

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1869. Band I.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1869.

In Commission bei G. Franz.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 6. März 1869.

Herr von Kobell spricht:

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 dem 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 3 H 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 Magnesia 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 tesseralen 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 3 R als $\ddot{R}$ vertretend und auch das Wasser H als einem anderen R in Verbindungen isomorph aequivalent angesehen hat.¹⁾

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 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.

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

Er hebt den Isomorphismus von Phenakit und Diopas hervor und indem er jenem die Formel $\text{Be}^2 \text{Si O}^4$ giebt und diesem die Formel $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}^2 \\ \text{Cu} \end{smallmatrix} \right\} \text{Si O}^4$ 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 $\frac{1}{2} \left\{ \begin{smallmatrix} \dot{\text{Cu}} \\ \dot{\text{H}} \end{smallmatrix} \right\}^2 \ddot{\text{Si}}$ und zeigt sich darin

die oben angeführte Vertretung von $\dot{\text{H}}$ und $\dot{\text{R}}$, ohne dass man eine Wasserstoff-Hypothese zu Hilfe zu nehmen braucht.

Für $\ddot{\text{Si}}$ wird die Formel

Analyse v. Damour:

$\frac{1}{2} \left\{ \begin{smallmatrix} \dot{\text{Cu}} \\ \dot{\text{H}} \end{smallmatrix} \right\}^2 \ddot{\text{Si}}$	=	Kieselerde	38,12	„	36,47
		Kupferoxyd	50,44	„	50,10
		Wasser	11,43	„	11,40
			99,99		

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

Der Prehnit giebt

Analyse v. Rammelsberg:

$\frac{2}{3} \left\{ \begin{smallmatrix} \dot{\text{Ca}} \\ \dot{\text{H}} \end{smallmatrix} \right\}^3 \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$	=	Kieselerde	43,60	„	43,40
		Thonerde	24,90	„	24,53
		Kalkerde	27,13	„	27,37
		Wasser	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 v. Scheerer (Var. aus Wallis):

$\frac{3}{4} \left\{ \begin{array}{c} \dot{\text{Mg}} \\ \dot{\text{H}} \end{array} \right\}^3$	$\ddot{\text{Si}}^2 =$	Kieselerde	63,49	„	62,34
		Magnesia .	31,74	„	31,96
		Wasser . .	4,75	„	4,82
			<u>99,98</u>		

Rammelsberg's Formel ist $\text{H}^2 \text{Mg}^3 \text{Si}^4 \text{O}^{12}$

Der Euklas giebt

Analyse v. Damour:

$\frac{2}{3} \left\{ \begin{array}{c} \dot{\text{Be}} \\ \dot{\text{H}} \end{array} \right\}^9$	$\ddot{\text{Si}}^2 + \ddot{\text{Al}}^3 \ddot{\text{Si}}^2 =$	Kieselerde	41,16	„	41,63
		Thonerde.	35,25	„	34,07
		Berillerde	17,41	„	16,97
		Wasser . .	6,17	„	6,00
			<u>99,99</u>		

Viele andere Hydrate, Natrolith, Skolezit, Har-
motom, Stilbit, Sepiolith etc. geben mit der Vertretung
von $\dot{\text{H}}$ und $\ddot{\text{R}}$ entsprechende Formeln.

Nimmt man weiter die Vertretung von $\ddot{\text{Al}}$ für $\ddot{\text{Si}}$ an,
wie sie Rammelsberg auch früher für den Ripidolith an-
genommen hat (für den Chlorit setzte er $3 \ddot{\text{Al}} = 2 \ddot{\text{Si}}$), so
wird, um entsprechende Formeln zu gewinnen, die Wasser-
stoff-Hypothese beim Ripidolit, Leuchtenbergit, Chlorit,
Pennin, Kämmererit und Kotschoubéit ebenfalls über-
flüssig. Man erhält allgemein $\dot{\text{R}}^3 \ddot{\text{R}}$, wo $\ddot{\text{R}}$ wechselnde Mengen
von $\dot{\text{Mg}}$, $\dot{\text{Fe}}$, $\dot{\text{H}}$ und $\ddot{\text{R}} = \ddot{\text{Si}}$, $\ddot{\text{Al}}$, $\ddot{\text{Fe}}$. Man ersieht dieses
aus der von Kenngott für diese Mineralien berechneten
Formel, welche wesentlich $3 \dot{\text{R}}\dot{\text{H}} + 2 \dot{\text{R}}\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{H}}\ddot{\text{Al}}$,²⁾ worin
 $9 \dot{\text{R}} : 3 \ddot{\text{R}}$, ferner aus der vom Herzog von Leuchtenberg³⁾
für den Klinochlor und Leuchtenbergit gegebenen Berech-

2) Vierteljahrschrift d. Zürich. naturf. Gesellsch. 1861. p. 113. 135.

3) Bulletin de l' Académie Impériale des Sciences de St. Peters-
burg. T. VII. 1868. p. 761.

nung: $5 \ddot{\text{Si}} \ 2 \ddot{\text{Al}} \ 9 \dot{\text{Mg}} \ 7 \dot{\text{H}}$, wo die Sauerstoffmengen von $5 \ddot{\text{Si}} + 2 \ddot{\text{Al}} = 16$ wieder gleich den Sauerstoffmengen von $9 \dot{\text{Mg}} + 7 \dot{\text{H}} = 16$. Auch für den Kämmererit und Kotschoubéit gilt dieses, obwohl des Herzogs Formel eine kleine Differenz zeigt. Man kann nämlich für die von ihm gegebene $7 \ddot{\text{Si}} \ 2 \ddot{\text{Al}} \ 12 \dot{\text{Mg}} \ 9 \dot{\text{H}}$, den Analysen ebenfalls entsprechend, setzen: $7 \ddot{\text{Si}} \ 3 \ddot{\text{Al}} \ 17 \dot{\text{Mg}} \ 13 \dot{\text{H}}$ worin $30 \ddot{\text{R}} : 10 \ddot{\text{R}}$. Der Kotschoubéit giebt nach der letzteren Annahme berechnet:

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
	<u>99,99</u>		<u>100</u>

Rammelsberg hat die Vertretung von $\dot{\text{H}}$ für $\ddot{\text{R}}$ 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 pr. Ct. als unwesentlich gelten und das übrige als basisch für $\ddot{\text{R}}$ eintreten lässt, mit der Formel $\ddot{\text{R}}^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 4 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$ 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 $\dot{\text{H}}$ und $\ddot{\text{R}}$ nicht in allen Fällen genügende Formeln erhält, für die von Rammels-

berg hervorgehoben 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 8 H 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 Druckes 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 sog. Krystallwasser.

Wo höhere Temperaturen angewendet werden müssen, ist es schwer zu bestimmen, ob eine solche Umbildung zu einem zweiten Hydrat stattfindet, denn die Gränze, wo das sog. 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 überdiess 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 Analcim 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 Grmm. gewogen, nach dem Glühen war der Verlust 0,15. Von demselben Apophyllit wurde dann fein geriebenes Pulver, ebenfalls 3 Grmm., 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 pr. Ct. Ein Stück Analcim von 4,74 Grmm. 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 vollstän-

digen 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 Descloizeaux, 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.