

IX. Ueber die Zusammensetzung der Lithion- glimmer; von C. Rammelsberg.

Wenige Mineralgruppen bieten ein so vielfaches und eigenthümliches Interesse dar, als die Glimmer, und zwar in gleichem Grade hinsichtlich ihrer geometrischen, optischen und chemischen Eigenschaften.

Was zuerst das optische Verhalten betrifft, so unterschied Biot einaxige und zweiaxige Glimmer, und man glaubte lange, dass alle Magnesiaglimmer einaxig seien, bis man fand, dass unter ihnen auch zweiaxige vorkommen. Sénarmont erklärte, dass es überhaupt einaxige Glimmer nicht gebe, und machte darauf aufmerksam, dass nicht nur der Winkel der optischen Axen ausserordentlich variirt, sondern dass auch die Axenebene selbst in manchen Glimmern senkrecht liegt zu derjenigen in anderen.

Gut messbare Glimmerkrystalle sind selten, jedoch die in älteren Vesuvgesteinen vorkommenden sind glänzend und flächenreich und haben deswegen vor allen zu krystallographischen Messungen gedient. Während aber Phillips und G. Rose sie für zwei- und eingliedrig hielten, erklärte Marignac, später auch Kokscharow sie für sechsgliedrig und dieser Ansicht traten Hessenberg und G. vom Rath bei. Bauer zog aus der optischen Untersuchung der Glimmer den Schluss, dass sie theils zweigliedrig, theils sechsgliedrig seien. In einer 1877 publicirten Abhandlung suchte Kokscharow zu zeigen, dass alle Glimmer in rein geometrischer Hinsicht ebensowohl als zweigliedrig, als zwei- und eingliedrig mit rechtwinkligen Axen, als auch sechsgliedrig betrachtet werden könnten, die Flächensymmetrie sei jedoch eine zwei- und eingliedrige, sodass man dieses System anzunehmen habe, wiewohl er diesen Ausdruck später dahin modificirte, dass die Glimmerkrystalle zweigliedrig, jedoch von zwei- und eingliedrigem Typus seien, weil man jetzt, entgegen der Festsetzung von Weiss, rechtwinkelige Axen im zwei- und eingliedrigen Systeme nicht annehme. Neuerlich haben

Groth, Hintze, Bauer und Tschermak gefunden, dass die Mittellinie der optischen Axen nicht genau senkrecht steht zur Spaltungsfläche, und der Letztere insbesondere ist durch zahlreiche krystallographische und optische Untersuchungen zu dem Resultate gelangt, dass das System aller Glimmer das zwei- und eingliedrige mit fast rechtwinkligen Axen sei.

Diejenigen Glimmer, welche durch einen wesentlichen Gehalt an Lithion charakterisirt sind, und welche den Gegenstand vorliegender Abhandlung ausmachen, enthalten das Maximum von Fluor, sind jedoch, wie es scheint, frei von chemisch gebundenem Wasser, d. h. Wasserstoff. Ihren Bestandtheilen zufolge sind sie zweierlei Art, nämlich eisenfreie, wenig Mangan enthaltende, und eisenhaltige. Die ersteren haben eine röthliche Farbe und erscheinen oft als feinkörnige oder schuppige Aggregate, Lepidolithe, aber auch grossblättrig, während die eisenhaltigen weissgrau, grünlich oder bräunlich aussehen.

Seit der Entdeckung ihres Lithiongehaltes durch C. Gmelin sind die Lithionglimmer vielfach untersucht worden. Stimmen auch die Analysen im Gehalte an Kieselsäure, Thonerde, Kali oft ziemlich gut, so sind doch Fluor, Lithion und die Oxyde des Eisens sehr schwankend. Auch meine früheren eigenen Analysen der Glimmer von Rozena und Zinnwald durften wenigstens in Bezug auf das Lithion nicht als correct gelten.

Auf Tschermak's Veranlassung hat Berwerth neue Versuche über Lithionglimmer angestellt¹⁾, nach welchen der Lithiongehalt ein weit grösserer wäre, als alle Früheren ihn gefunden haben.

Rozena		Zinnwald	
4,85	Regnault,	1,60	Lohmeyer,
1,27	Cooper,	2,41	Stein,
1,27	Regnault,	1,27	Rg.-Rammelsb.
5,88	Berwerth,	3,28	Berwerth.

1) Tschermak's Min. Mitth. 1877, p. 337 und Sitzungsber. d. Wien. Akad. LXXVIII. (1878).

Die Bestimmung des Lithions ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Cooper; dessen Analyse Bunsen mittheilte, hat viel zu wenig Fluor gefunden, und über die Art der Lithionbestimmung ist nichts gesagt. Wohl immer bediente man sich der sogenannten indirecten Methode, wie dies auch früher von mir geschehen ist. Berwerth hat das Lithion durch Zusatz von phosphorsaurem und Aetznatron gefällt und den Niederschlag als Lithionphosphat betrachtet. Allein dies ist ganz unrichtig, wie ich zu verschiedenen Zeiten und noch vor kurzem gezeigt habe, weil das schwerlösliche Salz eine Mischung von Li_3PO_4 und Na_3PO_4 in wechselndem Verhältnisse ist.¹⁾ Daraus erklärt es sich, dass Berwerth's Zahlen für das Lithion möglicherweise zu hoch sind, wengleich die älteren sicherlich wohl immer umgekehrt zu wenig Lithion ergeben.

Seit meiner ersten Arbeit über die Turmaline (1850) habe ich mich zur Trennung der Chloride von Natrium und Lithium einer Mischung von 1 Volumen wasserfreien Alkohols und 2 Volumen Aethers bedient, welche das Chlorlithium löst, eine Methode, welche approximativ gute Resultate liefert und eine Prüfung der Stoffe leicht gestattet.

Um keinen Verlust an Alkalien zu erleiden²⁾, ist es gut, die durch kohlenaures Ammoniak gefällte Thonerde nach dem Auswaschen nochmals aufzulösen und wiederum zu fällen. Oft habe ich sie nach dem Glühen mit Wasser ausgezogen, auch wohl in Säure aufgelöst und nochmals gefällt, um sicher zu sein, dass sie frei von Alkalien war.

Bei der Bestimmung des Kalis durch Platinchlorid in Gegenwart von Lithion fällt nach H. Rose etwas Lithiumplatinchlorid nieder, wenn man ein Gemisch von Alkohol und Aether benutzt. Auch Berwerth führt an, sein Kaliumplatinchlorid sei stets lithionhaltig gewesen. Ich

1) Vgl. Monatsber. d. Berl. Akad. 1878. p. 613.

2) Dass in der Thonerde leicht etwas Lithion bleibt, habe ich bei den Analysen von Spodumen früher hervorgehoben.

vermeide den Zusatz von Aether und habe das Doppelchlorid im Wasserstoffstrome erhitzt, und sowohl das Gemenge Pt, 2KCl, als auch das Platin ihrem Gewichte nach bestimmt. So erhielt ich von 100 Theilen K_2PtCl_6 aus Glimmer von

	Platin	2KCl, Pt
Rozena	39,94	—
Paris	39,42	70,62
Juschakowa	39,78	71,08
Zinnwald	39,85	—
Berechnet	40,49	70,96

Ein Lithiongehalt erhöht aber den Platingehalt; eine Beimischung von 2 Proc. Li_2PtCl_6 würde 40,61 Pt bedingen. Demnach war das Doppelchlorid in meinen Versuchen nicht merklich lithionhaltig.

Noch ist die Frage zu beantworten, ob die Lithionglimmer beim Glühen Wasser liefern. Zuvor wohl getrocknet (in möglichst zerkleinerter Form bei 300°), geben sie in der That eine geringe Menge Wasser, wenn man sie mit Kalinatroncarbonat im Platinrohre schmilzt und eine Chlorcalciumvorlage anwendet. So erhielt ich aus dem Glimmer von Rozena 0,3 Proc., Paris 1,12, Juschakowa 0,66, Zinnwald 1,04 Proc. Wasser, glaube aber nicht, dass dasselbe chemisch gebunden sei, sondern bin der Ansicht, dass es in dem Glimmer eingeschlossen war, zum Theil auch auf Rechnung der Methode kommt, weil es äusserst schwer sein möchte, das Alkalicarbonat absolut wasserfrei in den Apparat einzuführen. Später habe ich versucht, die Glimmer mit Bleioxyd zu glühen, und erhielt so bei Rozenaglimmer 0,5 Procent, aus Zinnwald kaum 0,1 Procent Verlust, was wohl dafür spricht, dass ein geringer wechselnder Wassergehalt in der Glimmermasse eingeschlossen bleibt, wenn man dieselbe auch auf mehr als 100° erhitzt hatte.

Den drei auch von Berwerth analysirten Glimmern füge ich den von Juschakowa hinzu.

I. Glimmer von Rozena. Dieser Glimmer (V.-G. = 2,848) hat folgende Resultate geliefert:

	1.	2.	3.	4.
Fluor	7,12	7,18	—	7,18
Kieselsäure	51,70	51,78	51,12	51,32
Thonerde	26,76	25,62	25,29	26,00
Manganoxyd	1,29	} 1,24	1,20	1,30
Magnesia	0,24			
Kali	10,29	—	10,26	9,98
Natron	1,10	—	1,23	0,96
Lithion	3,75	—	3,62	3,87
Wasser	0,30	—	—	0,57 ¹⁾
	<hr/>			<hr/>
	102,55			101,18

Hieraus folgen die Atomverhältnisse der Elemente:

$$\begin{aligned} & \overset{\text{VI}}{\text{R}} : \overset{\text{VI}}{\text{R}} : \text{Si} : \text{Fl} \\ 1 & = 50,7 : 26,9 : 86,2 : 37,5 = 1,9 : 1 : 3,2 : 1,4 \\ 2 & = \quad 25,8 : 86,3 : 37,8 = \quad 1 : 3,34 : 1,47 \\ 3 & = 50 : 25,5 : 85,2 = 1,96 : 1 : 3,34 \\ 4 & = 50,1 : 26,2 : 85,5 : 37,8 = 1,9 : 1 : 3,26 : 1,44. \end{aligned}$$

Ferner:

$$\begin{array}{l} \text{K (Na) : Li} \qquad \qquad \qquad \text{Na : K} \\ 1 = 24,5 : 25 \qquad \qquad \qquad 1 : 8,4 \\ 3 = 25,9 : 24,1 \qquad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 4 \end{array}} \right\} = 1 : 1 \qquad 1 : 5,5 \\ 4 = 24,4 : 25,8 \qquad \qquad \qquad 1 : 7 \end{array}$$

Somit ergibt sich:

1) Die beiden Alkalimetalle, zu je einem Atome vorhanden, und das Aluminium stehen in dem Verhältnisse $2\text{R} : \text{Al}$.

2) Aluminium und Silicium sind nicht $= 1 : 3$, wie es früher schien, sondern $1 : 3,2 = 5 : 16$ oder $1 : 3,33 = 3 : 10$.

3) Aluminium und Fluor sind nahe $1 : 1,5$.

Die Entscheidung über die Formel hängt also von dem Verhältnisse $\text{Al} : \text{Si}$ ab; wir halten diese Frage offen bis zur Discussion der übrigen Lithionglimmer und ver-

1) Durch Glühen mit Bleioxyd.

gleichen einstweilen die unter beiden Annahmen berechneten Formeln unter sich und mit den Analysen:

$$\text{I. } \text{R} : \text{R} : \text{Si} : \text{Fl} = 2 : 1 : 3,2 : 1,6$$

$$\text{II. } \text{„} \text{ „} \text{ „} = 2 : 1 : 3,33 : 1,52$$

I.

$$\left\{ \begin{array}{l} 12(\text{R}_{10}\text{R}_5\text{Si}_{16}\text{O}_{52}) \\ (\text{R}_{10}\text{R}_5\text{Si}_{16}\text{Fl}_{104}) \end{array} \right\} = \text{R}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13} = \left\{ \begin{array}{l} 3\text{R}_2\text{SiO}_3 \\ \text{R}_4\text{SiO}_4 \end{array} \right\}$$

II.

$$\left\{ \begin{array}{l} 12(\text{R}_6\text{R}_3\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \\ (\text{R}_6\text{R}_3\text{Si}_{10}\text{Fl}_{64}) \end{array} \right\} = \text{R}_{12}\text{Si}_5\text{O}_{16} = \left\{ \begin{array}{l} 4\text{R}_2\text{SiO}_3 \\ \text{R}_4\text{SiO}_4 \end{array} \right\}.$$

Die nachfolgenden Zahlen sind unter der Annahme berechnet, dass $\text{Mn} : \text{Al} = 1 : 31$, $\text{K}(\text{Na}) : \text{Li} = 1 : 1$ und $\text{Na} : \text{K} = 1 : 6$ sei.

	I.	II.	Gefundene Maxima
Fl . . .	8,14	8,14	7,18 (7,88 Berwerth)
Si O ₂ . .	51,38	52,26	51,78
Al O ₃ . .	26,58	25,98	26,76
Mn O ₃ . .	1,35	1,29	—
K ₂ O . .	10,78	10,52	10,29 (10,78 Berwerth)
Na ₂ O . .	1,19	1,16	—
Li ₂ O . .	4,01	3,92	—
	<hr/> 103,45	<hr/> 103,27	

Es dürfte wohl für jetzt kaum möglich sein, aus den Analysen einen entscheidenden Grund für die eine oder andere Formel herzuleiten. Höchstens liesse sich behaupten, dass niemals bis 52 Procent Säure gefunden seien, wobei aber zu bedenken ist, dass ein wenig von ihr wohl in der alkalischen Flüssigkeit bleiben könnte, welche das Fluor enthält. Die Resultate der beiden folgenden Glimmer entscheiden, vorläufig bemerkt, für Formel I.

II. Paris, Maine. Ein violettrother Lepidolith, ähnlich dem vorigen, doch sind die sechsseitigen Täfelchen weit grösser. Die untersuchten Proben verdanke ich Hrn. Websky.

Bei 240° getrocknet, verliert dieser Glimmer bis zum Glühen nichts. Dann tritt etwas Wasser auf, dessen Menge jedoch von 0,2 bis 1 Procent variirt. In starker Hitze schmilzt er zu einem durchsichtigen, farblosen, bläsigen Glase. Er enthält noch weniger Mangan, als der vorige, welches als Oxyd der Thonerde hinzugerechnet ist.

	1.	2.
Fluor	5,60	5,19
Kieselsäure	—	52,61
Thonerde	28,30	28,43
Kali	10,71	10,89
Natron	0,71	0,79
Lithion	3,98	4,09
Wasser	—	0,22
		102,22

Hier ist:

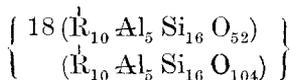
$$\begin{aligned} R : Al : Si : Fl &= 53,1 : 27,7 : 87,7 : 27 = 1,9 : 1 : 3,17 : 0,98 \\ \text{und} \quad (K, Na) : Li &= 25,8 : 27,3 = 1 : 1,06 \\ Na : K &= 2,6 : 23,2 = 1 : 9. \end{aligned}$$

Ist jene Proportion = 2 : 1 : 3,2 : 1,09, so ist die berechnete Zusammensetzung:

Fl	SiO ₂	AlO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O
5,66	52,32	27,96	11,52	0,84	4,09 = 102,39.

Berwerth gibt 5,15 Fluor, 28,19 Thonerde, 12,34 Kali an. Dagegen fand er nur 50,39 Kieselsäure, während Lithion (5,08) und Wasser (2,36) in wesentlich grösserer Menge vorhanden sein sollen.

Der Glimmer von Paris wird durch:



ausgedrückt, ganz entsprechend der Formel I für den Glimmer von Rozena. Die Mengen der Fluorverbindung sind in beiden = 2 : 3.

Schon über der Lampe schmelzen kleinere Mengen. Bei einem Verluste von 2,64 Procent und einem solchen

von 2,03 Procent blieb noch ein Fluorgehalt, der, auf ursprüngliche Substanz berechnet, 4,64 resp. 4,45 Procent entsprach.

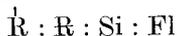
III. Glimmer von Juschakowa bei Mursinsk am Ural. Dieser schöne, blassrothe, grossblättrige Lithionglimmer wurde von G. Rose zuerst beschrieben¹⁾; er ist mit Albit und Quarz verwachsen, gibt beim Erhitzen kein Wasser, vor dem Löthrohre aber die Reactionen des Fluors, schmilzt leicht zu einem ungefärbten Glase und färbt die Flamme stark roth, während er mit Soda einen Mangan Gehalt zu erkennen gibt. Er wurde 1843 von Rosales in H. Rose's Laboratorium untersucht²⁾; es ergab sich ein bedeutender Fluorgehalt, sowie etwas Chlor, allein die indirecte Methode war die Ursache, dass die Menge des Lithions viel zu klein, die des Natrons zu gross ausfiel.

Ich habe folgende Resultate erhalten:

	1.	2.	3.
Fluor	8,71	8,58	8,23
Kieselsäure	50,26	50,96	51,34
Thonerde	21,47	22,20	23,18
Manganoxyd	5,36	5,38	—
Kali	11,08	11,39	—
Natron	0,54	0,32	—
Lithion	4,88	5,65	—
	<u>102,30</u>	<u>104,48</u>	

Rosales hatte auch ein wenig Chlor gefunden. Beim Glühen verliert der Glimmer nach Rosales 0,28 Procent und genau ebenso viel habe ich gefunden.

Meine Analysen geben das Atomverhältniss:



$$1. \quad 57,8 : 24,5 : 83,7 : 46 = 2,36 : 1 : 3,4 : 1,9$$

$$2. \quad 62,8 : 25 : 85 : 45 = 2,5 : 1 : 3,4 : 1,8$$

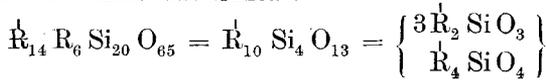
$$3. \quad — : 26,6 : 85,6 : — = — : 1 : 3,3$$

$$\text{oder: } \overset{1}{R} : Si = 2,3 : 3,33 \quad \text{und} \quad 2,4 : 3,33.$$

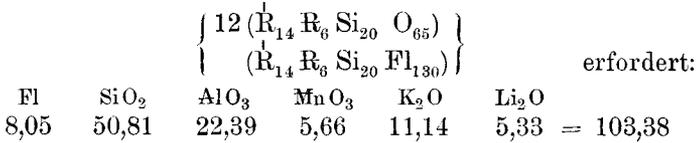
1) Reise nach dem Ural. I. p. 457.

2) Pogg. Ann. LVIII. p. 154. 1843.

Kaum lässt sich ein anderes Verhältniss als 2,33 : 1 : 3,33 als wahrscheinlich betrachten, d. h. der Glimmer von Juschakowa würde das Silicat:



darstellen, also in seiner Grundmischung mit den beiden vorhergehenden übereinstimmen. Die Formel:



wenn Mn : Al = 1 : 6 und K : Si = 2 : 3 ist. Bei 11 Moleculen Silicat wären 8,68 Fl vorhanden.

Vor dem Gasgebläse schmilzt der Glimmer von Juschakowa zu einem durchsichtigen, schwach bräunlichen Glase. Bei einem derartigen Versuche betrug der Verlust 5,1 Procent, und eine besondere Prüfung ergab, dass 5,47 Fluor zurückgeblieben waren.

IV. Glimmer von Zinnwald. Dieser Lithionglimmer zeichnet sich durch einen ansehnlichen Gehalt an Eisenoxydul aus. Die Menge desselben wurde nach Zersetzung des Glimmers im zugeschmolzenen Rohre mittelst Schwefelsäure volumetrisch = 10,06 – 10,17 – 10,21 Procent (Mittel dieser beiden = 10,19) gefunden.

	1.	2.	3.
Fluor	7,62	—	8,61
Kieselsäure	46,44	—	47,28
Thonerde	21,84	—	20,83
Eisenoxyd	1,41	1,27	1,38
Eisenoxydul	10,06	10,19	10,19
Manganoxydul	1,57	—	} 1,90
Magnesia	0,18	—	
Kali	10,58	—	—
Natron	0,54	—	—
Lithion	3,36	—	—
	103,60		

Auch dieser Glimmer gibt beim Glühen nur geringe und veränderliche Mengen Wasser, die in keinem Falle als wesentlich betrachtet werden können. Durch Glühen mit Bleioxyd wurden bald nur Spuren, bald 0,63 Procent Verlust erhalten, und wenn das Schmelzen mit Alkali-carbonat einmal 1 Procent Wasser gab, so ist dieser Werth mit Rücksicht auf die Methode jedenfalls zu hoch.

Die Berechnung ergibt folgende Atomverhältnisse:

$$\begin{array}{l} \text{R} : \text{R} : \text{R} : \text{Si} : \text{Fl} \\ 1. \quad 2,8 : 1 : 1,34 : 4,66 : 2,4 = 10,8 : 3,9 : 5,1 : 18 : 9,3. \\ 3. \quad \text{---} : 1 : 1,26 : 4,7 : 2,7 = \text{---} : 3,8 : 4,8 : 18 : 10,3. \end{array}$$

Werden dieselben:

$$2,5 : 1 : 1,25 : 4,5 : 2,5 = 10 : 4 : 5 : 18 : 10$$

angenommen, so ist der Glimmer von Zinnwald:

$$\left\{ \begin{array}{l} 11 (\text{R}_{10} \overset{\text{II}}{\text{R}}_4 \text{R}_5 \text{Si}_{18} \text{O}_{60}) \\ (\text{R}_{10} \overset{\text{II}}{\text{R}}_4 \text{R}_5 \text{Si}_{18} \text{Fl}_{120}) \end{array} \right\}.$$

Dieser Ausdruck lässt sich auf:

$$\overset{\text{I}}{\text{R}}_8 \text{Si}_3 \text{O}_{10} = \left\{ \begin{array}{l} 2 \overset{\text{I}}{\text{R}}_2 \text{Si} \text{O}_3 \\ \overset{\text{I}}{\text{R}}_4 \text{Si} \text{O}_4 \end{array} \right\}.$$

d. h. auf eine Verbindung von 2 Molecülen Bisilicat und 1 Molecül Singulosilicat zurückführen.

Wird bei der Berechnung $\text{Fe} : \text{Al} = 1 : 24$, $\text{Mn} : \text{Fe} = 1 : 7$, $\text{K}, \text{Na} : \text{Li} = 1 : 1$ und $\text{Na} : \text{K} = 1 : 13$ genommen, so erhält man:

Fl	Si O ₂	Al O ₃	Fe O ₃	Fe O	Mn O	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O
8,23	46,82	21,34	1,39	10,92	1,54	9,46	0,48	3,25.

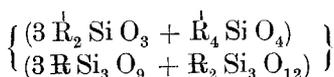
Total 103,43.

Bei 12 Molecülen Silicat würden 7,63 Fluor und 47,0 Kieselsäure zu berechnen sein.

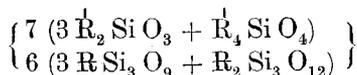
Derselbe Glimmer ist vor einiger Zeit auch von Berwerth analysirt worden und hat die Proportion $2,4 : 1 : 1,2 : 4 : 2,26 = 11 : 4,4 : 5,3 : 18 : 10$ gegeben, welche der angenommenen $10 : 4 : 5 : 18 : 10$ sehr nahe kommt.

Bei einem Vergleiche der untersuchten Lithionglimmer ergibt sich, dass sie sämmtlich aus Singulo- und Bisilicaten bestehen, und zwar die drei Alkaliglimmer aus 1 und 3 Moleculen, der Eisenglimmer aus 1 und 2 Moleculen jener, und dabei zeigt sich, dass die beiden Lepidolithe vollkommen übereinstimmen und von dem grossblättrigen uralischen ein wenig abweichen. Auch ist $K : Li$ in jenen = 1 : 1, in diesem = 2 : 3. Dies übersieht man in folgender Zusammenstellung der Formeln:

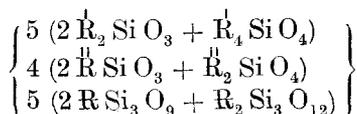
I. Rozena. II. Paris.



III. Juschakowa.



IV. Zinnwald.



X. Ueber das Verhalten fluorhaltiger Silicate, besonders des Topases und Glimmers, in hohen Temperaturen; von C. Rammelsberg.

Die Silicate der krystallinischen Gesteine, bei deren Bildung wir den geschmolzenen Zustand voraussetzen, lassen sich mit unseren Hilfsmitteln schmelzen und liefern Producte, welche in chemischer und geologischer Beziehung von Interesse sind.

Einige dieser Silicate erleiden durch Schmelzung keine chemische Veränderung, weil sie keine flüchtigen Bestandtheile enthalten. Ein Theil von ihnen bewahrt auch nach