

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band. IV. Jahrgang 1874.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1874.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 6. Juni 1874.

Mathematisch - physikalische Classe.

Der Classensekretär von Kobell trägt vor:

„Ueber Chrysotil, Antigorit und Marmolit
und ihre Beziehungen zu Olivin.“

Es sind in neuerer Zeit Mineralien in den Handel gekommen, welche zu den wasserhaltigen Magnesiasilicaten gehören, ihrem Habitus nach aber nicht sicher den bekannten einzureihen waren und daher eine Analyse nothwendig machten. Damit wurden sie als Chrysotil, Antigorit und Marmolit erkannt.

Chrysotil von Zermatt. Blassgelbe, fasrig dichte Massen. Rundet sich vor dem Löthrohr an dünnen Spitzen, wird von concentrirter Salzsäure vollkommen zersetzt. Die Analyse gab:

Kieselerde .	42,5
Magnesia .	43,0
Eisenoxydul	2,0
Wasser .	13,1
	100,6

Die Formel ist $\text{MgH}^2 + 2\text{MgSi}$.

Antigorit von Zermatt. Dunkelgrüne krystallinische Massen mit einer Spaltungsrichtung, zum Theil ge-

krümmt geschichtet. Einzelne Blätter sind mit smaragdgrüner Farbe durchsichtig und drehen deutlich das Kreuz im Stauroskop; unter dem Polarisationsmikroskop liess sich aber keine bestimmte Figur erkennen, wie das bei dem früher bekannten Antigorit vom Antigoriöthal in Piemont der Fall ist. Dieser, blättrig und ebengeschichtet zeigt unter dem Polarisationsmikroskop ein aus zwei Hyperbeln zusammengesetztes Kreuz und dreht das Kreuz im Stauroskop nicht so deutlich. Es scheint also die neuere Varietät einen grössern Axenwinkel zu haben als die bekannte.

Der Antigorit von Zermatt rundet sich vor dem Löthrohre nur in den feinsten Blättern und Fasern. Er wird von concentrirter Salzsäure vollkommen zersetzt. Die Analyse gab:

Kieselerde .	42,73
Magnesia .	36,51
Eisenoxydul	7,20
Thonerde .	1,33
Wasser . .	11,66
	99,43

Das Mineral hat seine Farbe zum Theil von Chromoxyd. Vor dem Löthrohr ist das nicht deutlich nachzuweisen, durch kohlen-saures Natron und Salpeter aufgeschlossen gibt aber die wässerige Lösung, mit Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniak neutralisirt, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein Präcipitat, welches geglüht, eine Spur Chromoxyd zurücklässt und die Boraxperle deutlich smaragdgrün färbt.

Die Formel ist von der des Chrysotil nicht verschieden
 $= \text{MgH}^* + 2\text{MgSi}.$

Mineral von Kraubath in Steyermark. Dicht, mit unebenem und flachmuschligem Bruch, gelblichweiss, an den Kanten durchscheinend. Weich, H. 2,5—3. Spec. G. 2,13.

Vor dem Löthrohr rasch erhitzt, verknistert ein Stückchen heftig, feine Splitter runden sich schwer zu einem weissen porcellanartigen Schmelz. Die geglühte Probe ritzt Liparit. Mit Kobaltauflösung befeuchtet und geglüht, nimmt sie eine blasseröthliche Farbe an; wird von concentrirter Salzsäure vollkommen, ohne Gallertbildung, zersetzt.

Die Stücke zeigen kleine dendritische Parthieen von bräunlicher Farbe. Diese werden von Salzsäure langsam weggenommen. Wenn man die Säure abdampft und den geringen Rückstand mit Phosphorsäure erwärmt, so zeigt sich durch deren violette Färbung die Reaction von Manganoxyd.

Das Wasser, welches man durch Glühen der Probe im Kolben erhält, reagirt schwach alkalisch. Die Analyse gab:

Kieselerde .	42,00	
Magnesia .	38,50	Spuren von Thonerde
Eisenoxydul .	1,00	und Manganoxyd.
Wasser . .	17,50	
	99,0	

Die Mischung steht sehr nahe der des Marmolit von Hoboken.

Auch der Vorhauserit von Monzoniberg in Fassa reiht sich hier an. Er besteht nach Oellacher's Analyse aus:

Kieselerde	41,21
Magnesia	39,24
Eisenoxydul . . .	1,72
Manganoxydul . .	0,30
Wasser	16,16
Phosphorsaurer Kalk und Chlorcalcium .	0,96
	99,59

Auf mein Ersuchen erhielt ich durch Vermittlung des Herrn Oellacher ein kleines Stück des Minerals von Herrn Hofrath Vorhauser, Sohn des verstorbenen Herrn Vorhauser, nach welchem dasselbe benannt worden ist. Die Farbe ist braunschwarz, das Pulver gelblichgrau. Vor dem Löthrohre brennt es sich aschgrau, in starkem Feuer auch weisslich und rundet sich nur in sehr dünnen Kanten. Im Kolben erhält man viel Wasser, welches deutlich alkalisch reagirt, so dass die schwarze Farbe von einer organischen Substanz herzurühren scheint. Von concentrirter Salpetersäure wird das Pulver leicht, ohne Gallertbildung, zersetzt. — Im Zusammenhang mit der Untersuchung dieser dichten Mineralien analysirte ich auch den krystallinischblättrigen Marmolit von Hoboken. Dünne durchsichtige Blätter drehen das Kreuz im Stauroskop deutlich; im Polarisationsmikroskop war aber kein bestimmtes Bild zu beobachten.

Die Analyse gab:

Kieselerde .	42,00
Magnesia .	41,00
Eisenoxydul	0,90
Thonerde .	0,26
Wasser . .	15,00
	99,16

Die Analyse kommt überein mit denen von Garret 1. u. 2., und von Vanuxen 3., sowie mit den der Var. von Blanford nach Shepard 4, und von Bare Hills nach Vanuxen 5.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde .	42,32	„ 41,67	„ 40,00	„ 40,00	„ 42,69
Magnesia .	42,23	„ 41,25	„ 42,00	„ 41,40	„ 40,00
Eisenoxydul	1,28	„ —	„ —	„ 2,70	„ 1,16
Eisenoxyd .	—	„ 1,64	„ 0,90	„ —	„ —
Thonerde .	0,66	„ —	„ —	„ —	„ —
Wasser . .	13,80	„ 13,80	„ 16,45	„ 15,67	„ 16,11
Bitumen .	—	„ 1,37	„ —	„ 0,93 Ca	„ —
	100,29	99,73	99,35	100,70	99,96

Es stellt sich aus diesen sowie aus früheren Analysen dieser Silicate heraus, dass sie wesentlich zwei, sich nahestehende Species bilden, die Species Serpentin mit dem krystallinisch blättrigen Antigorit und dem fasrigen Chrysotil, der Mischung $\text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + 2\text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si}$ angehörig, und die krystallinische Species Marmolit mit der Formel $2\text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + 3\text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si}$, wo der dichte Vorhauserit und das Mineral von Kraubath anzureihen.

Dergleichen Silicate sind theilweise nach den Beobachtungen von Sandberger, Tschermak, G. Rose u. a. als aus Olivin entstanden anzusehen, theils aus Enstatit und andern Silicaten und sie können unter Umständen so entstehen, daneben aber auch eigenthümliche ursprüngliche Bildungen sein, wie der Olivin selbst.

Der Olivin oder Chrysolith ist $\text{Mg}^{\text{H}}\text{Si}$.

Der Villarsit ist $\text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + \frac{1}{2}\text{H}$ (d. i. Olivin + $\frac{1}{2}\text{H}$ oder $2\text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + \text{H}$).

$$\begin{array}{r} \text{Der Serpentin ist Villarsit} = \text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + \frac{1}{2}\text{H} \\ + \text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si} + 1\frac{1}{2}\text{H} \\ \hline \text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + 2\text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si} + 2\text{H} \text{ oder} \end{array}$$

$\text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + 2\text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si}$.

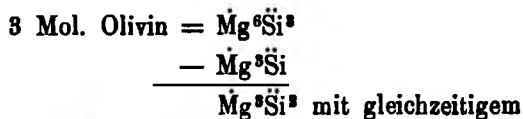
Das zu addirende Silicat $\text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si} + 1\frac{1}{2}\text{H}$ ist ein gewässerter Enstatit oder Tremolit.

Der Marmolit ist dann

$$\begin{array}{r} \text{Serpentin} = \text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + 2\text{H} \\ + \text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si} + 2\text{H} \\ \hline \text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + 4\text{H} = 2\text{Mg}^{\text{H}}\text{Si} + 3\text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si}. \end{array}$$

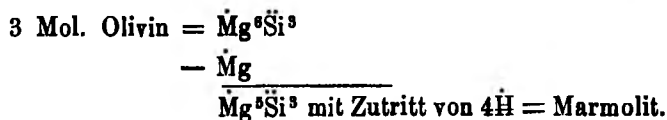
Das zum Serpentin tretende Silicat $\text{Mg}^{\text{Si}}\text{Si} + 2\text{H}$ ist wieder ein Olivinhydrat, doch mit mehr Wasser als das im Villarsit.

Wenn man mehrere Molecüle des Olivin zur Zersetzung und Umwandlung beitragen lässt, so kann diese sein:
für den Serpentin



Eintreten von 2H , d. i. $\text{Mg}^6\text{Si}^3 + 2\text{H} = \text{MgH}^3 + 2\text{MgSi}$.
Das abzuziehende Silicat Mg^6Si kommt im Retinalith vor.

Für den Marmolit ist



Das ausgeschiedene Mg kann MgH d. i. Brucit werden oder auch ein Carbonat der Magnesia, Magnesit¹⁾.

Man sieht, wie verschiedenartig dergleichen Ableitungen sein können und wie eine gegebene Mischung als der Ausgangspunkt der verschiedensten Derivate genommen werden kann, wenn man eben abzieht, was man für das verlangte Derivat nicht brauchen kann, oder zugibt, was dazu nöthig ist. Für chemische Speculationen mag das gelten, wenn aber damit geologische Erscheinungen erforscht und erklärt werden sollen, ist es nicht gleichgiltig ob man von der Mischung, welche das Derivat liefern soll, ein Molecül oder mehrere Molecüle für die Umwandlung theilnehmen lässt, denn wie eben gezeigt wurde, wird in dem einen Fall ein Zutritt von Mischungen oder Mischungstheilen, im anderen aber ein Abzug solcher verlangt. Da wir von den allgemein wirkenden Agentien den Process durch Wegnahme leichter erklärlich finden als den durch Zugabe, so hat das Beiziehen

1) Nach Genth und Brush entsteht auch aus Brucit durch Umwandlung Marmolit.

mehrerer Molecüle der Stammischung öftere Anwendung. Wir sind aber über die anzunehmende Zahl ganz unsicher und somit auch über das Umwandlungsmittel, welches dabei nicht immer dasselbe oder von gleicher Wirksamkeit sein kann; wenn 3 Mol. Olivin zur Umwandlung in Marmolit beitragen, so ist nur 1 Mschg. Magnesia wegzuführen, kommen aber 4 Mol. Olivin in Anwendung, so muss ein Magnesiasilicat austreten u. s. w.

Zu dieser Unsicherheit kommt, dass uns die supponirten Umwandlungsmittel, namentlich für das Zuführen auch nur theilweise bekannt sind, noch weniger aber wie deren Verbindung mit dem Stammmaterial sich herstellt. Dass Steatit in der Krystallform des Quarzes durch Zuführen von Magnesia zur Kieselerde entstanden, scheint durch die Analyse nachgewiesen, wie sich die Verbindung aber machen konnte, ist gleichwohl räthselhaft, wenn man auch weiss, dass gelöste kohlensaure Magnesia eine Zersetzung von Silicaten mit Abgabe von Magnesia hervorbringen kann. Betreffende Laboratoriumsversuche werden mit dem feinsten Pulver der Probe angestellt, bei den erwähnten Pseudomorphosen aber war oft ein fertiger über 1 Centim. langer Quarzkrystall zu bewältigen. Wenn man solche Krystalle sieht, so denkt man unwillkürlich daran, dass aus einem Speckstein etwa vorhandene Quarzkrystalle ausgebrochen und die entstandenen Hohlformen nachträglich durch das Magnesiasilicat ausgefüllt worden seien, also an eine Verdrängungspseudomorphose, wie sie auch Bischof angenommen hat; Blume dagegen ist für eine Umwandlung. — Zu solchen seltsamen Umwandlungen, die wenigstens theilweise nicht als Verdrängungspseudomorphosen erklärt werden können, gehören auch die des Corunds in Spinellmischungen, wie sie Genth²⁾ neuerlich

2) Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania. Nr. I, Corundum etc. by F. A. Genth.

beschrieben, ebenso die Umwandlungen in Disthen, Damourit, Pyrophyllit etc.

Er sagt darüber „The question has often been asked me, how I could explain these wonderful changes which have taken place with a substance so absolutely insoluble as corundum? My answer is that I know nothing about it.“

Er erhitzte das allerfeinste Corundpulver, nach dem Auskochen mit Salzsäure und Auswaschen, mit einer Lösung von Kieselkali in geschlossenen Glasröhren bis zu 250° C. Die meisten dieser Röhren zersprangen bald, eine aber hielt sich drei Tage und drei Nächte bis sie barst. Der Rückstand wurde ausgewaschen, dann mit Salzsäure behandelt, abgedampft und mit Wasser ausgezogen. Die Lösung gab mit Ammoniak eine Spur von Flocken, die Thonerdehydrat zu sein schienen, aber so wenig, dass das Experiment nur den bekannten Widerstand des Corunds gegen die gewöhnlichen chemischen Agentien constatirte.

Wir sind also trotz unseres Apparates von Reagentien, Analysen und Formeln in sehr vielen Fällen nicht im Stande, die verlangten Umwandlungen auch factisch hervorzubringen und wir sind es um so weniger wenn wir dabei nur die einfachen Mittel, welche in der Natur thätig, anzuwenden bestrebt sind, denn dann ist das Resultat der Versuche von einer Zeitdauer abhängig, die kein sterblicher Geologe erlebt und die selbst für eine Reihe forschender Generationen keine Aussicht zu einer sicheren Errungenschaft bietet.

Die chemischen Formeln und ihre Veränderungen können nur Andeutungen des möglichen Vorganges einer Umwandlung geben und erst durch Beobachtungen des Vorkommens und der paragenetischen Verhältnisse sowie durch nähere Kenntniss der supponirten Umwandlungsmittel und ihres Wirkens kann eine betreffende Hypothese Unterstützung finden. Rechnet man dazu, dass die fortgeführten Mischungstheile nicht immer in der Nähe und als das abgesetzt werden, was sie in der

Lösung waren, dass sie oft als weitere Umwandlungsmedien für andere Verbindungen dienen, mit welchen sie zufällig in Berührung kommen und damit selbst zur Unkenntlichkeit verändert werden und dass ferner der Umwandlungsprocess lokal sehr verschieden sein kann, so sieht man wohl, dass die Erforschung solcher Vorgänge vielfachen Hindernissen begegnet und dass die chemischen Formeln nur in beschränktem Umfang befähigt sind, die vorliegenden Räthsel zu lösen.

Man kommt auch nicht weiter wenn die chemischen Formeln nach modernen Anschauungen graphisch construiert und erläutert werden. Bei einfachen Verbindungen ergibt sich eine annehmbare Lagerung und Wechselstellung der Atome freilich fast von selbst, bei complicirten sind aber die graphischen Figuren je nach den massgebenden Gesichtspunkten sehr verschieden, um so mehr als dem Vicariren und dem Isomorphismus erweiterte Concessionen gemacht worden sind und der polare Gegensatz zusammentretender Elemente auch nicht eine strenge Forderung geblieben, denn man lässt unter Umständen gleichartige Atome (C u. C, O u. O) sich ebenso combiniren, wie sonst nur ungleichartige (einem Reigen vergleichbar, wo im Nothfall Tänzer mit Tänzern tanzen um fehlende Paare zu ergänzen und die Tanzfigur möglich zu machen).

Die Construction der Mischung des Montebrasit, welche Gaudin nach der Analyse von Moissenet entworfen, hat dargethan, welche Täuschungen dabei vorkommen können. Die gegebene Stellung der Atome und Molecüle entsprach sogar dem Winkel der Spaltungsflächen und doch war die Analyse gänzlich verfehlt.

Gleichwohl haben betreffende Versuche ihren Werth und es ist eine verdienstliche Arbeit von C. Haushofer⁸⁾,

8) „Die Constitution der natürlichen Silicate auf Grundlage ihrer

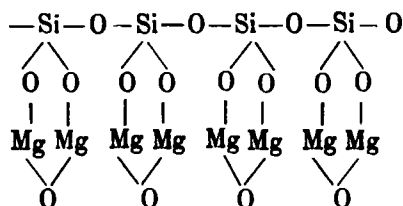
dass er die möglichen Constitutionsformeln der Silicate einer sorgfältigen Prüfung unterzogen hat. Das Durchführen der modernen Theorie bei dieser ausgedehnten Gruppe von Verbindungen lässt am besten erkennen, was daran haltbar sein dürfte und was unsicher und schwankend ist, und die speculative Chemie kann dabei mancherlei Anregung finden, wenn sie uns auch zur Zeit mit der Mineral-Synthese nur spärlich unterstützt hat.

Für die besprochenen Magnesiasilicate werden zur Entwicklung der Constitutionsformeln öfters vermittelnde Uebergänge gefordert. Dass dergleichen vorkommen, ist sehr wahrscheinlich, die Formeln beseitigen aber die Unsicherheiten nicht, wie diese stattgefunden haben. Für die Umwandlung des Quarzes in Steatit wird der Process in mehreren Stadien mit Bildung von Halbsilicat und normalem Silicat, Verbindung beider unter Ausscheidung von Wasser etc. dargestellt und dabei zunächst successive Ueberführung des Quarzes in amorphe Kieselerde, etwa in das Hydrat SiH_2O_3 , verlangt. Es ist aber ein Quarzkrystall mit Beibehaltung seiner Form der Wahrscheinlichkeit nach noch eher in ein Silicat zu verwandeln als in den amorphen Zustand, auch ist ein eigentlicher Opal bisher nicht in Quarzform beobachtet worden⁴⁾. Die Bildung der weiter entwickelten Silicate geht also wieder auf den räthselhaften Anfang zurück, sie sind hypothetisch und die graphische Verzeichnung der Atomstellung ändert daran nichts und gibt ihnen nicht mehr Bedeutung als ähnlichen in anderer Weise abgeleiteten.

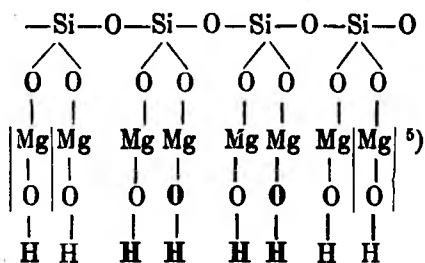
geologischen Beziehungen nach den neueren Ansichten der Chemie. Braunschweig bei Vieweg 1874.

4) Der pseudomorphe Steatit von Göpfersgrün bei Wunsiedel enthält eine geringe Menge amorphes Magnesiasilicat. Von Salzsäure wird nach meinen Versuchen 0,72 % Magnesia extrahirt, gegen 2,3 % Steatit entsprechend. Von Kalilauge wird 1,86 % Kieselerde extrahirt.

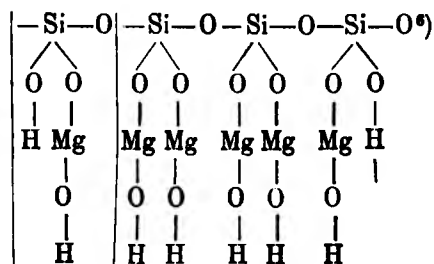
Die Silicate des Villarsit, Serpentin und Marmolit bezieht Haushofer auf 4 Molecüle Olivin, für welchen er das Schema gibt:



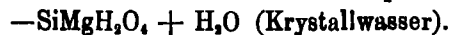
Der Serpentin ist dann



Für den Marmolit ist die Construction



Der Marmolit wird betrachtet als Serpentin



5) Das MgO in der Klammer ist die austretende Magnesia und die fettgedruckten Zeichen H und O beziehen sich auf das zutretende Wasser.

6) Das in der Klammer verzeichnete Silicat tritt aus.

Ich glaube mehrfach erwiesen zu haben, dass die Aufstellung des sogenannten Krystallwassers, wie alt und verbreitet sie auch ist, nicht correct sei und wenn die Constitutionsformel einer solchen Zugabe bedarf, so spricht das nicht für sie, denn sie gibt damit dem übrigen Atomencomplex einen Anhang fremdartiger Natur, vergleichbar einer als gesetzlich angesprochenen Combination von chemischer Verbindung und nicht chemischer Einmischung, und dergl. anzunehmen ist nicht zulässig ⁷⁾.

Diese Constitutionsformeln bieten, allerdings mit vielen Weitläufigkeiten für die Beurtheilung einer Mischung mehr als die empirisch-atomistischen Formeln, das ist aber auch bei den gewöhnlichen binären Formeln der Fall und diese haben den Vorzug dass sie leichter zu übersehen und practischer verwendbar sind.

Haushofer sagt in der Einleitung seiner Schrift „Freilich müsste man sehr sanguinisch sein, wenn man die Hoffnung haben wollte, über die Constitution der Körper, über die Lagerung der Atome je mit absoluter Gewissheit urtheilen zu können. Unsere Bestrebungen in dieser Beziehung werden wohl immer den Charakter einer Asymptote behalten, das heisst der Abstand zwischen Wahrscheinlichkeit und Gewissheit wird immer kleiner werden, aber nie ganz verschwinden.“

7) „Ueber Krystallwasser“. Poggendorff's Annalen CXLI. 1870. p. 446. Laspeyres, Jahrbuch der Mineralogie 1873 p. 160 u. 166.