

XLV.

Ueber die Zusammensetzung der Epidote,
Vesuviane und Granate.

Von

R. Hermann.

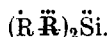
Die Epidote und Vesuviane sind in neuerer Zeit Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, die besonders deshalb ein höheres Interesse darbieten, weil es sich dabei um Fragen handelte, deren Lösung einen grossen Einfluss auf die allgemeineren Ansichten über die stöchiometrische Constitution der Mineralien ausüben wird.

Die Epidote und Vesuviane eigneten sich zu solchen Untersuchungen ganz besonders deshalb, weil sie häufig in frischen und rein ausgebildeten Krystallen vorkommen und weil deshalb bei ihnen weniger als bei andern Mineral-Gattungen eine Störung der chemischen Proportionen durch fremdartige Beimengungen oder Zersetzung zu befürchten ist.

Sonderbarer Weise sind aber die Chemiker, die sich mit Untersuchungen dieser Mineralien beschäftigten, alle zu verschiedenen Ansichten über ihre chemische Constitution gelangt. Es handelt sich daher jetzt weniger darum, neue Analysen anzustellen, als vielmehr darum, die verschiedenen Analysen richtig und vorurtheilsfrei zu interpretiren.

1. *Ueber die chemische Constitution der Epidote.*

Ich hatte gefunden, dass bei den Epidoten die Proportion $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{Si}$ grossen Schwankungen unterworfen sei, dass aber in allen Fällen die Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \ddot{R}$ gleich sei der Anzahl der Sauerstoff-Atome der Kieselsäure; die allgemeine Formel der Epidote wäre daher:



Dabei hatte ich angenommen, dass in den Epidoten, eben so wie in den Turmalinen und Vesuvianen, eine geringe Menge von Kieselsäure durch Kohlensäure vertreten werde. Diese Ansicht stützte sich auf folgende Versuche:

1) Viele Proben der genannten Mineralien schäumten beim Zusammenschmelzen mit Boraxglas.

2) In starker Glühhitze erlitten dieselben einen nicht unbeträchtlichen Gewichtsverlust.

3) Bei Löthrohr-Proben, nämlich beim Erhitzen der genannten Mineralien im Glaskolben bis zum Schmelzen des Glases, entwickelten dieselben keine Spur von Wasser.

4) Beim starken Glühen in Porcellanröhren bis zum Schmelzen oder Erweichen der genannten Mineralien entwickelte sich ein Gas, welches Kalkwasser stark trübte und daraus reinen kohlensauren Kalk niederschlug.

Diese Facta sind durch neuere Untersuchungen anderer Chemiker vollkommen bestätigt worden; auch konnte aus ihnen zu der Zeit, als ich diese Versuche anstellte, kein anderer Schluss gezogen werden, als der: dass der flüchtige Bestandtheil der genannten Mineralien aus Kohlensäure bestehe, da bis dahin kein wasserhaltiges Mineral bekannt war, welches seinen Wassergehalt noch beim Schmelzpunkt des Glases zurückhalten konnte. Erst in neuerer Zeit hat man solche Mineralien kennen gelernt. Ich habe dies bereits bei den Turmalinen nachgewiesen und meine früheren Angaben über die Natur der flüchtigen Bestandtheile dieses Minerals in der Art berichtigt, dass dieselben vorzugsweise aus Wasser mit einer geringen Beimengung von Kohlensäure beständen. Dasselbe Resultat hat sich gegenwärtig in Betreff der Epidote aus den Versuchen von Scheerer und in Betreff der Vesuviane aus den Versuchen von Magnus und Rammelsberg ergeben.

Meine Analysen der Epidote bedürfen daher insofern einer kleinen Correctur, als die flüchtigen Bestandtheile orzungsweise als Wasser zu berechnen sind.

Noch einen andern Einwand hat man gegen meine Analysen der Epidote erhoben. Rammelsberg und Stockar-Escher konnten nämlich in den von ihnen

untersuchten Epidoten keine Spur von Eisenoxydul finden. Diese Chemiker sind demnach der Ansicht, dass das von mir gefundene Eisenoxydul während des Glühens des Minerals durch Reduction von Eisenoxyd entstanden sei. Ich bedaure, dass ich mich dieser Ansicht nicht anschliessen kann. Der Grund, weshalb ich an meiner Ansicht fest halte, ist sehr in die Augen fallend; er besteht nämlich in der Farben-Veränderung, welche Pulver von grünen oder schwarzen Epidoten beim starken Glühen unter Zutritt von Luft erleidet. Dabei färbt sich das grüne oder graue Pulver ziegelroth oder braun, während seine Farbe unverändert bleibt, wenn das Glühen unter sorgfältiger Abhaltung von Zutritt von sauerstoffhaltiger Luft vorgenommen wird. Diese Farben-Veränderung, deren Grund offenbar eine höhere Oxydation des Eisens ist, könnte demnach nicht eintreten, wenn das Mineral schon ursprünglich bloß Eisenoxyd enthalten hätte. Alle schwarzen und grünen Epidote können daher nicht bloß Eisenoxyd, sondern müssen stets eine grössere oder geringere Menge von Eisenoxyd-Oxydul enthalten, weil sie sonst nicht schwarz oder grün, sondern roth oder braun gefärbt sein würden. Bei Untersuchung des grünen Epidots von Bourg d'Oisans ist Rammelsberg diese Farben-Veränderung nicht entgangen. Er sagt ausdrücklich, dass sich die Farbe des Pulvers dieses Minerals, nach mehrstündigem Glühen, aus grün in braun umgeändert habe. Natürlich konnte dann Goldchlorid in der sauren salzsauren Lösung dieses Pulvers keine Spur von Eisenoxydul mehr anzeigen.

Auch scheint mir das Goldchlorid als Reagens auf Eisenoxydul nicht glücklich gewählt zu sein, da dasselbe nicht sehr empfindlich ist. Ich habe in Lösungen, die noch so viel Eisenoxydul enthielten, dass sie durch Schwefelammonium intensiv smaragdgrün gefärbt wurden, durch Goldchlorid keine Spur von Reaction erhalten.

Mein Verfahren, Eisenoxydul in schwarzen und grünen Epidoten und in grünen Vesuvianen nachzuweisen und zu bestimmen, war folgendes. Das Pulver dieser Mineralien wurde in doppelten Platintiegeln, die in einen Porcellantiegel eingesetzt und allesammt mit ihren gut schliessenden

Deckeln verschlossen wurden, in einem Muffelofen eine halbe Stunde lang einer starken Glühhitze ausgesetzt. Dabei muss man darauf sehen, dass der Ofen in voller Glühhitze sei, wenn die Tiegel eingesetzt werden, und dass das Feuer noch brenne, wenn man die Tiegel herausnimmt. Lässt man die Tiegel mit dem Ofen erkalten, so kann eine Oxydation des Pulvers durch den Sauerstoff der in den Ofen eindringenden Luft nicht wohl verhindert werden, während derselbe vollständig verbraucht wird, so lange das Feuer noch lebhaft brennt.

Das geglühte Pulver wird nun in einen mit Kohlensäure gefüllten Glaskolben geschüttet und mit einer hinreichenden Menge starker Salzsäure unter fortwährender Zuleitung von Kohlensäure gekocht. Nach seiner Zersetzung durch die Salzsäure wird zur sauren Flüssigkeit ausgekochtes Wasser gesetzt und die überschüssige Salzsäure unter fortwährendem Kochen mit reinem kohlen-sauren Kalke gesättigt. Hierauf wird die Flüssigkeit durch grobes Filtrirpapier rasch filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen. In dieser Lösung zeigte Schwefelammonium stets einen stärkeren oder schwächeren Gehalt von Eisen-oxydul an, wenn zu den Versuchen grüne oder schwarze Epidote oder grüne Vesuviane verwandt worden waren. Zu bemerken wäre nur noch, dass bei diesen Versuchen häufig ein Theil des Minerals unzersetzt bleibt. Man handle demnach den Niederschlag, der durch Kochen mit überschüssigem kohlen-sauren Kalke erzeugt wurde, sammt dem Filter, auf dem er gesammelt wurde, mit schwacher Salzsäure und berechne die Menge des gelösten Minerals aus dem Niederschlage, den Ammoniak in dieser salzsauren Lösung hervorbringt.

Nach der, den Wassergehalt betreffenden, Correctur sind die Sauerstoff-Proportionen der von mir untersuchten Epidote folgende:

	$\hat{R} : \hat{K} : \hat{S}i : \hat{H}$				$(\hat{R}\hat{K}) : (\hat{S}i + \hat{H})$		$(\hat{R}) : (\hat{S}i)$	
Bucklandit, Achmatowsk	1	1,63	2,38	0,11	1	0,95	1	3,34
Pistazit, do. a,	1	1,56	2,41	0,24	1	1,03	1	3,19
do. do. b,	1	1,53	2,44	0,24	1	1,05	1	3,20
do. Bourg d'Oisans	1	1,62	2,49	0,19	1	1,02	1	3,35
Puschkinit, Werchneiwinak	1	1,74	2,61	0,17	1	1,01	1	3,55
Pistazit, Burowa	1	1,74	2,62	0,19	1	1,02	1	3,56
do. Arendal	1	1,91	2,64	0,35	1	1,02	1	3,50
Grüner Zoisit, Achmatowsk	1	2,01	2,77	0,37	1	1,04	1	3,67
do. do. Schumnaja	1	2,07	2,78	0,28	1	0,99	1	3,80
Grüner Zoisit, Faltigl	1	1,94	2,92	0,21	1	1,06	1	3,93
Grüner do. Arendal	1	2,01	2,77	0,37	1	1,04	1	3,66

Vorstehende Analysen lassen sich mit den neuern Analysen der Epidote von Stockar-Escher, Scheerer und Rammelsberg nur vergleichen, wenn man, wie es diese Chemiker thaten, alles Eisen als Oxyd berechnet.

In diesem Falle erhält man folgende Sauerstoff-Proportionen:

Bucklandit, Achmatowsk	1	2,69	3,14	0,14	1	0,88	1	4,71
Pistazit, do. a,	1	1,76	2,56	0,26	1	1,02	1	3,43
do. do. b,	1	1,73	2,60	0,26	1	1,04	1	3,45
do. Bourg d'Oisans	1	2,20	2,95	0,23	1	0,99	1	4,10
Puschkinit	1	2,00	2,82	0,18	1	1,00	1	3,91
Pistazit, Burowa	1	2,25	3,03	0,22	1	1,00	1	4,22
do. Arendal	1	2,55	3,12	0,41	1	0,99	1	4,24
Grüner Zoisit, Achmatowsk	1	2,23	2,94	0,39	1	1,03	1	3,91
do. do. Schumnaja	1	2,41	3,05	0,31	1	0,98	1	4,22
Grüner do. Faltigl	1	2,55	3,44	0,24	1	1,03	1	4,76
Grüner do. Arendal	1	2,23	2,94	0,39	1	1,03	1	3,91

Stockar-Escher, Scheerer und Rammelsberg erhielten bei der Annahme, dass in den Epidoten alles Eisen im Zustande von Oxyd enthalten sei, folgende Sauerstoff-Proportionen:

Epidot, Guttannen. S.-E.	1	2,29	2,97	0,26	1	0,97	1	4,07
do. do. Scheerer.	1	2,23	3,01	0,27	1	1,01	1	4,12
do. Sustenhorn. S.-E.	1	2,15	2,89	0,31	1	1,00	1	3,92
do. Locle. S.-E.	1	2,40	3,08	0,31	1	0,99	1	4,24
Ercherit S.-E.	1	2,28	2,92	0,26	1	0,96	1	4,07
Epidot, Kaverdiras. S.-E.	1	2,28	2,87	0,30	1	0,96	1	3,99
do. Gotthardt. S.-E.	1	2,37	3,04	0,32	1	0,99	1	4,28
do. Bourg d'Oisans. S.-E.	1	2,35	3,01	0,32	1	0,98	1	4,13
do. do. do. Ram-								
do. do. melsberg.	1	2,21	2,95	0,28	1	0,99	1	4,04
do. do. Scheerer.	1	2,21	2,95	0,28	1	0,99	1	4,04
do. Arendal. do.	1	2,21	2,94	0,28	1	0,99	1	4,04
do. Traversella. do.	1	2,19	2,92	0,27	1	0,99	1	4,01

Berücksichtigen wir endlich noch die Orthite, die ebenfalls zur Familie der in der Epidotform krystallisirenden Mineralien gehören, so finden wir folgende Sauerstoff-Proportionen:

	$\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{Si} : \dot{H}$				$(\dot{R} \ddot{R}) : (\ddot{Si} + \dot{H})$		$(\dot{R}) : (\ddot{Si})$	
Ural-Orthit, Miask. Rammelsberg.	1	1,26	2,23	0,145	1	1,05	1	2,93
Ural-Orthit, Miask. Herm.	1	1,06	2,13	0,164	1	1,11	1	2,69
Orthit, Hitterö. Rammelsberg und Scheerer.	1	1,05	2,16	0,37	1	1,23	1	2,54
Orthit, N.-York. Bergmann.	1	0,78	1,89	0,28	1	1,22	1	2,20

Untersuchen wir jetzt, wie sich die verschiedenen Ansichten über die stöchiometrische Constitution der Epidote zu dem durch vorstehende Untersuchungen erhaltenen Sauerstoff-Proportionen verhalten.

Nach der älteren Ansicht sollen alle Epidote gleich zusammengesetzt sein und das Sauerstoff-Verhältniss von $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{Si}$ soll den Zahlen 1 : 2 : 3 entsprechen. Diese Ansicht wird auch noch bis jetzt von Rammelsberg vertheidigt. Abgesehen von dem geringen Wassergehalt der Epidote stimmt aber diese Proportion sogar mit Rammelsberg's eigener Untersuchung des Epidots von Bourg d'Oisans nicht überein. Bei der Annahme, dass alles Eisen als Oxyd in diesem Minerale enthalten sei, betrugen seine Sauerstoff-Proportionen:

	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}	\dot{H}
Nach Stockar-Escher	1	2,35	3,01	0,32
„ Rammelsberg	1	2,21	2,95	0,28
„ Scheerer	1	2,21	2,95	0,28
„ meinen Versuchen	1	2,20	2,95	0,23

Hier findet sich also ein grosser Ueberschuss von \ddot{R} über die theoretische Proportion. Die gewöhnliche Annahme, dass solche Differenzen von Unreinheit des Minerals, pseudomorpher Zersetzung oder fehlerhafter Untersuchung herrühren, kann hier auch nicht geltend gemacht werden, denn die von vier verschiedenen Chemikern, mit

verschiedenem Materiale desselben Fundorts angestellten Analysen stimmen zu gut unter einander überein.

Nimmt man dagegen an, dass der Ueberschuss von \ddot{R} durch Oxydation von Eisenoxydul entstanden sei, was in der That meine Meinung ist, so würde in der nun entstehenden Proportion der Sauerstoff von \ddot{Si} so gering ausfallen, dass auch in diesem Falle die gefundene Proportion nicht mit der theoretischen übereinstimmen könnte.

Ich fand nämlich nach der Bestimmung des im Epidot von Bourg d'Oisans enthaltenen Eisenoxyduls die Proportion $1 : 1,62 : 2,49 : 0,19$.

Die ältere Ansicht über die stöchiometrische Constitution der Epidote dürfte daher wohl nicht länger haltbar sein.

Eine neue Ansicht über die Zusammensetzung der Epidote hat Scheerer aufgestellt. Danach sollen das Wasser: \dot{R} , und die Thonerde und das Eisenoxyd: \ddot{Si} polymer-isomorph vertreten und die Mischung aller Epidote der Formel $(\dot{R})_3(\ddot{Si})_4$ entsprechen. Ich habe obigen Tabellen die Berechnung der Sauerstoff-Proportionen der Epidote nach dieser Ansicht beigefügt. Das Resultat ist, dass diese Ansicht nicht mit meinen Untersuchungen der Epidote, bei denen das Eisenoxydul bestimmt wurde, übereinstimmt. Selbst bei der Annahme, dass in den Epidoten alles Eisen im Zustande von Oxyd enthalten sei, stimmen von elf meiner Analysen nur sieben mit der Scheerer'schen Ansicht überein. Auch muss ich bemerken, dass die Mischung der Orthite, die doch ebenfalls die Form des Epidots haben und von denen wir gut übereinstimmende Analysen verschiedener Chemiker besitzen, nicht durch die Formel $(\dot{R})_3(\ddot{Si})_4$ ausgedrückt werden kann.

Was nun endlich meine Ansicht über die stöchiometrische Constitution der Epidote betrifft, so ist sie folgende. Ich nehme an, dass drei Atome \dot{R} ein Atom \ddot{R} vertreten können und dass die Grundmischung aller in der Form des Epidots krystallisirenden Mineralien aus dem Moleküle $(\dot{R}\dot{R})_2\ddot{Si}$ bestehe. Dieses Grund-Molekül kann sich, ohne

Störung seiner Form, mit verschiedenen Mengen verschieden zusammengesetzter accessorischer Moleküle vereinigen.

Bei den Epidoten im engern Sinne besteht das accessorische Molekül aus $\dot{R}\dot{H}$, bei den Orthiten dagegen aus \ddot{H} .

Die allgemeine Formel der Epidote im engeren Sinne ist daher $= (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si} + n\dot{R}\dot{H}$ und die der Orthite $= (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si} + n\dot{H}$.

Bei allen Epidoten im engern Sinne muss also die Summe der Sauerstoff-Atome von $(\dot{R} + \ddot{R})$ gleich sein der Summe der Sauerstoff-Atome von $(\ddot{Si} + \dot{H})$; bei allen Orthiten dagegen wird die Summe der Sauerstoff-Atome von $(\dot{R} + \ddot{R})$ gleich sein den Sauerstoff-Atomen von \ddot{Si} , wozu dann noch verschiedene Mengen von Wasser treten können.

Nach der oben entwickelten Ansicht, die den grossen Vortheil hat, dass mit ihr alle neueren Analysen von Epidoten und Orthiten übereinstimmen, würden die in der Form von Epidot krystallisirenden Mineralien folgende Zusammensetzung haben:

1) Epidot = $(\ddot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si} + n\ddot{R}\ddot{H}$. (a) = $(\ddot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si}$; (b) = $\ddot{R}\ddot{H}$.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.			
		($\ddot{R}\ddot{R}$)	\ddot{Si}	\ddot{H}	($\ddot{R}\ddot{R}$)	\ddot{Si}	\ddot{H}	\ddot{R}	\ddot{Si}	\ddot{H}	
$\frac{1}{3}$ Epidot.	$(9a+b)$	1	0,952	0,048	1	0,91	0,04	1	1,63	2,38	Bucklaudit, Achmatowsk. H.
$\frac{1}{8}$ do.	$(8a+b)$	1	0,941	0,059	1	0,95	0,05	1	1,74	2,61	Puschkinit, Werschneiwinsk. H.
$\frac{1}{6}$ do.	$(6a+b)$	1	0,92	0,08	1	0,95	0,07	1	1,62	2,49	Pistazit, Bourg d'Oisans. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,95	0,07	1	1,74	2,62	do. Burowa. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,94	0,09	1	1,56	2,41	do. Achmatowsk. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,96	0,09	1	1,53	2,44	do. do. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,07	2,78	Grüner Zoisit, Schumnaja. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,99	0,07	1	1,94	2,92	Grauer do. Faltigl. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,07	1	2,29	2,97	Epidot, Guttannen. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,93	0,08	1	2,23	3,01	do. S.
do.	do.	—	—	—	1	0,91	0,09	1	2,15	2,89	do. Sustenhorn. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,40	3,08	do. Locle. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,89	0,07	1	2,28	2,92	Escherit. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,87	0,09	1	2,28	2,87	Epidot, Kaverdiras. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,37	3,04	do. Gotthardt. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,89	0,09	1	2,35	3,01	do. Bourg d'Oisans. S.-E.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		(R \ddot{R})	Si	H	(R \ddot{R})	Si	H	R	R	Si	H	
$\frac{1}{6}$ Epidot.	(6a+b)	1	0,92	0,08	1	0,91	0,08	1	2,21	2,95	0,28	Epidot. R.
do.	do.	1	—	—	1	0,91	0,08	1	2,21	2,95	0,28	do. S.
do.	do.	1	—	—	1	0,91	0,08	1	2,21	2,94	0,28	do. Arendal. S.
do.	do.	1	—	—	1	0,91	0,08	1	2,19	2,92	0,27	do. Traversella. S.
$\frac{1}{4}$ Epidot.	(4a+b)	1	0,89	0,11	1	0,91	0,11	1	1,91	2,64	0,35	do. Arendal. H.
do.	do.	1	—	—	1	0,92	0,12	1	2,01	2,77	0,37	Grüner Zoisit, Arendal. H.
do.	do.	1	—	—	1	0,89	0,12	1	2,01	2,77	0,37	do. do. Achmatowsk. H.

2) Orthit = ($\ddot{R}\ddot{R}$)₂Si + nH. (a) = ($\ddot{R}\ddot{R}$)₂Si; (b) = H.

$\frac{1}{6}$ Orthit.	(8a+b)	1	1	0,062	1	0,99	0,064	1	1,26	2,23	0,145	Ural-Orthit. R.
$\frac{1}{6}$ Orthit.	(6a+b)	1	1	0,083	1	1,03	0,079	1	1,06	2,13	0,164	do. do. H.
$\frac{1}{3}$ Orthit.	(3a+b)	1	1	0,166	1	1,06	0,157	1	0,78	1,89	0,28	Orthit, N.-York. Bergemann.
do.	do.	1	1	—	1	1,05	0,180	1	1,05	2,16	0,37	do. Hitterö. R. und S.

2. Ueber die Zusammensetzung der Vesuviane.

Früher nahm man an, dass die Vesuviane nach derselben stöchiometrischen Proportion zusammengesetzt wären, wie die Granate, und dass sich die Sauerstoff-Atome von $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{Si}$ in beiden Mineral-Gattungen zu einander wie $1 : 1 : 2$ verhielten. Mit dieser Annahme stimmte aber die Zusammensetzung einiger von mir untersuchten Vesuviane nicht überein. Ich fand nämlich folgende Sauerstoff-Proportionen:

	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}
Vesuvian, Wilui	1	0,65	1,57
„ Achmatowsk	1	0,68	1,61
„ Poläkowsk	1	0,67	1,62

Rammelsberg und Scheerer bestätigten später die von mir gefundenen Proportionen.

Scheerer erhielt nämlich folgende Verhältnisse:

	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}	\dot{H}	(\dot{R}) : (\ddot{Si})
Vesuvian, Wilui	1	0,67	1,57	—	1 : 2,01
„ Vesuv	1	0,70	1,63	0,12	1 : 2,01
„ Eger, Norw.	1	0,68	1,65	0,14	1 : 2,00
„ Ala	1	0,70	1,65	0,20	1 : 1,98

Rammelsberg erhielt folgende Proportionen:

	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}	\dot{H}	(\dot{R}) : (\ddot{Si})
Vesuvian, Wilui	1	0,53	1,49	—	1 : 1,84
„ Monzoni (a)	1	0,61	1,56	0,16	1 : 1,86
„ „ (b)	1	0,64	1,62	0,16	1 : 1,93
„ „ (a)	1	0,77	1,61	?	—
„ „ (b)	1	0,65	1,65	?	—
„ Eger, Norw.	1	0,78	1,71	?	—
„ Tunaberg	1	0,75	1,71	?	—
„ Ala	1	0,69	1,74	0,22	1 : 2,05
„ Sandfort	1	0,76	1,77	0,138	1 : 2,17
„ Kongsberg	1	0,83	1,78	?	—
„ Egg	1	0,76	1,83	0,125	1 : 2,24
„ Haslan	1	0,79	1,90	?	—

Bemerkenswerth sind noch ausserdem einige Analysen von Magnus. Dieselben gaben:

	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}	\dot{H}	(\dot{R}) : (\ddot{Si})
Vesuvian, Egg	1	0,87	1,70	0,125	1 : 2,19
„ Schischimsk	1	0,94	1,82	0,19	1 : 2,30
„ Cziklowa	1	1,00	1,95	0,205	1 : 2,44

Was nun die Ansichten über die stöchiometrische Constitution der Vesuviane anbelangt, so sind sie eben so verschieden, wie die über die Zusammensetzung der Epidote.

Rammelsberg nimmt an, dass alle Vesuviane nach der Formel $3\dot{R}_3\ddot{Si} + 2\ddot{R}\ddot{Si}$ zusammengesetzt wären. Das Sauerstoff-Verhältniss der Vesuviane müsste demnach stets $1 : 0,66 : 1,66$ betragen. Nach Rammelsberg's eigenen Versuchen schwanken aber die Proportionen zwischen $1 : 0,53 : 1,49$ und $1 : 0,79 : 1,90$. So bedeutende Schwankungen können um so weniger als von Beobachtungs-Fehlern herrührend betrachtet werden, als Vesuviane der nämlichen Fundorte bei den Untersuchungen verschiedener Chemiker sehr nahe gleiche Sauerstoff-Proportionen gaben.

Scheerer nimmt an, dass die Mischung aller Vesuviane der Formel $(\dot{R})_3(\ddot{Si})_2$ entspräche. Die Sauerstoff-Atome von $(\dot{R}) : (\ddot{Si})$ müssten sich demnach stets wie $1 : 2$ verhalten. Die Scheerer'schen Analysen geben auch genau diese Proportion. Bei den Rammelsberg'schen Analysen findet aber ein Schwanken dieser Proportion von $1 : 1,84$ bis $1 : 2,24$, und bei den Analysen von Magnus zwischen $1 : 2,19$ und $1 : 2,44$ statt. Diese grossen Differenzen sind der Scheerer'schen Ansicht nicht günstig.

Meiner Meinung nach lassen sich die Schwankungen der Mischung der Vesuviane nur dadurch erklären, dass man annimmt, dass sich auch in diesem Minerale \dot{R} und \ddot{R} gegenseitig vertreten und dass die Grundmischung der Vesuviane, eben so wie die der Epidote und Granate, durch das Molekül $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si}$ gebildet werde. Dieses Grundmolekül umschliesst bei den Vesuvianen noch geringe und schwankende Mengen von Wasser. Bei den Vesuvianen wird daher die Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \ddot{R}$ gleich sein der Anzahl der Sauerstoff-Atome der mit ihnen verbundenen Kieselsäure, wozu noch verschiedene Mengen von Wasser treten können. Die allgemeine Formel der Vesuviane wäre demnach: $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si} + n\dot{H}$.

Die Zusammensetzung der Vesuviane wäre demnach folgende:

3. Ueber die Zusammensetzung der Granate.

Die Granate enthalten \dot{R} , \ddot{R} und \ddot{Si} gewöhnlich in einer Proportion, deren Sauerstoff-Verhältniss den Zahlen 1:1:2 entspricht. Doch dürften namentlich bei stark eisenhaltigen Granaten Schwankungen dieser Proportion häufiger vorkommen, als man dies bisher vermuthete. Man ging immer von der Annahme aus, dass in den Mineralien das Eisen gewöhnlich nur einer Oxydationsstufe, entweder als \dot{Fe} oder als \ddot{Fe} , enthalten sei und berücksichtigte zu wenig das Zusammenvorkommen beider Oxyde. Wir besitzen daher von Granaten nur zwei Analysen, von v. Kobell, wo diese verschiedenen Oxyde auf die Weise bestimmt wurden, dass das Mineral durch Schmelzen in Salzsäure löslich gemacht, und dann aus diesen Lösungen die verschiedenen Oxyde des Eisens abgeschieden wurden.

Diese Granate waren:

	Brauner Granat von Zillerthal.				Edler Granat, Ungarn.			
			Sauerstoff.				Sauerstoff.	
Kieselsäure	39,12	20,32		2,58	40,56	21,07		2,77
Thonerde	21,08	9,84			20,61	9,62		
Eisenoxyd	6,00	1,80	11,64	1,47	5,00	1,50	11,12	1,46
Manganoxydul	0,80	0,18			1,47	0,33		
Eisenoxydul	28,28	6,05	7,87	1	32,70	7,26	7,50	1
Kalkerde	5,76	1,64			—			
	100,04				100,34			

Einen Granat, in dem das Sauerstoff-Verhältniss nicht mit dem normalen übereinstimmte, hat ferner Connel untersucht, nämlich den sogenannten Elin-Pyrop vom Elinsee in Schottland. Derselbe bestand aus:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	42,80	22,24	3,97
Thonerde	28,65	13,37	
Eisenoxyd	9,31	2,79	16,16
Manganoxydul	0,25	0,05	
Kalkerde	4,78	1,36	5,60
Talkerde	10,67	4,19	1
Chromoxyd	Spur		
	96,41		

Endlich hat Bergemann einen sehr merkwürdigen, leicht durch Salzsäure zersetzbaren, schwarzen Granat beschrieben, der gar kein \ddot{R} enthalten soll. Derselbe war

krystallisirt und kam in einer grünen Feldspathmasse eingewachsen bei Brevig vor. Derselbe bestand nach Bergemann aus:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	33,355	17,33
Eisenoxydul	34,598	7,67
Kalkerde	25,804	7,53
Manganoxydul	1,807	0,40
Titansäure {	3,071	15,60
Zirkonerde {		
Talkerde {	Spuren	
Kali {		
	99,319	

Aus vorstehenden Analysen lässt sich wohl kein anderer Schluss ziehen, als der, dass auch in den Granaten das Sauerstoff-Verhältniss von $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{Si}$ Schwankungen unterworfen sei. In allen Fällen ist aber die Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \ddot{R}$ gleich den Sauerstoff-Atomen von \ddot{Si} . Die Granate haben daher dasselbe Grund-Molekül, wie die Epidote und Vesuviane, nämlich $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si}$ und sind daher, da sie auch gleiche chemische Bestandtheile, wie diese Mineralien enthalten, mit ihnen polymorph. In einzelnen Fällen gehen die Schwankungen von $\dot{R} : \ddot{R}$ so weit, dass \ddot{R} vollständig verdrängt wird. Es entstehen dann Mineralien, welche die Granatform besitzen, aber kein \ddot{R} mehr enthalten, wie dies der von Bergemann untersuchte Granat beweist. Die Grundmischung eines solchen Granaten besitzt auch der Helvin, dessen Verwandtschaft mit dem Granate immer vermuthet wurde, aber doch nicht nachgewiesen werden konnte. Helvin aus Norwegen bestand nämlich nach Rammelsberg aus:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	33,13	17,21
Beryllerde	11,46	7,25
Manganoxydul	36,50	8,21
Eisenoxydul	4,00	0,89
Mangan	9,77	(2,85)
Schwefel	5,71	

Im Helvin ist also das Grund-Molekül eines Granaten, in dem kein \ddot{R} enthalten ist, mit dem accessorischen Moleküle Mn vereinigt.

Solche accessorische Moleküle kommen in der Granat-Gruppe sehr häufig und von der verschiedensten Beschaffen-

heit vor. Ausser Schwefel-Mangan lassen sich noch folgende nachweisen:

NaCl in Sodalith,

CaS im Hauyn,

NaS im Nosean und

$\text{NaS} + n\text{H}$ im Ittnerit.

Alle diese Mineralien gehören zur Gruppe des Granats, denn sie haben seine Form und bestehen aus einem Grund-Molekül, welches der Formel $(\text{R}\ddot{\text{R}})_2\ddot{\text{Si}}$ entspricht.

Auffallen könnte es nur, dass die verschiedensten Substanzen mit einem Grund-Moleküle vereinigt sind, ohne seine Form zu verändern. Ich erkläre mir diese Erscheinung aber auf die Weise, dass nur die Grund-Moleküle die Form bilden und dass die accessorischen Moleküle in die Zwischenräume dieser Krystallgebilde eingelagert sind, wie der Cement zwischen die Bausteine eines Gebäudes, oder wie das Wasser im benetzten Schwamme. Bei einer solchen Anschauung würde sich auch leicht einsehen lassen, weshalb die Anzahl der accessorischen Moleküle gewöhnlich grossen Schwankungen unterworfen ist und weshalb die Epidote und Vesuviane das Wasser ihrer accessorischen Moleküle so schwer fahren lassen. Man könnte sich nämlich denken, dass die Grund-Moleküle die accessorischen Moleküle so umschliessen, dass das Wasser erst entweichen kann, wenn solche Mineralien so stark erhitzt werden, dass die Grund-Moleküle erweichen oder zum Schmelzen kommen.

Die accessorischen Moleküle der Mineralien dürfen übrigens nicht verwechselt werden mit ihren heteromeren Molekülen. Die accessorischen Moleküle können nämlich eine ganz andere Form haben, wie die Grund-Moleküle, während die heteromeren Moleküle eines Krystalls alle gleiche Form haben müssen. Die heteromeren Moleküle lassen sich vergleichen mit Bausteinen von gleicher Form aber verschiedener Zusammensetzung, die accessorischen Moleküle aber verhalten sich wie der Cement zu den Bausteinen. FeTi und $\ddot{\text{Fe}}$ haben gleiche Form, sie sind daher heteromere Moleküle des Titaneisens = $\text{FeTi} + n\ddot{\text{Fe}}$.

Die zur Granat-Gruppe gehörenden Mineralien haben folgende Zusammensetzung:

Granat-Gruppe. (a) = $(\ddot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si}$.
1. Granat = $(\ddot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si}$.

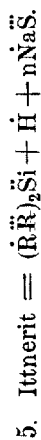
Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.		
		$(\ddot{R}\ddot{R})$	\ddot{Si}	$(\ddot{R}\ddot{R})$	\ddot{Si}	\ddot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}
Granat.	$(\ddot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si}$	1	1	1	1	1	2	
—	—	—	—	1	1,04	1	1,47	2,58
—	—	—	—	1	1,12	1	1,46	2,77
—	—	—	—	1	1,02	1	2,88	3,97
—	—	—	—	1	1,11	1	0,0	1,11

Gewöhnliche Zusammensetzung der Granate.
 Granat, Zillerthal. v. Kobell
 Edler Granat, Ungarn. v. Kobell.
 Granat, Elin-See. Connell.
 Granat, Brevig. Bergemann.

2. Sodalith = $6(\ddot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si} + NaCl$.

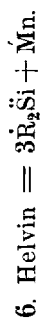
Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.		
		$(\ddot{R}\ddot{R})$	\ddot{Si}	$NaCl$	$(\ddot{R}\ddot{R})$	\ddot{Si}	$NaCl$	\ddot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}
Sodalith.	$6(\ddot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si} + NaCl$	1	1	0,083	1	0,93	0,072	1	3,0	3,73
—	—	—	—	—	1	0,99	0,075	1	2,97	3,93
—	—	—	—	—	1	1,01	0,079	1	3,15	4,20
—	—	—	—	—	1	1,14	0,083	1	3,06	4,65

Sodalith, Grönland. Eckeberg.
 „ Litenfeld. Whitney.
 „ Ilmengebirge. Hoffmann.
 „ Grönland. Thomson.



Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.				Gefunden.				Gefunden.					
		(R̄R̄)	Si	H	NaS̄	(R̄R̄)	Si	H	NaS̄	R̄	Si	H	NaS̄		
1/9 Ittnerit.	(9a + b)	1	1	0,50	0,22	1	1,05	0,48	0,22	1	3,38	4,62	2,17	1,0	Ittnerit, Kaiserstuhl. Whitney.
1/15 Ittnerit.	(15a + b)	1	1	0,50	0,13	1	0,96	0,50	0,13	1	2,78	3,66	1,97	0,50	Ittnerit, Kaiserstuhl. Gmelin.

Ittnerit, Kaiserstuhl.
Whitney.
Ittnerit, Kaiserstuhl.
Gmelin.



Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.				Gefunden.				Gefunden.			
		$\ddot{\text{R}}$	$\ddot{\text{Si}}$	$\dot{\text{Mn}}$	$\ddot{\text{R}}$	$\ddot{\text{Si}}$	$\dot{\text{Mn}}$	$\ddot{\text{R}}$	$\ddot{\text{Si}}$	$\dot{\text{Mn}}$	$\ddot{\text{R}}$	$\ddot{\text{Si}}$	S
Helvin.	$3\ddot{\text{R}}_2\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{Mn}}$	1	1	0,166	1	1,05	0,174	1	1,05	0,174	1	0,174	0,174

Helvin, Norwegen. Rammelsberg.