VIII. Ueber die Zusammensetzung des Harmotoms und Phillipsits (Baryt- und Kalk-Harmotoms); von C. Rammelsberg.

Obwohl noch immer nicht entschieden ist, ob die Formen dieser beiden Mineralien dem zweigliedrigen (rhombischen) oder dem viergliedrigen (quadratischen, tetragonalen) System angehören, und Naumann noch kürzlich ¹⁾ darauf hingewiesen hat, daß ihre bekannten Zwillinge aus einer besonderen Art viergliedriger Hälftflächner entstanden seyn dürften, wobei sich die Vierkantner in Rhombenoctäeder verwandeln (daher rhombotype Hemiëdrie von Naumann genannt), so bieten sie doch in jedem Fall ein schönes Beispiel von Isomorphie in der Gruppe der Zeolithe dar. Allein schon Köhler hat in seiner ausführlichen Arbeit ²⁾ vor 24 Jahren nachgewiesen, daß die älteren Analysen keine analoge Zusammensetzung für beide anzunehmen gestatten. Er sah sich gerade deswegen zu einer Wiederholung derselben veranlaßt, gelangte aber auch zu dem Resultat, daß ihre Zusammensetzung eine verschiedene sey.

Für den *Phillipsit* von Marburg und Kassel nahm er den Sauerstoff von

$$\begin{aligned} \text{R} : \ddot{\text{Al}} : \ddot{\text{Si}} : \text{H} &= 1 : 4 : 10 : 6 \\ &= \widetilde{1} : 2 : 1\frac{1}{2} \end{aligned}$$

an; für den *Harmotom* hingegen glaubte er aus seinen Analysen (Andreasberg, Oberstein, Strontian) das Verhältniß

$$\begin{aligned} \text{R} : \ddot{\text{Al}} : \ddot{\text{Si}} : \text{H} &= 1 : 3\frac{1}{2} : 11 : 6 \\ &= \widetilde{1} : 2\frac{1}{3} : 1\frac{1}{3} \end{aligned}$$

ableiten zu müssen.

Zugleich machte Köhler darauf aufmerksam, daß der Harmotom hiernach als eine Verbindung von Phillipsit und einem Desmin angesehen werden könne, welcher Baryt statt

1) Diese Ann. Bd. 96, 580.

2) Ebendas. Bd. 37, S. 561.

Kalk enthalte, um so mehr, als die Krystallform des Desmins unverkennbare Beziehungen zu der des Phillipsits und Harmotoms zeige.

Das Sauerstoffverhältniß $1:3\frac{1}{2}$ zwischen den Monoxyden und der Thonerde ist aber ein so ungewöhnliches, daß es nicht ohne Prüfung angenommen werden darf. Berechnen wir deshalb die älteren Analysen des *Harmotoms*, so wie die späteren von Damour und Kerl, und zwar unter der doppelten Annahme: $\text{Si}_a = 51,9$ Proc. und $\text{Si}_b = 53,3$ Proc. Sauerstoff, so erhalten wir folgende Sauerstoffverhältnisse:

		R : Äl	R, Äl : Si _a	Si _b
1. Andreasberg	a. Köhler	1:3,33 = 0,90:3	1:2,37	2,43
	b. Derselbe	2,67 1,12	2,30	2,36
	c. Kerl	3,09 0,97	2,43	2,50
2. Oberstein	Köhler	3,34 0,90	2,41	2,48
3. Strontian	a. Connel	2,77 1,08	2,52	2,58
	b. Köhler	3,06 0,98	2,35	2,42
	c. Damour	2,95 1,01	2,48	2,54
	d. Derselbe	3,12 0,96	2,40	2,45
	Mittel	1:3,04 = 0,99:3	1:2,4	2,47

		Äl : Si _a	Si _b	H : Si _a	Si _b
1. Andreasberg	a. Köhler	1:3,07	3,17	1:1,80	1,90
	b. Derselbe	3,17	3,23	1,80	1,83
	c. Kerl	3,23	3,30	1,61	1,65
2. Oberstein	Köhler	3,13	3,23	1,80	1,90
3. Strontian	a. Connel	3,43	3,50	1,84	1,88
	b. Köhler	3,13	3,20	1,80	1,90
	c. Damour	3,30	3,40	2,10	2,17
	d. Derselbe	3,13	3,23	1,96	2,00
	Mittel	1:3,2	3,28	1:1,84	1,9

Das Mittel der Analysen ergibt also den Sauerstoff der Thonerde *dreimal* so groß als den der Monoxyde. Aber der Sauerstoff der Säure ist höchstens das $2\frac{1}{2}$ -fache von dem der Basen, in welchem Fall zwischen der Thon-

erde und Kieselsäure das Verhältniß $1 : 3\frac{1}{3}$ herrschen muß. Endlich enthält das Wasser offenbar halb so viel Sauerstoff als die Säure. Es ergibt sich mithin für den Harmotom mit großer Wahrscheinlichkeit die Sauerstoffproportion

$$\text{R} : \ddot{\text{Al}} : \ddot{\text{Si}} : \text{H} = 1 : 3 : 10 : 5.$$

Schon vor langer Zeit hatte ich einige Versuche mit dem Harmotom von Andreasberg angestellt ¹⁾, ohne jedoch das Alkali zu bestimmen. Ich habe deshalb jetzt sorgfältig ausgesuchte Krystalle dieser Localität, die von Kalkspath durch schwache Säure befreit waren, so wie die großen Krystalle von Strontian von neuem untersucht, und erhalten:

	1. Andreasberg		2. Strontian	
		Sauerstoff		Sauerstoff
Kieselsäure	48,49	25,16 (25,84)	47,52	24,66 (25,32)
Thonerde	16,35	7,63	16,94	7,91
Baryt	20,08	2,098	20,25	2,12
Kali	2,07	0,352	1,00	} 0,45
Natron	Spur		1,09	
Wasser	13,00	11,56	13,45	11,96
	<u>99,99</u>		<u>100,25</u>	

Hier ist der Sauerstoff:

	$\text{R} : \ddot{\text{Al}}$		$\text{R}, \ddot{\text{Al}} : \ddot{\text{Si}}_a$	$\ddot{\text{Si}}_b$
1.	$1 : 3,1 = 0,96 : 3$		$1 : 2,50$	2,56
2.	$3,08 = 0,98 : 3$		2,34	2,40
	$\ddot{\text{Al}} : \ddot{\text{Si}}_a$	$\ddot{\text{Si}}_b$	$\text{H} : \ddot{\text{Si}}_a$	$\ddot{\text{Si}}_b$
1.	$1 : 3,30$	3,39	$1 : 2,18$	2,23
2.	3,12	3,20	2,06	2,12.

Diese Versuche bestätigen das oben angeführte Sauerstoffverhältniß $1 : 3 : 10 : 5$, wonach man den Harmotom durch die Formel

1) Handwörterbuch, I, 291.

bezeichnen kann, in welcher das erste Glied ein Quadrilikat, das zweite ein Bisilikat ist. Obwohl aber eine solche Formel den Vorzug der Kürze hat, und mit einem Blick die stöchiometrische Zusammensetzung des Minerals übersehen läßt, drückt sie doch schwerlich die Constitution der Verbindung aus. Um die willkürliche Vertheilung der Säure unter die Basen zu vermeiden, scheint es angemessen, in Doppelsilikaten nur gleiche Sättigungsstufen anzunehmen. Dann besteht der Harmotom aus 1 At. R^4Si^6 , 3 At. $\text{Äl}^3\text{Si}^3$ und 20 At. Wasser. Will man aber diese Silikate nicht als selbstständige gelten lassen, so mag man sie entweder in

oder in

auflösen, so daß das Ganze entweder

oder

Was nun den *Phillipsit* (Kalkharmotom) betrifft, so zerfallen die unter diesem Namen untersuchten Substanzen in zwei Abtheilungen: A) solche, die 7 Proc. Kalk und 4 bis 6 Proc. Kali enthalten, und B) solche, die 3 bis 5 Proc. Kalk, 4 bis 6 Proc. Kali und 4 bis 6 Proc. Natron enthalten.

Sauerstoff.

		R: Al	R: Al : Si_a	Si_b	
A. 1. Giefßen.	Wernekin	1:3,33	= 0,90:3	1:2,05	2,10
2. Marburg	a. L. Gmelin	3,45	0,87	1,88	1,90
	b. Köhler	4,00	0,75	2,06	2,10
	c. Genth	3,03	0,99	1,94	1,96
3. Kassel	Köhler	4,00	0,75	1,84	1,90
4. Island	a. Damour	2,97	1,01	1,83	1,90
	b. Derselbe	3,27	0,92	1,83	1,90
B. 1. Irland	Connel	3,11	0,96	1,85	1,90
2. Sicilien ¹⁾	S. v. Walters.	3,47	0,87	1,98	2,00
3. Sicilien ²⁾	Derselbe	3,03	0,99	2,04	2,10

1) Palagonia. 2) Aci Castello.

Poggendorff's Annal. Bd. CX.

		$\ddot{\text{Al}} : \ddot{\text{Si}}_a$	$\ddot{\text{Si}}_b$	$\text{H} : \ddot{\text{Si}}_a$	$\ddot{\text{Si}}_b$
A. 1. Gießen.	Wernekin	1:2,7 = 2,72		1:1,65	1,70
2. Marburg	a. L. Gmelin	2,4	2,5	1,66	1,70
	b. Köhler	2,6	2,64	1,76	1,80
	c. Genth	2,6	2,61	1,73	1,74
3. Kassel	Köhler	2,3	2,36	1,60	1,65
4. Island	a. Damour	2,4	2,5	1,81	1,86
	b. Derselbe	2,4	2,45	1,80	1,84
B. 1. Irland	Connel	2,4	2,48	1,65	1,67
2. Sicilien	S. v. Walters.	2,6	2,62	1,94	1,99
3. Sicilien	Derselbe	2,7	2,80	1,92	1,97

Der Sauerstoff von $\ddot{\text{R}} : \ddot{\text{Al}}$ ist in fünf Fällen nahe $= 1 : 3$, einmal $= 1 : 3\frac{1}{3}$, zweimal nahe $1 : 3\frac{1}{2}$, zweimal $= 1 : 4$. Aber der Sauerstoff der Basen und der Säure ist unzweifelhaft $= 1 : 2$. Zwischen Thonerde und Säure herrscht im Mittel das Verhältniß $1 : 2,51 - 2,56$, also $1 : 2\frac{1}{2}$, die Analysen A. 1, 2 b, 2 c, B 2 und 3 deuten aber vielmehr auf $1 : 2\frac{2}{3}$, wie es seyn muß, wenn $\ddot{\text{R}} : \ddot{\text{Al}} = 1 : 3$ ist. Endlich ist der Sauerstoff des Wassers und der Säure im Mittel $= 1 : 1,8$, mehrfach aber nur $= 1 : 1,6 = 5 : 8$.

Wir sehen also, daß der Phillipsit noch Zweifel übrig läßt, welche durch genaue Analysen beseitigt werden müssen. Aber die Mehrzahl der vorhandenen spricht für das Verhältniß $1 : 3 : 8 : 5$, welches die Formel

ausdrückt.

Da auch Köhler's Versuche die Bisilikatmischung des Ganzen ergeben, so muß, wenn $\ddot{\text{R}} : \ddot{\text{Al}} = 1 : 4$, der Sauerstoff $\ddot{\text{Al}} : \ddot{\text{Si}} = 1 : 2\frac{1}{2}$ seyn. Da letztere Proportion in 2 b $= 1 : 2,6$, in 3 aber $1 : 2,3$ ist, so sieht man, daß diese Analysen keine Bürgschaft für die angenommene Proportion $1 : 4 : 10 : 6$ geben, welche die beiden Silikate in dem Verhältniß von 3 : 4 Atomen, sowie 18 At. Wasser liefert.

Auch der *Gismondin* ist ein der Form nach den beiden

erwähnten jedenfalls sehr nahestehender Zeolith. Die einzige von Marignac herrührende Analyse setzt leider seine Zusammensetzung ebenfalls nicht ganz außer Zweifel, denn nach ihr ist der Sauerstoff von $R : \text{Al} : \text{Si} : H = 1 : 3 : 4,4 : 4,4$, also nahe $= 1 : 3 : 4\frac{1}{2} : 4\frac{1}{2}$, oder ein Hydrat der Nephelinmischung. Man kann daher höchstens vermuthen, der Gismondin möchte $1 : 3 : 4 : 4$ haben, und muß auch hier die Entscheidung weiteren Versuchen überlassen.

So viel steht jedoch fest, daß die genannten unter den Zeolithen eine durch Aehnlichkeit der Krystallform ausgezeichnete isomorphe Gruppe bilden, deren Glieder stöchiometrisch verschieden sind.

	R	: Al	: Si	: H
Gismondin	1	: 3	: 4	: 4
oder	1	: 3	: $4\frac{1}{2}$	: $4\frac{1}{2}$
Phillipsit	1	: 3	: 8	: 5^1)
Harmotom	1	: 3	: 10	: 5.

Eine ähnliche Gruppe sechsgliedrig krystallisirter Zeolithe, deren Isomorphie jedoch noch nicht für alle feststeht, bilden:

Gmelinit	}	1	:	3	:	8	:	6
Chabasit z. Th.								
Chabasit z. Th.		1	:	3	:	9^2)	:	6

Gehört auch der Herschelit hierher? Und wie verhält er sich zum Gmelinit?

- 1) Der sechsgliedrige *Herschelit* hat dieselbe Zusammensetzung; in ihm ist Natron unter den Monoxyden herrschend.
- 2) Wahrscheinlich richtiger $= 10$.