Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians.

Von

P. JANNASCH und P. WEINGARTEN.

Die im nachstehenden mitgeteilten neun Vesuviananalysen sind vor mehreren Jahren auf Veranlassung und unter Leitung des einen von uns durch H. VOGEL ausgeführt und in dessen Inaugural-Dissertation¹ veröffentlicht worden. Wir haben damals die ersten Wasserbestimmungen nach der Bleichromatmethode² unternommen, hatten aber damals noch nicht die Erfahrung gemacht, daß man das Wasser erst durch andauerndes Zusammenschmelzen der betreffenden Mischung vollständig auszutreiben imstande ist, welches Verhalten unmittelbar darauf bei der Ausführung einer Reihe vollständiger und genauer Turmalinanalysen³ erkannt wurde. Mit Hilfe unserer neuesten Boraxschmelzmethode⁴ haben wir nun den Wassergehalt des Vesuvians mit aller Sicherheit und Schärfe ermittelt. Gleichzeitig wurden auch einige der früheren wichtigen Bestimmungen, wie diejenigen des Fluors, des Eisenoxyduls etc. einer Kontrolle unterzogen, ohne daß wir hierbei auf irgendwie in Betracht kommende Abweichungen gestoßen wären. Nach unseren vollständigen Analysen kommen im Vesuvian zehn bis zwölf verschiedene Körper vor und nicht bloß fünf bis sechs, welche die meisten älteren Analysen aufweisen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Thatsache, daß eine Reihe von Vesuvianen Fluor enthält, während andere vollständig frei davon sind, d. h. sich in einem Zustande der Wandelbarkeit befinden, in welchem bereits alles Fluor durch Hydroxyl ersetzt ist.⁵ Weiterhin läßt sich nicht leugnen, daß das Eisen teilweise in der Form von Oxyd vorhanden ist, was uns sämtliche nach verschiedenen Methoden wiederholt ausgeführte Eisenoxydulbestimmungen bestätigten. Gleichzeitig vorhanden sind endlich kleine Mengen von Mangan, Kalium, Natrium und Lithium, selbst bei den reinsten Varietäten. Auch seltenere Elemente, wie

¹ *Über die chem. Zusammensetzung des Vesuvians*, Göttingen (1887), bei E. A. HUTT.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 221.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 216.

⁴ *Diese Zeitschr.* **8**, 352.

⁵ *Cf. Diese Zeitschr.* **6**, 325 und **7**, 915.

das Titan, fehlen in dem Vesuvian nicht, und unlängst fanden wir in einem braunen, auffallend dunklen Krystall vom Vesuv, dessen volle Analyse wir später mitteilen werden, fast 4 % davon. Der Borsäuregehalt des Wiluits ist von dem einen von uns vor nun 10 Jahren aufgefunden und zu annähernd 3 % festgestellt worden (eine spätere Analyse von RAMMELSBERG ergab 2.54 % Borsäure).¹

Zusammenstellung der analytischen Resultate.

I. Fluorfreie Vesuviane.

Vesuvian von Zermatt.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	37.49 =	37.21 =	Si	17.3879 =	0.6210
TiO ₂	1.20 =	1.19 =	Ti	0.7367 =	0.0147
Fe ₂ O ₃	4.68 =	4.65 =	Fe	3.2804 =	0.0587
Al ₂ O ₃	14.74 =	14.63 =	Al	7.7598 =	0.2870
FeO	1.09 =	1.08 =	Fe	0.8401 =	0.0150
CaO	35.43 =	35.17 =	Ca	25.1232 =	0.6295
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	2.42 =	2.40 =	Mg	1.4400 =	0.0601
K ₂ O	0.66 =	0.66 =	K	0.5480 =	0.0140
Na ₂ O	0.18 =	0.18 =	Na	0.1336 =	0.0058
H ₂ O	2.85 =	2.83 =	H	0.3151 =	0.3151
100.74		100.00	57.5648		
				O = 42.4352 =	2.6590
				} 2.6590 = 7.94	

Vesuvian von Corbassera (Ala).

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	37.18 =	37.30 =	Si	17.4299 =	0.6225
TiO ₂	0.40 =	0.40 =	Ti	0.2476 =	0.0049
Fe ₂ O ₃	2.94 =	2.95 =	Fe	2.0652 =	0.0370
Al ₂ O ₃	17.12 =	17.18 =	Al	9.1123 =	0.3370
FeO	0.62 =	0.62 =	Fe	0.4823 =	0.0086
CaO	34.35 =	34.46 =	Ca	24.6160 =	0.6168
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	3.56 =	3.57 =	Mg	2.1420 =	0.0895
K ₂ O	0.36 =	0.36 =	K	0.2989 =	0.0077
Na ₂ O	0.29 =	0.29 =	Na	0.2153 =	0.0094
H ₂ O	2.86 =	2.87 =	H	0.3196 =	0.3196
99.68		100.00	56.9291		
				O = 43.0709 =	2.6988
				} 2.6988 = 8.02	

¹ Neues Jahrb. Miner. (1884) 1, 270 und RAMMELSBERG, *Mineralchemie* (Ergänzungsheft zur 2. Aufl.), S. 262. — Hinsichtlich des von uns benutzten ana-

Vesuvian von Csiklova.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	37.00 =	36.69 =	Si	17.1449 =	0.6122
TiO ₂	0.12 =	0.12 =	Ti	0.0743 =	0.0015
Fe ₂ O ₃	1.53 =	1.52 =	^{III} Fe	1.0641 =	0.0190
Al ₂ O ₃	17.51 =	17.36 =	Al	9.2078 =	0.3405
FeO	0.83 =	0.82 =	^{II} Fe	0.6378 =	0.0114
CaO	36.56 =	36.25 =	Ca	25.8767 =	0.6487
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	3.82 =	3.79 =	Mg	2.2740 =	0.0950
K ₂ O	0.02 =	0.02 =	K	0.0166 =	0.0004
Na ₂ O	0.51 =	0.51 =	Na	0.3786 =	0.0164
H ₂ O	2.94 =	2.92 =	H	0.3252 =	0.3252
100.84		100.00	57.0000		
				O = 43.0000 =	2.6943
				} 2.6943 = 7.88	

Vesuvian von Canzocoli.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	36.29 =	36.10 =	Si	16.8692 =	0.6025
TiO ₂	— =	— =	Ti	— =	—
Fe ₂ O ₃	3.85 =	3.83 =	^{III} Fe	2.6813 =	0.0480
Al ₂ O ₃	16.31 =	16.22 =	Al	8.6032 =	0.3182
FeO	1.23 =	1.22 =	^{II} Fe	0.9490 =	0.0170
CaO	36.01 =	35.82 =	Ca	25.5862 =	0.6411
MnO	— =	— =	Mn	— =	—
MgO	2.70 =	2.68 =	Mg	1.6080 =	0.0672
K ₂ O	0.23 =	0.23 =	K	0.1902 =	0.0051
Na ₂ O	1.36 =	1.35 =	Na	1.0022 =	0.0436
H ₂ O	2.56 =	2.55 =	H	0.2840 =	0.2840
100.54		100.00	57.7733		
				O = 42.2267 =	2.6458
				} 2.6458 = 7.95	

lytischen Trennungsganges verweise ich hier auf meine frühere Untersuchung des Vesuvians vom Vesuv (*Neues Jahrb. Min.* [1883] **2**, 123), auf diejenige des Axinites von Bourg d'Oisans (*Diese Zeitschr.* **6**, 57) und auf den von mir ausgearbeiteten, ganz kürzlich von M. DITTRICH publizierten Gang der Gesteinsanalyse (*Mitteil. d. Großh. Bad. Geol. Landesanstalt* [3] **3**, 77—106). J.

II. Fluorhaltige Vesuviane.

Vesuvian von Sandford.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:		
SiO ₂	37.49 =	37.36 =	Si	17.4583 =	0.6235	} 0.6235 = 1.88
TiO ₂	— =	— =	Ti	— =	—	
Fe ₂ O ₃	2.79 =	2.78 =	^{III} Fe	1.9461 =	0.0348	} 0.3481 = 1.05
Al ₂ O ₃	16.03 =	15.97 =	Al	8.4706 =	0.3133	
FeO	3.08 =	3.07 =	^{II} Fe	2.3880 =	0.0427	} 0.7045 = 2.12
CaO	33.84 =	33.72 =	Ca	24.0872 =	0.6035	
MnO	0.37 =	0.37 =	Mn	0.2865 =	0.0052	
MgO	2.13 =	2.12 =	Mg	1.2720 =	0.0531	
K ₂ O	0.16 =	0.16 =	K	0.1328 =	0.0034	} 0.3317 = 1.00
Na ₂ O	1.83 =	1.82 =	Na	1.3512 =	0.0588	
F	1.92 =	1.91 =	F	1.9100 =	0.1002	
H ₂ O	1.53 =	1.52 =	H	0.1693 =	0.1693	
<hr/>		101.17	100.80	59.4720		
<hr/>		0.81		O = 40.5280 =	2.5394	} 2.5394 = 7.66
<hr/>		100.36				

Vesuvian von Egg.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:		
SiO ₂	36.68 =	36.37 =	Si	16.9954 =	0.6069	} 0.6120 = 1.84
TiO ₂	0.41 =	0.41 =	Ti	0.2538 =	0.0051	
Fe ₂ O ₃	2.62 =	2.60 =	^{III} Fe	1.8200 =	0.0326	} 0.3574 = 1.08
Al ₂ O ₃	16.70 =	16.56 =	Al	8.7836 =	0.3248	
FeO	2.76 =	2.74 =	^{II} Fe	2.1313 =	0.0381	} 0.7212 = 2.17
CaO	34.97 =	34.68 =	Ca	24.7730 =	0.6207	
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—	
MgO	2.51 =	2.49 =	Mg	1.4940 =	0.0624	
K ₂ O	0.25 =	0.25 =	K	0.2076 =	0.0053	} 0.3323 = 1.00
Na ₂ O	1.18 =	1.17 =	Na	0.8686 =	0.0378	
F	1.32 =	1.31 =	F	1.3100 =	0.0687	
H ₂ O	2.00 =	1.98 =	H	0.2205 =	0.2205	
<hr/>		101.40 =	100.66	58.8578		
<hr/>		0.55		O = 41.1422 =	2.5778	} 2.5778 = 7.76
<hr/>		100.85				

Vesuvian von Arendal.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:		
SiO ₂	36.81 =	36.27 =	Si	16.9489 =	0.6053	} 0.6088 = 1.83
TiO ₂	0.28 =	0.28 =	Ti	0.1733 =	0.0035	
Fe ₂ O ₃	3.92 =	3.86 =	^{III} Fe	2.7023 =	0.0484	} 0.3624 = 1.09
Al ₂ O ₃	16.25 =	16.01 =	Al	8.4918 =	0.3140	
FeO	2.21 =	2.18 =	^{II} Fe	1.6957 =	0.0303	} 0.7254 = 2.18
CaO	35.49 =	34.97 =	Ca	24.9806 =	0.6259	
MnO	0.14 =	0.14 =	Mn	0.1084 =	0.0020	
MgO	2.72 =	2.68 =	Mg	1.6080 =	0.0672	
K ₂ O	0.16 =	0.16 =	K	0.1328 =	0.0034	} 0.3330 = 1.00
Na ₂ O	0.52 =	0.51 =	Na	0.3786 =	0.0165	
F	1.36 =	1.34 =	F	1.3400 =	0.0703	
H ₂ O	2.21 =	2.18 =	H	0.2428 =	0.2428	
<hr/>				58.8032		
102.07 = 100.58 =				O = 41.1968 =	2.5813	} 2.5813 = 7.75
0.56						
<hr/>						
101.51						

Vesuvian von Egeran (Haslau).

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:		
SiO ₂	36.96 =	36.45 =	Si	17.0331 =	0.6083	} 0.6247 = 1.86
TiO ₂	1.35 =	1.33 =	Ti	0.8234 =	0.0164	
Fe ₂ O ₃	2.43 =	2.40 =	^{III} Fe	1.6802 =	0.0301	} 0.3432 = 1.02
Al ₂ O ₃	16.18 =	15.96 =	Al	8.4652 =	0.3131	
FeO	2.47 =	2.44 =	^{II} Fe	1.8979 =	0.0340	} 0.7197 = 2.15
CaO	35.11 =	34.63 =	Ca	24.7372 =	0.6198	
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—	
MgO	2.67 =	2.63 =	Mg	1.5780 =	0.0659	
K ₂ O	0.12 =	0.12 =	K	0.0996 =	0.0026	} 0.3357 = 1.00
Na ₂ O	1.25 =	1.23 =	Na	0.9132 =	0.0397	
F	1.70 =	1.68 =	F	1.6800 =	0.0881	
H ₂ O	1.87 =	1.84 =	H	0.2049 =	0.2049	
<hr/>				59.1127		
102.11 100.71				O = 40.8873 =	2.5619	} 2.5619 = 7.64
0.71						
<hr/>						
101.40						

Vesuvian von Eker.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	36.92 =	36.62 =	Si	17.1124 =	0.6112
TiO ₂	0.89 =	0.88 =	Ti	0.5448 =	0.0108
Fe ₂ O ₃	3.46 =	3.42 =	^{III} Fe	2.3943 =	0.0428
Al ₂ O ₃	15.43 =	15.27 =	Al	8.0993 =	0.2995
FeO	1.51 =	1.49 =	^{II} Fe	1.1590 =	0.0207
CaO	35.81 =	35.44 =	Ca	25.3159 =	0.6343
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	3.04 =	3.01 =	Mg	1.8060 =	0.0754
K ₂ O	0.18 =	0.18 =	K	0.1494 =	0.0038
Na ₂ O	0.81 =	0.80 =	Na	0.5939 =	0.0258
F	1.35 =	1.34 =	F	1.3400 =	0.0703
H ₂ O	2.15 =	2.13 =	H	0.2372 =	0.2372
101.62		100.58	58.7522		
0.56				O = 41.2478 =	2.5845
101.06		2.5845 = 7.67			

Eine Zusammenstellung der den Vesuvian bildenden Elemente ergibt nach den vorstehenden Analysen folgende Verhältnisse:

	IV R	III R	II R	I R	O	
Zermatt	1.90	1.03	2.10	1.00	7.94	Fluorfreie Vesuviane.
Corbassera	1.86	1.11	2.12	1.00	8.02	
Csiklova	1.80	1.05	2.21	1.00	7.88	
Canzocoli	1.81	1.10	2.18	1.00	7.95	
Sandford	1.88	1.05	2.12	1.00	7.66	Fluorhaltige Vesuviane
Egg	1.84	1.08	2.17	1.00	7.76	
Arendal	1.83	1.09	2.18	1.00	7.75	
Egeran	1.86	1.02	2.15	1.00	7.64	
Eker	1.85	1.02	2.17	1.00	7.67	

Zur Erläuterung der Berechnung ist hier noch anzugeben, daß die Analysenergebnisse der fluorfreien Vesuviane auf 100% reduziert wurden. Bei den fluorhaltigen Vesuvianen mußte zunächst die dem gefundenen Fluor entsprechende Sauerstoffmenge in Abzug gebracht werden (F₂ : O = 1.92% Fl [Vorkommen von Sandford]: X = 0.81%; mithin 101.17% — 0.81 = 100.36%), ehe die Beziehung der Einzelbestimmungen auf 100 nach der Gleichung 100.36 : 100 = 37.49 SiO₂ : X = 37.36% erfolgte.

Die optischen und krystallographischen Verhältnisse der von uns analysierten Vorkommnisse wird H. v. KRAATZ näher studieren und darüber später berichten.

Die Durchschnittsverhältnisse der den Vesuvian zusammensetzenden Elemente sind demnach bei den fluorfreien Varietäten

$$\begin{array}{ccccccc} \text{IV} & \text{III} & \text{II} & \text{I} & & & \\ \text{R} : \text{R} : \text{R} : \text{R} : & \text{O} & & & & & \\ 1.85 : 1.06 : 2.16 : 1.00 : & 7.97 & & & & & \end{array}$$

und bei den fluorhaltigen Vorkommnissen

$$1.85 : 1.06 : 2.16 : 1.00 : 7.71.$$

Der Sauerstoff in den fluorfreien Vesuvianen ergibt sich 1:8, auf R^{I} bezogen. In den fluorhaltigen Verbindungen ist die Sauerstoffmenge entsprechend dem Gehalte an Fluor bei der Berechnung gekürzt worden, so daß bei der vorstehenden Zusammenstellung die Sauerstoffmenge bei diesen Vesuvianen geringer als bei dem fluorfreien Mineral erscheint.

Die abgerundeten Sauerstoffquotienten liefern das endgültige Verhältnis

$$\begin{array}{ccccccc} \text{III} & \text{II} & \text{I} & & & & \\ \text{Si} : \text{R} : \text{R} : \text{R} : & \text{O} & & & & & \\ 2^1 : 1 : 2 : 1 : & 8 & & & & & \end{array}$$

welches für den fluorfreien Vesuvian zu der einfachen Orthosilikatformel

$$\begin{array}{l} \text{Si}_2\text{O}_3 \text{ R}^{\text{III}} \text{ R}^{\text{II}} \text{ R}^{\text{I}} = (\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{Al}(\text{Fe.Ti}) \cdot \text{Ca}_2(\text{Mg}_2 \cdot \text{Fe}_2 \cdot \text{Mn}_2) \cdot \text{H}(\text{K.Na.Si}) \\ = (\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{AlCa}_3\text{H} \end{array}$$

führt, resp. zu der Verdoppelung

Graphisch zum Ausdruck gebracht, erhält man die nachstehenden Strukturformeln:

verdoppelt:

Bei den fluorhaltigen Vesuvianen gewährt die verdoppelte Formel den besten Einblick in dessen Konstitutionsverhältnisse:

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1895.