man den Versuch mit Fluorkalium, so werden die Verluste beträchtlich grösser, 1,9026 Grm. Fluorkalium verloren im offenen Tiegel nach 15 Minuten im Gasgebläse 9 Proc. — Fluorkalium und Fluornatrium verhalten sich also auch in dieser Hinsicht ganz so, wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

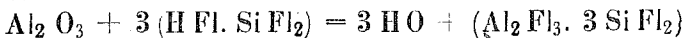
Bei der Aufschliessung des Topases durch Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien entwickelt sich nun Kohlensäure, also ein Gasstrom aus der glühend schmelzenden Masse, und es sind daher alle Umstände vorhanden, eine Verdampfung des Fluormetalls und somit einen Verlust an Fluor herbeizuführen. Wir müssen desshalb die höchsten Fluorbestimmungen, welche wir besitzen, als solche betrachten, welche der Wahrheit am nächsten kommen, und es kann somit der Topas nicht weniger als 19,62 Proc. Fluor enthalten.

Nehmen wir zur Berechnung der Formel das Mittel der sämtlichen von Rammelsberg ausgeführten und sehr gut übereinstimmenden Analysen des Topases und führen dabei die obige Fluormenge ein, so gelangen wir zu dem sehr einfachen Aequivalentverhältniss: $\text{Si Al}_2 \text{Fl O}_4$, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

	Berechnet.		Gefunden.
1 Aeq. Silicium	14	15,17	15,56
2 „ Aluminium	27,3	29,58	29,96
1 „ Fluor	19	20,58	19,62
4 „ Sauerstoff	32	34,67	34,86
	92,3	100,00	100,00.

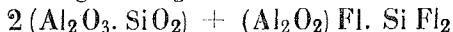
Eine ebenso genügende Uebereinstimmung mit der Rechnung zeigen auch Forchhammer's Analysen. Der Siliciumgehalt wurde von ihm nicht in allen Fällen direct bestimmt; die Aluminiumbestimmung gab für den Topas von Brasilien 29,19, von Finbo 29,34 und von Trumbull 29,77, also im Mittel 29,43 Proc. — Ich glaube, dass man an der Richtigkeit des aufgefundenen Aequivalentverhältnisses nicht zweifeln kann.

Da der Topas ebenso wie alle Fluorkieselmetalle beim Erhitzen unter Entwicklung von Fluorkiesel zer- setzt wird, so liegt es nahe, eine Aluminiumverbin- dung der Fluorkieselwasserstoffsäure im Topas anzu- nehmen, indess kann diese nicht die von Ram- melsberg angenommene Zusammensetzung haben: $\text{Al}_2\text{Fl}_3 \cdot \text{Si Fl}_2$. Ich glaube nicht, dass ein solches Salz existirt, denn wird aller Sauerstoff der Thonerde durch das Fluor der Fluorkieselwasserstoffsäure er- setzt, so muss eine Verbindung mit 3 Aeq. Fluorsili- cium resultiren:

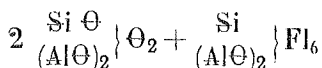


Bei Annahme eines solchen Kieselfluoraluminiums im Topas lässt sich aber aus den Analysen keine an- nehmbar Formel berechnen.

Da die Fluorkieselwasserstoffsäure, wenn wir $\text{Si} = 14$ setzen, 3 Aeq. Fluor enthält, so müssen wir, um zu einer Formel zu gelangen, zunächst das oben entwickelte Aequivalentverhältniss im Topas verdreifachen, also: $\text{Si}_3 \text{Al}_6 \text{Fl}_3 \text{O}_{12}$, und es ergibt sich daraus ungezwungen die Formel:

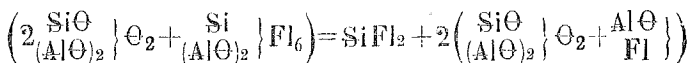


oder typisch und bei Einführung der Atomgewichte ($\text{O} = 16, \text{Si} = 28$), wobei sich die Formel verdoppelt:

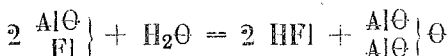


Der Topas ist also ein Doppelsalz von Fluorkieselaluminyl mit kieselsaurer Thonerde; in beiden Gliedern der Formel tritt das Aluminyl (AlΘ) als einatomiges Radikal auf, den Wasserstoff in der Fluorkieselwasserstoffsäure und im Kieselsäurehydrat Atom für Atom vertretend.

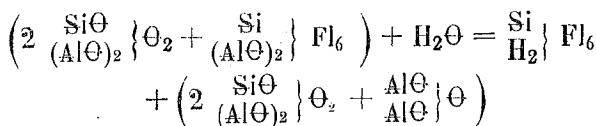
Wir wissen vom Fluorkieselkalium und andern Fluorkieselverbindungen, dass sie bei Glühhitze die ganze Menge des Siliciums in der Form von Fluorsilicium verlieren, während Fluormetalle zurückbleiben. Wird der Topas beim Glühen in entsprechender Weise zersetzt, so müsste der Rückstand eine Verbindung oder ein Gemenge von kieselsaurer Thonerde und Fluoraluminyl sein:



Dieser Gleichung entspricht ein Glühverlust von 18,8 Proc. Wir wissen aber aus den Versuchen von Forchhammer, Deville und Rammelsberg, dass die Gewichtsabnahme wesentlich grösser ist, dass sie bei der Hitze des Porzellanofens durchschnittlich 23 Proc. beträgt, und diese weitere Gewichtsabnahme kann nur daher rühren, dass das Fluoraluminyl durch Wasserdampf unter Fluorwasserstoffentwicklung in Thonerde verwandelt wird:



Fassen wir diese beiden Zersetzungsgleichungen zusammen, so erhalten wir die Gleichung:



Bei der Zersetzung entweicht also nicht reines Fluorkieselgas, wie man bisher annahm, sondern Fluorkieselwasserstoff, oder doch Fluorkiesel und Fluorwasserstoff in dem Verhältniss, wie sie diese Säure bilden. Der nach dieser Gleichung eintretende Glühverlust würde 22,9 Proc. betragen, während Deville durchschnittlich einen Verlust von 23 Proc., Forchhammer beim brasilianischen Topas 23,03 Proc. und Rammelsberg beim Topas vom Finbo 22,98 Proc. beobachtete. Diese Uebereinstimmung ist so vollständig, dass an der Richtigkeit der aufgestellten Gleichung nicht gezweifelt werden kann.*)

Es ergibt sich nun hieraus, dass die Fluorbestimmungen, welche man früher aus dem Glühverluste berechnet hat, nicht richtig sein können. Als man den Verlust für Fluorkiesel ansah, wurden 73,08 Proc. desselben als Fluor in Rechnung gebracht, während wenn unter Wasseraufnahme Fluorkieselwasserstoff sich entwickelt, 89,9 Proc. des Verlustes als Fluor in Rechnung gebracht werden müssen. — Demgemäss leiten sich aus den gefundenen Glühverlusten folgende Fluorgehalte ab:

*) Beim Topas von Brasilien und einigen anderen hat Rammelsberg geringere Gewichtsverluste beobachtet, aber er konnte dann im Rückstande Fluor nachweisen, die Zersetzung war also nicht vollständig. Dies erklärt sich einfach daraus, dass Rammelsberg Topase in Bruchstücken und selbst in Krystallen anwandte, in welchem Falle die feuchten Flammengase auf den Kern der Krystalle nicht einwirken konnten.

	Glüh- verlust.	Proc. Fluor.
Topas von Trumbull(Forchhammer)	23,535 =	21,16
„ „ Brasilien („)	23,03 =	20,71
„ „ Finbo („)	24,80 =	22,29
„ „ „ (Rammelsberg)	22,98 =	20,66
„ „ Sachsen („)	20,73 =	18,64
„ „ „ (Deville)	23,00 =	20,68
	Mittel: 20,68.	

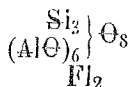
Nach dieser Mittelzahl, die aus genügend übereinstimmenden Versuchen abgeleitet ist, enthält der Topas 20,68 Proc. Fluor, und führen wir diese Zahl in die Analysen von Rammelsberg ein, was gewiss gerechtfertigt erscheint, da ich nachgewiesen habe, dass alle früheren Fluorbestimmungen ein zu niedriges Resultat geben mussten, so ergibt sich folgende Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung bei Annahme der von mir aufgestellten Topasformel:

	berech- net.	Schne- cken- stein.	Schla- cken- wald.	Pyknit.	Sibi- rien.	Brasi- lien.	Trum- bull.
Silicium	15,17	15,65	15,57	15,53	15,66	15,74	15,11
Aluminium	29,58	30,08	29,94	29,72	29,94	30,53	29,43
Fluor	20,58	20,68	20,68	20,68	20,68	20,68	20,68
Sauerstoff	34,67	33,59	33,81	34,07	33,72	33,05	34,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

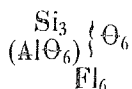
Beiläufig will ich noch erwähnen, dass unlängst auch von Schiff*) eine Formel für den Topas berechnet worden ist, wobei er von einem hypothetischen Kieselsäurehydrat von der Zusammensetzung $\text{Si}_3 \text{H}_8 \text{O}_{10}$ ausgeht, in welchem 6 At. Wasserstoff

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Suppl. IV. S. 33.

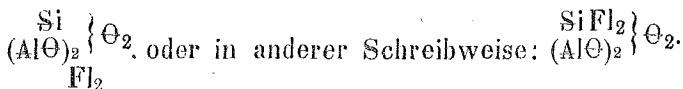
durch Aluminyl und 2 At. H Θ durch Fluor vertreten sein sollen:



Führt man diese Formel auf gewöhnliche Aequivalentenverhältnisse zurück, so erhält man den Ausdruck: $\text{Si}_6 \text{Al}_{12} \text{Fl}_2 \text{O}_{28}$, und es berechnet sich daraus der Fluorgehalt zu 7,45 Proc. Durch diese Formel kann natürlich die Zusammensetzung des Topases nicht ausgedrückt werden. Will man eine ähnliche der Zusammensetzung entsprechende Formel schreiben, so erhält man:



Man sieht aber, dass diese Formel durch 3 theilbar und dass kein Grund vorhanden ist, diese Theilung nicht vorzunehmen. Wir haben dann:



Nach der letzten Formel wäre der Topas neutrale kieselsaure Thonerde (Cyanit), worin das zweiatomige sauerstoffhaltige Radikal: $\text{Si}\Theta''$ (das man Silicyl nennen könnte), durch ein zweiatomiges fluorhaltiges Radikal (Fluorosilicyl): SiFl_2'' ersetzt ist.

II. Ueber die Zusammensetzung des Lievrits nebst Bemerkungen über die Formeln der Silikate

von

G. Städeler.

Die Analysen des Lievrits, welche wir gegenwärtig besitzen, zeigen zu wenig Uebereinstimmung, als dass sich eine Formel daraus ableiten liesse. Rammelsberg hat sich desshalb in seinem vortrefflichen Handbuch der Mineralogie auch darauf beschränkt, nur einige Aequivalentverhältnisse zu berechnen und überlässt es weiteren Untersuchungen, die Formel des Lievrits festzustellen. Da ich durch Hrn. Dr. Krantz in Bonn mit sehr gutem und reichlichem Material versehen wurde, so sah ich mich veranlasst, diese Untersuchung auszuführen.

Der Lievrit war von Elba und bildete stängliche krystallinische Massen, die mit einem rostfarbenen Pulver überzogen waren, das sich durch Waschen und Reiben leicht entfernen liess. Nach Entfernung des pulverigen Ueberzuges zeigte sich stellenweise eine röthliche, fest haftende Kruste, offenbar nichts anderes, als durch Verwitterung entstandenes Eisenoxyd, das auch die häufig vorkommenden feinen Querrisse der Krystalle auskleidete. Die von dieser Verunreinigung befreiten Stücke des Lievrits waren rein schwarz und glänzend, gaben beim Zerreiben ein schwarzes Pulver und hatten 4,023 specifisches Gewicht.

Der Lievrit kann auf 150° erhitzt werden, ohne

die geringste Gewichtsabnahme zu zeigen; bis zum Glühen erhitzt, entwickelt er Wasser, aber es bedarf einer starken Glühhitze, um den ganzen Wassergehalt auszutreiben. Zur Wasserbestimmung wurden 5—10 Grm. des gepulverten Minerals in einem trockenen Luft- oder Sauerstoffströme anhaltend geglüht und das entweichende Wasser aufgefangen und gewogen. Bei 6 Versuchen wurden folgende Wassermengen erhalten:

2,48 2,45 2,50 2,43 2,36 2,15 Proc.

Der Lievrit enthält also eine ansehnliche Menge Wasser, das man bisher ganz übersehen oder doch bei Berechnung der Formel als unwesentlich betrachtet hat.

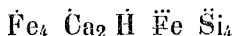
Zur Kieselsäurebestimmung wurde das Mineral mit Salzsäure aufgeschlossen, zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Salzsäure und Wasser ausgezogen.

Aus dem Filtrat wurde das Eisen, nachdem es durch Einleiten von Chlor vollständig oxydirt war, durch Zusatz von essigsäurem Natron und Kochen gefällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Mangan und Kalk, die durch Schwefelammonium und Oxalsäure gefällt und als Manganoxyduloxyd und kohlen-saurer Kalk gewogen wurden.

Die Gesammtmenge des Eisens (nebst einer Spur Thonerde) wurde als Oxyd gewogen. Das Eisenoxydul lässt sich sehr scharf mit Chamäleon bestimmen, da der Lievrit durch Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 2 Vol. Wasser) sehr rasch unter Zurücklassung vollkommen weisser Kieselsäure aufgeschlossen wird.

Aus 7 sehr gut übereinstimmenden Analysen, die theils von mir selbst, theils von meinen Schülern ausgeführt worden sind, berechnet sich, wenn die kleine Menge Manganoxydul, die durchschnittlich 1

Proc. beträgt, dem Eisenoxydul zugezählt wird, folgendes Aequivalentverhältniss der Bestandtheile:



In der folgenden Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ist unter III. das Mittel von 4 gut übereinstimmenden Analysen derselben Substanz angeführt, zu jeder der übrigen Analysen wurde anderes Material benutzt.

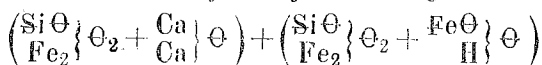
	berechnet.		I.	II.	III.	IV.
4 Aeq. Kieselsäure	120	29,34	29,28	29,46	29,20	29,42
1 „ Eisenoxyd	80	19,56	20,32	21,45	20,74	
4 „ Eisenoxydul*)	144	35,21	35,13	34,91	35,15	35,36
2 „ Kalk	56	13,69	13,21	12,23	12,90	
1 „ Wasser	9	2,20	2,48	2,45	2,36	
	409	100,00	100,42	100,50	100,35	

Der Eisenoxydgehalt ist durchweg etwas höher gefunden, als die Rechnung verlangt. Dies spricht aber nicht gegen, sondern für die Richtigkeit des berechneten Aequivalentverhältnisses, da es bei aller Sorgfalt kaum möglich ist, das durch Verwittern auf der Oberfläche und in den zahlreichen Rissen der Krystalle entstandene Eisenoxyd vollständig von der zu analysirenden Substanz zu trennen.

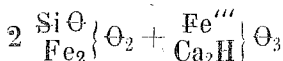
Da das Wasser des Lievrit's erst bei hoher Temperatur ausgetrieben wird, so haben wir dasselbe offenbar nicht als Krystallwasser, sondern als sogenanntes basisches Wasser anzusehen. Addiren wir es den übrigen Basen zu, so ergibt sich dasselbe

*) Es wurden gefunden bei I. 34,21 Fe und 0,92 Mn, bei II. 33,97 Fe und 0,94 Mn, bei III. 33,90 Fe und 1,24 Mn, bei IV. 34,40 Fe und 0,96 Mn.

Verhältniss zwischen Basen und Säure, wie wir es im Olivin und im Fayalit finden, denen überhaupt der Lievrit nahe steht. Auf 1 Aeq. Kieselsäure (Si) sind 2 Aeq. Base vorhanden. Betrachten wir solche Salze als basische, so ist der Lievrit ein Doppelsalz von bas. kieselsaurem Eisenoxydul-Kalk mit bas. kieselsaurem Eisenoxyduloxyd nach folgender Formel:



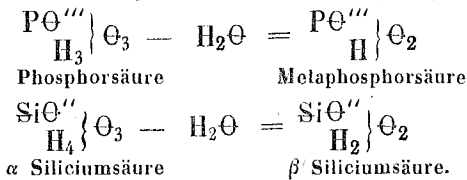
oder in vereinfachter Form:



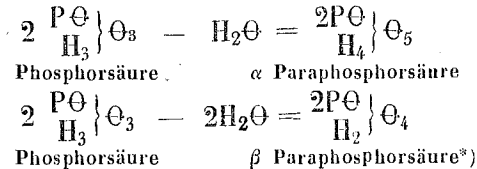
Es ist aber auffallend, dass dies Verhältniss zwischen Base und Säure so häufig bei den Silicaten wiedergefunden wird, und dass auch ein entsprechend zusammengesetzter Aether existirt: $\begin{array}{c} \text{Si } \ominus \\ 4\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \left\} \Theta_3$, den man doch nicht wohl als eine basische Verbindung betrachten kann. Abstrahirt man von den vielen unreinen und häufig sehr ungenügend untersuchten Substanzen, die man als besondere Mineralspecies anzuführen pflegt, so kommt nur eine Silicatgruppe in noch grösserer Ausdehnung vor, die welcher der Wollastonit angehört, und auch dieser Gruppe schliesst sich ein Aether an, der dem kohlsauren Aethyl proportional zusammengesetzt ist: $\begin{array}{c} \text{Si } \ominus \\ 2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \left\} \Theta_2$. Durch allmälige Wasseranziehung entsteht daraus das entsprechend zusammengesetzte Hydrat $\begin{array}{c} \text{Si } \ominus \\ \text{H}_2 \end{array} \left\} \Theta_2$, während ein Hydrat, das dem ersten Aether entspricht, in fester Form nicht zu existiren scheint. — Nun wissen wir aber, dass 2 sehr auffallend verschiedene Modifikationen der Kieselsäure

vorhanden sind, eine lösliche und eine unlösliche, und da das dem zweiten Aether entsprechende Kieselsäurehydrat nicht löslich ist, so liegt die Ansicht nahe, dass die lösliche Kieselsäuremodification, die wir als α Siliciumsäure bezeichnen können, ein dem ersten Aether entsprechendes Hydrat mit 4 Aeq. Wasserstoff sei.

Die beiden Hauptmodificationen der Kieselsäure würden dann in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Phosphorsäure und Metaphosphorsäure.



Ueberblickt man die grosse Reihe der Silicate, so erkennt man leicht, dass sich die Analogie zwischen den Phosphorsäure- und Kieselsäuremodificationen noch weiter erstreckt. In gleicher Weise, wie sich von der Phosphorsäure die Paraphosphorsäuren ableiten:

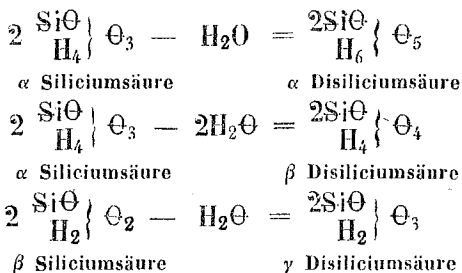


so leitet sich von der Siliciumsäure eine Reihe von

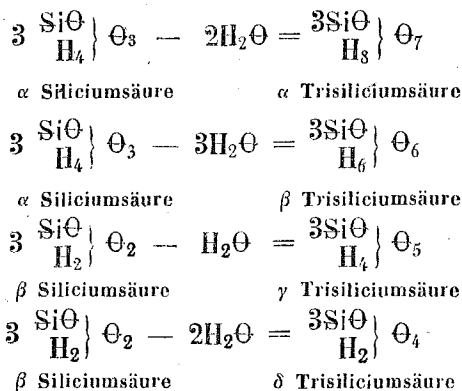
*) Die β Paraphosphorsäure hat dieselbe proc. Zusammensetzung, wie die Metaphosphorsäure, aber nur bei Annahme dieser polymeren Modification kann ich mir die auffallend verschiedenen Eigenschaften der metaphosphorsauren Salze erklären. Ich erinnere nur an das lösliche und unlösliche metaphosphorsaure Natron. Das lösliche Salz könnte man als metaphosphorsaures, das unlösliche als β paraphosphorsaures Natron bezeichnen.

Polysiliciumsäuren ab. H. Schiff hat bereits die Aufmerksamkeit auf diese Polysiliciumsäuren gelenkt.

Durch Aneinanderlagerung von 2 Kieselsäuremolekülen entstehen unter Austritt von Wasser folgende Disiliciumsäuren:



Auf gleiche Weise entstehen aus 3 Kieselsäuremolekülen folgende Trisiliciumsäuren:



β Disiliciumsäure und β Trisiliciumsäure sind polymere Formen der β Siliciumsäure, wir finden sie unter den Silicaten, wenn auch eben nicht häufig vertreten. Die γ Disiliciumsäure ist das gewöhnliche lufttrockne Kieselsäurehydrat; auch der zugehörige

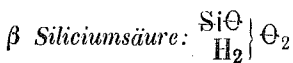
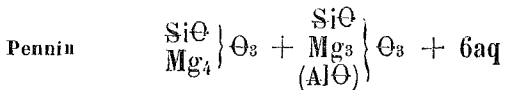
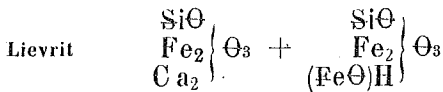
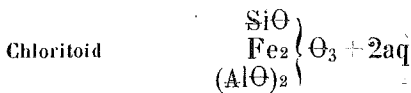
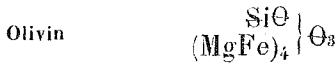
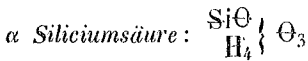
Aether: $2\text{C}_2\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_3$ ist bekannt und Salze davon kommen häufig im Mineralreich vor.

Nach der Beobachtung von Dr. V. Merz*) giebt die γ Disiliciumsäure sehr leicht Wasser ab. Stellt man sie lange Zeit über Schwefelsäure, oder erwärmt man sie auf 60° , so verwandelt sie sich in δ Trisiliciumsäure: $3\text{Si}\Theta \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_4$, bei $90\text{--}100^\circ$ in Tetrasiliciumsäure $4\text{Si}\Theta \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_5$ und in noch höherer Temperatur schliesslich in Octosiliciumsäure: $8\text{Si}\Theta \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_9$, die bei $250\text{--}270^\circ$ unverändert bleibt und bei Glühhitze in Anhydrid übergeht.

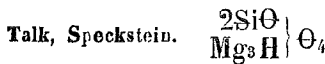
Von diesen beiden letzten Polysiliciumsäuren scheint nur noch die Tetrasiliciumsäure, wiewohl selten in Silicaten vorzukommen.

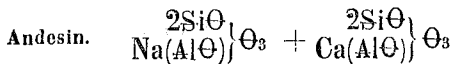
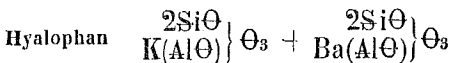
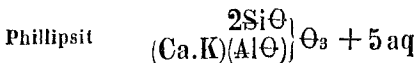
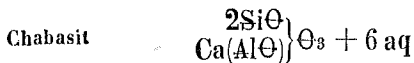
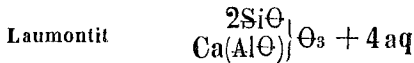
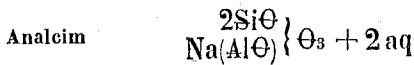
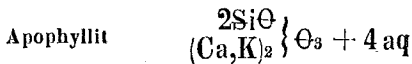
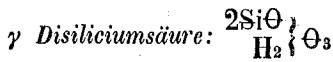
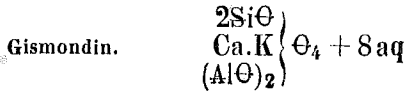
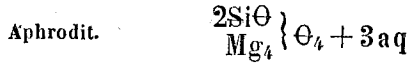
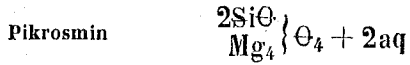
Bei Annahme dieser Kieselsäuremodificationen würde der Lievrit ein Salz der α Siliciumsäure sein. Die folgende Zusammenstellung einiger wichtiger Mineralien wird über den Werth der Formeln entscheiden lassen. — Die Wahl ist so getroffen, dass die Zahl der Beispiele einen ungefähren Anhaltspunkt giebt für die Häufigkeit der betreffenden Kieselsäuremodificationen in den Silicaten. Man erkennt leicht, dass die den kieselsauren Aethern entsprechend zusammengesetzten Silicate die sind, welche am häufigsten in der Natur vorkommen.

*) Dessen Inaugural-Dissertation. Zürich. 1864



Grunerit	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Fe}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$
Diopsid	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca.Mg} \end{array} \right\} \Theta_2$
Kalkeisenaugit	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca.Fe} \end{array} \right\} \Theta_2$
Anorthit	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca(Al}\Theta) \end{array} \right\} \Theta_2$
Nephelin	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Na(Al}\Theta) \end{array} \right\} \Theta_2$
Cyanit	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ (\text{Al}\Theta)_2 \end{array} \right\} \Theta_2$
Diopas	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Cu}_2 \end{array} \right\} \Theta_2 + 2\text{aq}$
Kieselkupfer	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Cu}_2 \end{array} \right\} \Theta_2 + 4\text{aq}$
Topas.	$2 \left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ (\text{Al}\Theta)_2 \end{array} \right\} \Theta_2 + \left. \begin{array}{l} \text{SiFl}_6 \\ (\text{Al}\Theta)_2 \end{array} \right\}$
<i>α Disiliciumsäure:</i> $\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \Theta_5$	
Serpentin	$\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_6 \end{array} \right\} \Theta_5 + 4\text{aq}$
Gymnit.	$\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_5\text{H} \end{array} \right\} \Theta_5 + 6\text{aq}$
<i>β Disiliciumsäure:</i> $\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \Theta_4$	





α Trisiliciumsäure: $\left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \text{H}_8 \end{matrix} \right\} \Theta_7$

Kalkthongranat $\text{Ca}_6(\text{Al}\Theta)_2 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_7$

Kalkoisengranat $\text{Ca}_6(\text{Fe}\Theta)_2 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_7$

Eisenthongranat $\text{Fe}_6(\text{Al}\Theta)_2 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_7$

β Trisiliciumsäure: $\left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \text{H}_6 \end{matrix} \right\} \Theta_6$

Spadait $\text{Mg}_5\text{H} \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_6 + 3 \text{aq}$

Prehnit $\text{Ca}_4(\text{Al}\Theta)_2 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_6 + 2 \text{aq}$

γ Trisiliciumsäure: $\left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \Theta_5$

Beryll $\text{Be}_3(\text{Al}\Theta) \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_5$

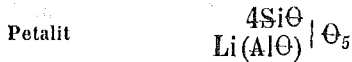
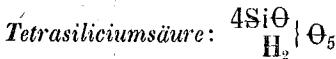
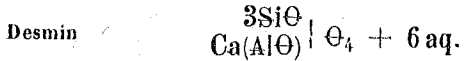
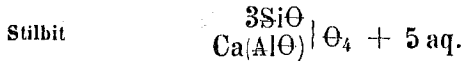
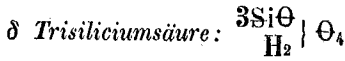
Kalklabrador $\text{Ca}_2(\text{Al}\Theta)_2 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_5$

Natrolith $\text{Na}_2(\text{Al}\Theta)_2 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_5 + 4 \text{aq}$

Scolecit $\text{Ca}_2(\text{Al}\Theta)_2 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_5 + 6 \text{aq}$

Levyn $\text{Ca}_2(\text{Al}\Theta)_2 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_5 + 8 \text{aq}$

Meerschaum $\text{Mg}_4 \left. \begin{matrix} 3\text{Si}\Theta \\ \end{matrix} \right\} \Theta_5 + 8 \text{aq}$



Ich habe in dem Vorstehenden den Wassergehalt der Silicate in Aequivalenten angegeben (aq = HO = 9), man sieht übrigens, dass in der Regel eine paare Zahl von Wasseräquivalenten vorkommt, die sich also auf Wassermoleküle reduciren lässt. Die Zahl der angeführten Minerale (54) hätte ich leicht bedeutend vermehren können, es schien mir aber die getroffene Auswahl auszureichen, um darzuthun, dass die von mir vorgeschlagene Formulirung wirklich durchführbar ist. Bei unbefangener Beurtheilung wird jeder zugeben, dass die mitgetheilten Formeln übersichtlicher sind, als die gegenwärtig in der Mineralchemie gebräuchlichen, auch empfehlen sie sich schon desshalb, weil sie der Willkühr weniger Spielraum

lassen, namentlich bei Vertheilung der Säure zwischen Monoxyden und Sesquioxyden. Dies wird besonders erreicht durch Einführung der Radikale der Sesquioxyde in die Formeln. Diese Radikale (Aluminyl $Al\Theta$, Ferryl $Fe\Theta$, Manganyl $Mn\Theta$, Uranyl $U\Theta$ etc.) substituiren in den Säurehydraten den Wasserstoff auf gleiche Weise wie die Radikale der Monoxyde; auch bemerkt man bei Vergleichung von Mineralanalysen nicht selten solche Beziehungen zwischen Sesquioxyden und Monoxyden (besonders Magnesia und Eisenoxydul), dass eine gegenseitige Vertretung wahrscheinlich wird. Bekanntlich hat Peligot schon vor 25 Jahren auf die Existenz von sauerstoffhaltigen Radikalen in den Sesquioxyden aufmerksam gemacht, aber die von ihm ausgesprochene Ansicht wurde von Berzelius sehr scharf und ungünstig kritisirt und sie fand deshalb nicht die Anerkennung, die sie verdient. Die Sesquioxyde haben sämmtlich die Eigenschaft, sich mit Monoxyden verbinden zu können, besitzen also sämmtlich saure Eigenschaften, während die basischen Eigenschaften immer nur gering sind und mitunter ganz fehlen. Es verdient also der saure Character zunächst berücksichtigt zu werden, und ebensowohl wie man in den sauerstoffhaltigen Säuren sauerstoffhaltige Radikale annimmt, muss dies auch bei den Sesquioxyden geschehen. Dass diese sauerstoffhaltigen Radikale nicht hinderlich sind, um auch für solche Verbindungen übersichtliche Formeln zu schreiben, in welchen die Sesquioxyde als Basen auftreten, dürfte schon aus den mitgetheilten Silicatformeln genügend hervorgehen.

III. Ueber den Pennin

von

Dr. V. Wartha,

I. Assistent am analytischen Laboratorium in Zürich.

Der von mir untersuchte Pennin stammte vom Findelgletscher bei Zermatt. Bekanntlich enthält derselbe fast immer Einschlüsse, zarte Nadeln mit rhombischem Querschnitt, oft in grosser Menge, und die Abweichungen, welche die Penninanalysen zeigen, dürften wohl hauptsächlich von dieser Verunreinigung herrühren. Es war mir deshalb sehr erwünscht, von Herrn Prof. Kenngott neben einem sehr reinen Pennin auch einen solchen zu erhalten, der von jenen prismatischen Krystallen so reichlich durchwachsen war, dass es mir unschwer gelang, das für eine Analyse nöthige Material daraus zu gewinnen.

Zur Analyse wurden die Krystalle durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und die Bestandtheile nach bekannten Methoden getrennt. Es wurden erhalten:

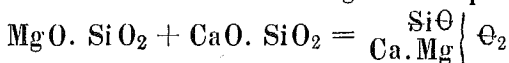
Kieselsäure	54,00
Thonerde	0,53
Eisenoxydul	2,74
Magnesia	17,72
Kalkerde	25,36
Glühverlust	0,45
	<hr/> 100,80

Thonerdegehalt und Glühverlust rühren augenscheinlich von einer geringen Beimengung von Pennin

her. Berechnet man die Menge desselben von dem Thonerdegehalt ausgehend und bei Zugrundelegung der später anzuführenden Penninanalysen, so beträgt dieselbe 3,48 Proc. und nach Abzug der Bestandtheile dieser Beimengung ergibt sich für das reine Mineral die Zusammensetzung:

		Sauerstoffgeh.
Kieselsäure	54,30	28,96 = 4
Eisenoxydul	2,63	7,38 = 1
Magnesia	17,04	
Kalk	26,03	7,46 = 1
	<u>100,00</u>	

Dies ist die Zusammensetzung des Diopsids:



Eine kleine Menge Magnesia ist darin durch Eisenoxydul vertreten.

Den Pennin habe ich zweimal analysirt. In der einen Probe waren weder Einschlüsse zu bemerken, noch ergab sich bei der Analyse die Gegenwart von Kalk. In der zweiten Probe war eine sehr kleine Menge Kalk nachweisbar, was auf eine geringe Verunreinigung durch Diopsid hinzudeuten scheint. Beide Proben verloren bei 170—180° nicht an Gewicht. Dagegen trat bei voller und anhaltender Glühhitze einer guten Gaslampe grössere Gewichtsabnahme ein, als man bisher am Pennin beobachtet hat. Im Mittel von 5 sehr gut übereinstimmenden Versuchen wurden 14,07 Proc. Wasser erhalten. Das Wasser reagierte sauer durch etwas Kieselfluorwasserstoff. Durch vorsichtiges Zusammenschmelzen des Minerals mit kohlen-saurem Natron, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Prüfen der wässerigen Lösung, liess sich aber keine Spur von Fluor nachweisen.

Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wurde der fein gepulverte Pennin durch Erhitzen mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser aufgeschlossen, hierauf die Kieselsäure abgeschieden, das Eisen oxydirt und sammt der Thonerde mit Ammoniak bei Siedhitze gefällt. Um den von der Flüssigkeit abfiltrirten Niederschlag vollständig von den alkalischen Erden zu befreien, wurde er noch feucht in Salzsäure gelöst und, nach Abstumpfung der freien Säure durch Natron, anhaltend mit essigsauerm Natron gekocht, worauf der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Die beiden Filtrate wurden vereinigt und zur Fällung von Kalk und Magnesia zunächst mit oxalsaurem Ammoniak, dann mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt. Zur Bestimmung von Thonerde und Eisen wurde der durch Kochen mit essigsauerm Natron erhaltene Niederschlag bei Zutritt der Luft geglüht und sein Gewicht bestimmt, dann in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure und Ammoniak vermischt und das Eisen mit Schwefelammonium gefällt, worauf es in Oxyd übergeführt und gewogen wurde. Der Thonerdegehalt ergab sich aus der Gewichts-differenz. — Chromoxyd war in beiden Penninproben nicht nachweisbar.

Zur Ermittlung der Oxydationsstufe des Eisens habe ich den Pennin mit Schwefelsäure aufgeschlossen, ohne zu filtriren auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, und das Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt. Ich erhielt:

4,81 und 4,92 Proc. Eisenoxydul

Vergleicht man dieses Resultat mit den folgenden Gewichtsanalysen, so ergiebt sich, dass alles Eisen als Oxydul vorhanden ist. — Der Pennin zu Analyse I

war kalkfrei, die Magnesia wurde aus dem Verlust berechnet; der zu II enthielt 0,21% Kalk, den ich der Magnesia zugezählt habe.

	I	II	Mittel
Kieselsäure	32,16	32,87	32,51
Thonerde	14,81	14,29	14,55
Eisenoxydul	4,97	4,94	4,96
Magnesia	33,99	34,03	34,01
Wasser	14,07	14,07	14,07
	100,00	100,20	100,10

Aus den Analysen berechnet sich das Aequivalentverhältniss $\text{Al}(\text{Mg} + \text{Fe})_7 \text{Si}_4 \text{H}_6$, was zu folgender procentischer Zusammensetzung führt, wenn man $\text{Mg} + \text{Fe}$ in Procenten an Magnesia ausdrückt:

4 Aeq. Kieselsäure	120	32,84
1 » Thonerde	51,4	14,06
7 » Magnesia	110	38,32
6 » Wasser	54	14,78
	365,4	100,00

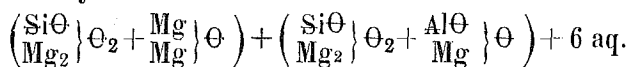
Führt man in diese herechnete Zusammensetzung das gefundene Eisenoxydul ein (in runder Zahl 5%), bringt dafür die aquivalente Menge Magnesia (2,78%) in Abrechnung und berechnet auf Procente, so ergibt sich eine sehr genügende Uebereinstimmung mit meinen Analysen und auch mit der von Marignac, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	berechnet	Wartha	Marignac
Kieselsäure	32,13	32,51	33,57
Thonerde	13,76	14,55	13,57
Eisenoxydul	4,89	4,96	5,33
Magnesia	34,77	34,01	34,16
Wasser	14,45	14,07	13,37
	100,00	100,10	100,00

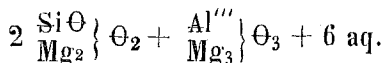
Bei Marignac's Analyse ist ohne Zweifel bei der Kieselsäure etwas Thonerde zurückgeblieben, was ja

so häufig der Fall ist. Das von ihm gefundene Chromoxyd (0,2%) ist der Thonerde zugezählt worden. Der Verlust der Analyse ist als Wasser in Rechnung gebracht.

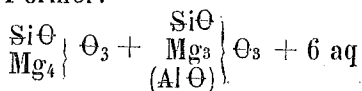
Den Analysen zufolge kann man den Pennin als ein wasserhaltiges Doppelsalz von bas. kieselsaurer Magnesia mit bas. kieselsaurer Magnesia-Thonerde betrachten, worin ein kleiner Theil der Magnesia durch Eisenoxydul vertreten ist:



oder in vereinfachter Form:



Man erkennt leicht, dass diese Formel grosse Aehnlichkeit mit der des Lievrit's hat. Betrachtet man den Pennin als ein Salz der α Siliciumsäure, so hat man die Formel:



Rammelsberg hat den Pennin, und gewiss mit vollem Recht; zum Chlorit gestellt. Der Chlorit zeigt allerdings häufig einen wesentlich höheren Gehalt an Thonerde, aber es wird daraus nur wahrscheinlich, dass ein Theil der Magnesia nicht nur durch Eisenoxydul, sondern auch durch Aluminyl vertreten werden kann; denn berechnet man das Verhältniss der Kieselsäure zur Gesamtmenge der Basen und zum Wasser, so geben alle von Rammelsberg in seiner Mineralchemie angeführten Chloritanalysen sehr nahe dasselbe Verhältniss, wie es sich aus den Analysen des Pennins ableitet.

IV. Ueber die Zusammensetzung des Wiserin's

von

Dr. V. Wartha.

Dieses Mineral, das zu Ehren unseres verdienten schweizerischen Mineralogen, Dr. Wisser, von Prof. Kenngott seinen Namen erhielt, hat man bisher an der Fibia am Gottliard und im Binnenthale in Ober-Wallis gefunden. Es kommt in hellnelkenbraunen tetragonalen Krystallen vor, die dem Zirkon sehr ähnlich sind. Die Krystalle aus dem Binnenthale erreichen eine ziemliche Grösse, während die von der Fibia sehr klein und gewöhnlich mit titanhaltigem Eisenglanz verwachsen sind.

Eine Analyse des Wiserins besitzen wir nicht, nur aus Löthrohrversuchen hat man geschlossen, dass er Kieselsäure und Titansäure als wesentliche Bestandtheile enthalte. Nach Versuchen von Wisser beträgt das specifische Gewicht des Wiserins aus dem Binnenthale 4,643 und seine Härte 5–5,5.

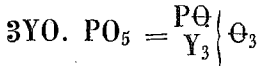
Zu meinen Versuchen wurde Wiserin von der Fibia angewandt, den ich zum Theil von Herrn Prof. Kenngott, zum Theil durch Vermittlung des Herrn Prof. Städeler von Herrn Dr. Wisser erhielt. Das specifische Gewicht fand ich = 4,857. Den Krystallen hing aber etwas Eisenglanz an; die von Wisser erhaltene Zahl dürfte deshalb die richtigere sein. Die reinen Krystalle waren vor dem Löthrohr unschmelzbar, lösten sich langsam aber vollständig und ohne Färbung in Phosphorsalz, sowohl in der Oxydations-

flamme wie in der Reductionsflamme, und nur bei Uebersättigung trat Trübung der Perle ein. Es ergab sich daraus die Abwesenheit von Titan und Kieselsäure. Auch löste sich das Mineral vollständig in Salzsäure und in Schwefelsäure und in der Lösung liess sich selbst mit Gerbsäure keine Spur von Titansäure nachweisen. Eine Eigenthümlichkeit des Wiserin besteht übrigens darin, dass man das Pulver mit concentrirter Salzsäure anhaltend kochen kann, ohne dass ein wesentlicher Theil in Lösung geht, es bedarf aber nur des Zusatzes von Wasser, um beim Kochen eine völlig klare Lösung zu erhalten. Setzt man den Wiserin einer anhaltenden und starken Glühhitze aus, so färbt sich das Pulver blass rosenroth, man bemerkt dabei keine Gewichtsveränderung. Eben so wenig findet Gewichtsveränderung statt, wenn man ihn in einer Wasserstoffatmosphäre glüht.

Die qualitative Analyse der Lösung ergab als einzige Bestandtheile Yttererde und Phosphorsäure. Ceroxyde waren nicht nachweisbar. Die rosenrothe Färbung, welche das Pulver beim Glühen und auch beim Zusammenschmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali annahm, scheint für das Vorhandensein einer kleinen Menge von Erbinerde zu sprechen, es gelang mir aber nicht diese spectralanalytisch nachzuweisen.

Zur quantitativen Analyse wurde das Mineral durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser suspendirt und mit soviel Essigsäure versetzt, dass die Lösung noch eine schwach alkalische Reaction behielt. Nach der Filtration wurde in der Lösung die Phosphorsäure bestimmt. Der Rückstand bestand aus Yttererde und etwas Eisenoxyd, das bei der Behandlung mit ver-

dünnter Salzsäure fast vollständig zurückblieb. Nach Abzug des Eisenoxyds, das dem Mineral in der Form von Eisenglanz beigemischt war, ergab die Analyse 62,49% Yttererde und 37,51% Phosphorsäure, woraus sich die Formel



berechnet, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt:

	berechnet		gefunden
3 Aeq. Yttererde	116,7	62,17	62,49
1 « Phosphorsäure	71,0	37,83	37,51
	187,7	100,00	100,00.

Der Wiserin ist somit keine neue Mineralspecies, er ist Yttrophosphat, das man bereits in Norwegen und bei Clarksville gefunden und unter diesem Namen, sowie unter den weniger passenden Namen Ytterspath und Xenotim beschrieben hat. So weit mir bekannt, ist das Yttrophosphat das erste Yttererde haltige Mineral, das in der Schweiz gefunden worden ist.

V. Ueber einige Bestandtheile des Emser
Mineralwassers

von

Dr. V. Wartha.

Im Sommer vorigen Jahres hat die herzogliche Brunnenverwaltung in Ems auf Veranlassung des Herrn Prof. Städeler eine ansehnliche Quantität des Wassers der neuen Quelle durch Abdampfen con-