leren spec. Gew. von 6,47 beim Erhitzen an der Luft 20,61 bis 22,16, im Mittel also 21,88 Th. Sauerstoff auf.

Dabei hatte sich also keine Niobsäure, sondern niobige Säure (Nb) gebildet, denn unter dieser Voraussetzung würden 2 At. oder 1427,2 Th. Niobium 300 Th. Sauerstoff oder 100 Th. Niobium 21,02 Th. aufnehmen.

Nach Delafontaine nahmen 100 Th., wahrscheinlich nicht ganz reines Niobium, 17—19,3 Sauerstoff auf. Hier hatte sich also ebenfalls keine Niobsäure, sondern niobige Säure gebildet.

Nach Marignac nahmen 100 Th. Niobium, welches 1,26 p.C. Wasserstoff enthielt und ein spec. Gew. von 6,15 hatte, 38,18 Th. Sauerstoff auf.

Aus diesen Versuchen lässt sich wohl nichts weiter folgern, als dass sich Niobium beim Erhitzen an der Luft verschieden verhält, wahrscheinlich in Folge davon, dass es bei seiner Darstellung verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt wurde und dadurch eine verschiedene Dichtigkeit erlangte. Vielleicht entsteht auch bei überschüssigem Natrium und nicht hinreichend langer Erhitzung eine Legirung von Niobium und Natrium, die sich durch Einwirkung von Wasser zu Natron und Niobhydrür zerlegt, welches letztere dann die Eigenschaft haben könnte, beim Erhitzen an der Luft mehr Sauerstoff aufzunehmen, als reines Niobium.

XVII.

Mineralogisch-chemische Mittheilungen.

Von

Prof. F. v. Kobell.

(H = 1; O = 8 etc.)

1) Ueber das Wasser der Hydrosilicate.

Man hat bekanntlich seit lange zwischen Krystallwasser und basischem Wasser unterschieden und unter jenem das leichter durch die Hitze austreibbare, unter diesem das stärker gebundene verstanden. Dergleichen stark gebundenes Wasser

kommt bei den meisten Talksilicat-Hydraten vor, aber auch bei anderen, bei den Muscoviten, Prehnit, Euklas etc. und hat man an diesem Wasser schon oft Schwierigkeiten für die Entwerfung einer Formel gefunden, wenn es doch in erheblicher Quantität vorhanden war, so ist es noch schwieriger geworden, dasselbe zu deuten und unterzubringen, wo es nur in sehr geringer Quantität vorkommt. Es sind diese Verhältnisse zuerst von Th. Scheerer eingehend geprüft worden und haben ihn zu der Annahme geführt, dass 3H für Mg isomorph eintreten können, dass es somit einen Polymerismus gebe, welchen er auch auf andere Oxyde ausgedehnt hat. Dagegen wurden mancherlei Einwendungen erhoben, unter andern, dass die Magnesias im Periklas nicht wie das Eis krystallisire, wogegen Scheerer erwiderte, dass sich der polymere Isomorphismus gerade dadurch vom monomeren unterscheide, dass nicht gleiche sondern ungleiche Mengen von Atomen einander für gleiche Formen vertreten. Nachdem sich dann hinlängliche Beispiele gefunden, dass Mischungstheile, welche in Verbindungen isomorph erscheinen, im isolirten Zustande nicht immer gleiche Form haben, dass ferner die allerverschiedensten Mischungen, auch ausser dem tesselralen System, gleich krystallisirt vorkommen, so hat man den Polymerismus dahin gehend angenommen, dass sich Oxyde vertreten können, wenn sie eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen darbieten, so dass man 3R als R vertretend und auch das Wasser H als einem anderen R in Verbindungen isomorph äquivalent angesehen hat *).

In jüngster Zeit hat Rammelsberg eine neue Ansicht geltend zu machen gesucht und hat das basische oder erst bei starker Hitze entweichende Wasser obengenannter Hydrate als nur seinen Elementen nach in den Verbindungen enthalten angenommen und dass es erst beim starken Glühen gebildet werde. Wenn man auch diese Vorstellung annehmen wollte, so wäre damit doch nicht die Ursache angezeigt, warum das betreffende Wasser so hartnäckig festhält, denn wie man über

*) S. C. Bodeker „die Zusammensetzung der natürlichen Silicate“ p. 7, 10. J. D. Dana „A System of Mineralogy“ s. Edit. 1868, p. 397, 411, 423 etc.

den Zustand der Elemente in einer Verbindung denken mag, ob sie noch sind, was sie vor der Verbindung waren, oder ob sie etwas anderes geworden, so müssen sie doch bei der Zersetzung wieder werden was sie waren und muss wieder Wasserstoff und Sauerstoff das beim Glühen entstehende Wasser bilden, denn aus Wasserstoff allein kann es nicht geschehen. Diese Bildung bedarf aber bekanntlich keiner ausserordentlichen Hitze und das Wasser müsste sich daher gleich beim ersten Glühen entwickeln. Rammelsberg glaubt auch eine Stütze für seine Ansicht darin zu finden, dass sie für isomorphe Mischungen, für welche bisher keine analogen Formeln bestanden, zu solchen führe. Er hebt den Isomorphismus von Phenakit und Diopas hervor und indem er jenem die Formel Be_2SiO_4 giebt und diesem die Formel $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Cu} \end{smallmatrix} \right\} \text{SiO}_4$, bringt er die chemische Constitution mit dem Isomorphismus in Einklang. Wenn man aber diese Formeln in die der bisherigen Chemie übersetzt, so sind sie $\text{Be}_2\ddot{\text{Si}}$ und $\frac{1}{2}(\ddot{\text{Cu}})_2\ddot{\text{Si}}$ und zeigt sich darin die oben angeführte Vertretung von $\ddot{\text{H}}$ und $\ddot{\text{R}}$, ohne dass man eine Wasserstoff-Hypothese zu Hülfe zu nehmen braucht. Für $\ddot{\text{Si}}$ wird die Formel

		Analyse von Damour
$\frac{1}{2}(\ddot{\text{Cu}})_2\ddot{\text{Si}} =$	Kieselerde . . .	38,12
	Kupferoxyd . . .	36,47
	Wasser . . .	50,44
	Wasser . . .	11,40
		99,99

In ähnlicher Weise geben andere von Rammelsberg berechnete Mischungen entsprechende Formeln.

Der *Prehnit* giebt

		Analyse von Rammelsberg
$\frac{2}{3}(\ddot{\text{Ca}})_3\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}} =$	Kieselerde . . .	43,60
	Thonerde . . .	43,40
	Kalkerde . . .	24,90
	Wasser . . .	27,13
		27,37
		4,36
		4,48
		99,99

Rammelsberg's Formel ist $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Ca}_2 \\ \text{Al} \\ \text{Si}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_{12}$.

Der Talk giebt

		Analyse von Scheerer (Var. aus Wallis)	
$\frac{3}{4} \text{Mg}$	$\text{Si}_2 =$	Kieselerde . .	63,49
$\frac{1}{4} \text{H}$		Magnesia . .	31,74
		Wasser . .	4,75
			99,98

Rammelsberg's Formel ist $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$.

Der Enklas giebt

		Analyse von Damour	
$\frac{2}{3} \text{Be}$	$\text{Si}_2 + \text{Al}_3\text{Si}_2 =$	Kieselerde . .	41,16
$\frac{1}{3} \text{H}$		Thonerde . .	35,25
		Beryllerde . .	17,41
		Wasser . .	6,17
			99,99

Viele andere Hydrate, *Natrolith*, *Skolezit*, *Harmotom*, *Silbit*, *Sepiolith* etc. geben mit der Vertretung von H und R entsprechende Formeln.

Nimmt man weiter die Vertretung von Al für Si an, wie sie Rammelsberg auch früher für den *Ripidolith* angenommen hat (für den Chlorit setzte er $3\text{Al} = 2\text{Si}$), so wird, um entsprechende Formeln zu gewinnen, die Wasserstoff-Hypothese beim *Ripidolith*, *Leuchtenbergit*, *Chlorit*, *Pennin*, *Kämmererit* und *Kotschoubéit* ebenfalls überflüssig. Man erhält allgemein R_3R , wo R wechselnde Mengen von Mg , Fe , H und $\text{R} = \text{Si}$, Al , Fe . Man ersieht dieses aus der von Kennigott für diese Mineralien berechneten Formel, welche wesentlich $3\text{R}\text{H} + 2\text{R}\text{Si} + \text{HAl}$ *), worin $9\text{R} : 3\text{R}$, ferner aus der vom Herzog von Leuchtenberg**) für den Klinochlor und Leuchtenbergit gegebenen Berechnung: $5\text{Si}2\text{Al}9\text{Mg}7\text{H}$, wo die Sauerstoffmengen von $5\text{Si} + 2\text{Al} = 16$ wieder gleich den Sauerstoffmengen von $9\text{Mg} + 7\text{H} = 16$. Auch für den Kämmererit und Kotschoubéit gilt dieses, obwohl des Herzogs Formel eine kleine Differenz zeigt. Man kann nämlich für die von ihm gegebene $7\text{Si}2\text{Al}12\text{Mg}9\text{H}$, den Analysen ebenfalls entsprechend, setzen: $7\text{Si}3\text{Al}17\text{Mg}13\text{H}$ worin $30\text{R} : 10\text{R}$. Der Kotschoubéit giebt nach der letzteren Annahme berechnet:

*) Vierteljahrsehr. d. Zürich. naturf. Gesellsch. 1861, p. 113 u. 135.

**) Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Petersburg 1868, t. 7, p. 761.

		nach der Berechnung des Herzogs von Leuchtenberg	
Kieselerde . . .	34,01	33,1	
Thonerde . . .	16,64	16,2	
Magnesia . . .	36,71	37,9	
Wasser . . .	12,63	12,8	
	99,99	100,0	

Rammelsberg hat die Vertretung von $\dot{H}$ für $\dot{R}$ nur bei den Glimmern, Muskovit, Biotit etc. in Betracht gezogen, wo sie ihm nicht genügte, aber auch mit der Wasserstoff-Hypothese stiess er auf Differenzen, die er damit als erklärlich bezeichnet, dass es eine Unmöglichkeit sei, „die Grösse von H auch nur annähernd genau zu bestimmen.“ Auf diesen Grund hin und in Erwägung, dass die Mischungen dieser Mineralien mit 9—10 Mischungstheilen ziemlich complicirt sind, können sie sich zur Abmachung der vorliegenden Frage nicht eignen. Uebrigens stimmen seine neuen Analysen der Muskovite, wenn man vom Wasser etwa 1 p.C. als unwesentlich gelten und das übrige als basisch für $\dot{R}$ eintreten lässt, mit der Formel $R_3\dot{S}i_2 + 4\dot{A}l\dot{S}i$ so gut, dass der etwaige Fehler nicht grösser ist als in vielen ähnlichen Fällen.

Indem ich diese Bemerkungen darlege, weiss ich wohl, dass man mit der Vertretung von $\dot{H}$ und $\dot{R}$ nicht in allen Fällen genügende Formeln erhält, für die von Rammelsberg hervorgehobenen ist aber die neue Hypothese gewiss entbehrlich.

Wenn man sich nach anderen Ursachen umsieht, um das ungleiche Austreten des Wassers aus Hydrosilicaten zu erklären, so ist zunächst einleuchtend, dass dieses von der Qualität der Verbindung abhängt. Wie Oxyde verschiedener Metalle beim Glühen ihren Sauerstoff entweder vollständig oder nur theilweise oder auch gar nicht abgeben, so mag es in Beziehung auf das Wasser bei den Hydraten verschiedener Verbindungen sein, warum aber, wie beobachtet wird, öfters ein Theil des Wassers entschieden leichter fortgeht als ein anderer, das könnte nach meinem Dafürhalten seinen Grund darin haben, dass während des Glühens aus der ursprünglichen Species eine andere wird, welche nun, als eine ihr zukommende Eigenschaft, das Wasser fester gebunden hält,

gerade so, wie aus Pyrolusit beim Glühen Hausmannit entsteht und aus Pyrit Pyrrothin, welche nun ihren Sauerstoff und Schwefel nicht weiter abgeben. Das Glaubersalz $\text{Na}\ddot{\text{S}} + 10\text{H}$ verliert in wenig höherer Temperatur als bei der es entstanden 8H und wird zu einem Hydrat $\text{Na}\ddot{\text{S}} + 2\text{H}$, welches sein Wasser viel stärker gebunden hält als das erste; die klinorhombische Soda $\text{Na}\ddot{\text{C}} + 10\text{H}$ verwittert an der Luft durch Aenderung der Temperatur und des Drucks zum rhombisch krystallisirenden $\text{Na}\ddot{\text{C}} + \text{H}$, dessen Wasser nun stärker gebunden ist und so in vielen Fällen. So mag bei einem Hydrosilicat durch Erhitzen auch eine andere Species entstehen, die nun ihr Wasser nicht mehr bei der Temperatur abgibt, bei welcher dieses theilweise für die erste Species stattgefunden hat. Das gesammte Wasser ist für die erste Species so wesentlich wie der geringere Theil für die zweite, nur in Beziehung auf letztere enthält die erstere ein sogenanntes Krystallwasser.

Wo höhere Temperaturen angewendet werden müssen, ist es schwer zu bestimmen, ob eine solche Umbildung zu einem zweiten Hydrat stattfindet, denn die Grenze, wo das sogenannte Krystallwasser fortgegangen und nun das Wasser der zweiten Species folgt, ist kaum mit Sicherheit anzugeben. Man hätte dabei mancherlei zu beachten; zunächst die Grösse der Oberfläche des angewandten Stückes oder Pulvers, denn an der Oberfläche hat der Wasserdampf nur den Druck der atmosphärischen Luft, die sich überdies mit ihm mischt, zu überwinden, während dieses für das Innere der Masse anders ist; die Entwässerung wird um so schneller erfolgen, je grösser die Oberfläche der Probe. Man hätte ferner den Hitzgrad und die Dauer des Glühens zu ermitteln, wobei Fehler nicht zu vermeiden sind. Um ohngefähr zu sehen, wie weit bei verschiedener Oberfläche die Unterschiede gehen können, habe ich einige Glühversuche mit Apophyllit und Analeim angestellt. Es wurde ein Stück sehr frischer Apophyllit aus Fassa abgewogen und in einem tarirten Platintiegel in der Art erhitzt, dass ich die gleichmässig brennende Gasflamme nach der Uhr unter den Tiegel schob und nach 2 Minuten wieder entfernte und erkalten liess. Das Stück hatte vor

dem Glühen 3 Grm. gewogen, nach dem Glühen war der Verlust 0,15. Von demselben Apophyllit wurde dann fein geriebenes Pulver, ebenfalls 3 Grm., ebenso behandelt. Der Verlust war 0,34. Als weitere Glühungen dieser Art vorgenommen wurden, immer mit derselben Flamme und 2 Minuten lang, war der Verlust des Stückes nach 5 Glühungen 0,46; der des Pulvers aber schon nach 4 Glühungen 0,48 = 16 p.C. Ein Stück Analcim von 4,74 Grm. war nach 4 Glühungen noch nicht vollständig entwässert, während das Pulver von gleichem Gewicht schon nach 3 Glühungen vollständig entwässert war. Für viele Hydrosilicate, wenn sie als Pulver in der angegebenen Art behandelt würden, liesse sich vielleicht durch die zu ihrer vollständigen Entwässerung nothwendige Anzahl von Glühungen eine Charakteristik gewinnen, welche zu weiteren Schlüssen für ihre Beurtheilung führen könnte.

2) Ueber den Aspidolith, ein Glied aus der Biotit- und Phlogopit-Gruppe.

Dieser Glimmer kommt in kleinen tafelförmigen rhombischen Prismen vor, die Winkel annähernd 120° und 60° . Die schmalen Seiten zeigen einspringende Winkel, von Zwillingbildung herrührend und sind durch Verbindung vieler Individuen etwas gebauht, es zeigen sich daher die basischen Flächen oft wie ein kleiner ovaler Schild, woher ich den Namen *Aspidolith* genommen habe, von *ἀσπίς*, ein ovaler Schild und *λίθος*.

Die Krystalle sind von dunkel olivengrüner Farbe, dünne Blättchen auch bräunlichgelb, und verhalten sich im Stauroskop und Polarisationsmikroskop wie ein Phlogopit von kleinem Axenwinkel. Herr Deseloizeaux, welchem ich solche Krystalle sandte, hatte die Güte, sie optisch weiter zu untersuchen und bestimmte den Axenwinkel $2E = 11^{\circ} 55'$ für die rothen Strahlen. Es zeigte sich keine bestimmte Dispersion, wie bei den meisten Glimmern ähnlicher Art von kleinem Axenwinkel und tiefer Farbe. Die Bisectrix steht normal auf der Spaltungsfläche, daher die Krystallisation rhombisch,

Die Blättchen zeigen lebhaften metallähnlichen Perlmutterglanz, sind nicht elastisch biegsam und fühlen sich fein gerieben wie Talk an.

Die Härte steht zwischen 1 und 2. Das spec. Gew. ist 2,72. Sehr charakteristisch ist das Verhalten vor dem Löthrohr. Die Krystalle blättern sich ausserordentlich auf, ähnlich dem Thermophyllit, Vermiculit und Jefferisit, krümmen sich dabei und erhalten ein metallisches Ansehen mit silbergrauer Farbe. Dünne Blättchen schmelzen ziemlich schwer zu einem schmutzig graulich weissen Glase. Wenn man einige Krystalle in dünnes Platinblech wickelt und so in einer Glasröhre vor dem Löthrohr erhitzt, so erhält man Spuren von Wasser, welches alkalisch reagirt. Ohne solches Platinblech treiben die sich ausdehnenden Krystalle das erweichte Glas auf und bohren sich oft durch.

Im Platintiegel über einer guten Gasflamme erhitzt, tritt das Aufblähen beim Glühen ein und damit auch das Fortgehen des Wassers, denn es findet dann beim weiteren Glühen mit Gebläsefeuer kein Gewichtsverlust mehr statt. Der Glühverlust (mit dem Aeolipil) ist übrigens nur 1 — 1,33 p.C.

Fein zerdrückt und zerrieben wird das Mineral *von concentrirter Salzsäure ziemlich leicht und vollständig zersetzt*, wobei sich die Kieselerde in weissen perlmutterglänzenden Schuppen ausscheidet.

Bei der Analyse wurde die Magnesia von der Thonerde und dem Eisenoxyd (im Mineral als Oxydul enthalten) durch Neutralisiren der salzsauren Lösung mit doppelt kohlensaurem Natron getrennt und aus dem Filtrat des Niederschlags mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt.

Die Alkalien wurden mit einer besonderen Probe bestimmt und dabei, wie üblich, Baryterdehydrat zur Trennung der Magnesia angewendet.

Eine Untersuchung auf Fluor gab ein negatives Resultat. Die Analyse gab:

		Sauerstoff
Kieselerde	46,44	24,66
Thonerde	10,50	4,91
Magnesia	26,30	10,52
Eisenoxydul	9,00	1,99
Natron	4,77	1,23
Kali	2,52	0,42
Wasser	1,13	1,18
	<hr/>	<hr/>
	100,86	

Das Wasser zu R gerechnet, entspricht die Mischung der Formel $2\text{R}_3\text{Si} + \text{AlSi}_2$.

Der Aspidolith ist durch grösseren Kieselerdegehalt, durch seine Zersetzbarkeit mit Salzsäure und durch das auffallende Verhalten vor dem Löthrohr vom Biotit und Phlogopit verschieden, vom Thermophyllit, Vermiculit und Jeffersit aber durch den geringen Wassergehalt. Die Krystalle sind zerstreut in feinschuppigem Chlorit eingewachsen. Der Fundort ist das Zillerthal in Tyrol.

3) Ueber einen Paragonit von Virgenthal in Tyrol.

Im Virgenthal bei Pregratten in Tyrol kommt ein apfelgrünes Mineral vor, welches dort geschliffen verarbeitet wird und Aehnlichkeit mit Nephrit hat, sich aber durch seine geringe Härte, welche nur 3, leicht unterscheidet. Auf frischem Bruch erkennt man mit der Lupe, dass es aus dicht gedrängten perlmutterglänzenden Blättchen besteht. Das spec. Gew. ist 2,9.

Vor dem Löthrohr runden sich sehr dünne Splitter nur an den Spitzen und zeigt sich kein Aufblähen. Mit Kobaltlösung wird es fleckig blau. Das feine Pulver wird von Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure aber allmählich vollständig zersetzt. Ich benutzte dieses Verhalten zur Analyse. Das Pulver wurde mit starker Schwefelsäure digerirt und gekocht und diese dann im Platintiegel abgeraucht; hierauf wurde die trockene Masse mit Salzsäure gekocht und weiter wie beim Aspidolith verfahren.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff
Kieselerde	48,00	25,59
Thonerde	38,29	17,92
Eisenoxyd	0,91	0,27
Natron	6,70	1,72
Kali	1,89	0,32
Magnesia	0,36	0,14
Wasser	2,51	2,23
	98,66	

Das Wasser als basisch gerechnet, ist die Formel $\text{R}_3\text{Si}_2 + 4\text{AlSi}$. Es ist dieses die oben aus Rammelsberg's Analysen abgeleitete Formel des Muskovit mit dem Unterschiede, dass dieser Kali als vorherrschendes Alkali enthält, das Mineral aus Virgenthal aber Natron. Die Species eines solchen *Natron-Muskovit* hat zuerst Schaffhäutl*) an seinem *Paragonit* aufgefunden, welcher am Gotthard zu Monte Campione als Schiefer vorkommt und die bekannten schönen Krystalle von Disthen und Staurolith einschliesst. Seine Analyse und eine spätere von Rammelsberg**) kommen der meinigen so nahe, dass ich nicht zweifeln kann, das Mineral aus Virgenthal sei als *Paragonit* zu bezeichnen. Oellacher's Pregrattit steht auch nahe, zeigt aber vor dem Löthrohr ein auffallendes Aufblähen und Krümmen, welches beim *Paragonit* nicht zu bemerken.

Ich habe auch gefunden, was von obengenannten Analytikern nicht erwähnt wird, dass der *Paragonit* von Monte Campione ebenso von Schwefelsäure zersetzt wird und in feinen Spitzen vor dem Löthrohr sich abrundet, wie der von Virgenthal. Dieser letztere wäre ohne chemische Analyse ebensowenig als *Paragonit* zu erkennen, wie der *Nephrit* als *Diopsid* und sind beide interessante Beispiele, wie sehr Kleinheit und Aggregation der Individuen das Aussehen einer Species entstellen kann.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **46**, 334.

) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. **14, 761.