# Ueber die chemische Natur des Vesuvians.

Von

**C. Rammelsberg.**

Wenige Silicate sind so oft Gegenstand chemischer Untersuchung geworden als der Vesuvian. Die älteren Analysen Klaproth's und Karsten's haben heute nur noch historischen Werth, und auch diejenigen von Magnus (1831) entschieden nicht über die gleiche Zusammensetzung von Vesuvian und Granat, welche man damals annahm und welche noch Magnus vertheidigte, während Berzelius sie später in Zweifel zog.

Für die Verschiedenheit beider erklärte sich zuerst Hermann (1848), welcher zugleich fand, dass die Vesuviane das Eisen vorwiegend als Oxyd enthalten.

Im Jahre 1855 publicirte ich die Analysen von 12 Vesuvianen, konnte dabei Hermann's Angaben bestätigen, fand aber auch einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, der dann von Magnus und von Scheerer bestätigt wurde.

Im Jahre 1875 wiederholte ich einen Theil meiner früheren Analysen, bestimmte die Oxyde des Eisens und fand in allen Vesuvianen kleine Mengen beider Alkalien, bisweilen auch etwas Titan.

Unter den anderweitigen späteren Arbeiten traten besonders diejenigen von Jannasch (Vogel) hervor, welche im Vesuvian von Wilui Bor und in mehreren Vesuvianen auch Fluor nachwiesen.

Die bisher erlangten Resultate habe ich in meinem Handbuch der Mineralchemie (1876), im Ergänzungsheft (1886) und im zweiten Supplement (1895) zusammengestellt. Während

des Druckes des letzteren erschienen noch folgende Arbeiten über Vesuviane:

Zermatt, Vesuv, Wilui. Jannasch und Weingarten. Zeitschr. f. anorg. Chemie. **11**. 40. — Tenneberget, Cziklowa. Weibull. Groth's Zeitschr. **25**. 1. — Harstigsgrube, Nischne Tagil. Mauzelius. Geol. F. F. **17**. 267.

Die basischen Elemente der Vesuviane sind:

$$\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}} = \mathrm{H, K, Na}$$
$$\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}} = \mathrm{Ca, Mg, Fe, Mn}$$
$$\mathrm{R} = \mathrm{Al, B, Fe, Mn}$$

Ti ist bei der Berechnung einstweilen = Si gesetzt; Fl wurde nicht berücksichtigt, weil es nach meiner Ansicht als ein Fluosilicat vorhanden ist, welches die Zusammensetzung des Oxysilicats hat.

Es ist nun die Aufgabe, das einfache Atomverhältniss zu ermitteln, welches zwischen den basischen Elementen und dem Si besteht. Dies geschieht dadurch, dass wir die mehrwerthigen R in ihre Aequivalente einwerthiger verwandeln. Es muss sich dann ein einfaches Verhältniss R : Si ergeben.

Bei einfach zusammengesetzten Silicaten ist hierzu die Berechnung einiger weniger Analysen hinreichend, bei complicirteren aber zwingen uns die in der Bildung gleichwie in der Zersetzung der ursprünglichen Substanz möglichen Abweichungen, sowie die unvermeidlichen Versuchsfehler möglichst viele Abänderungen zu untersuchen und die Resultate zu vergleichen, wenn wir die Atomverhältnisse erfahren wollen. Dies ist um so mehr nöthig, als die Erfahrung lehrt, dass das Verhältniss der R unter sich in einem Mineral je nach seinen Abänderungen verschieden sein kann.

Wir werden weiterhin sehen, dass die zahlreichen, in ihrem Werthe allerdings sicherlich nicht gleichen Analysen des Vesuvians nach der Reduction der R auf einwerthige die Proportion $\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}$ : Si im Mittel = 4,44 : 1 ergeben.

4,4 : 1 = 22 : 5 würde besagen, dass die Silicate des Vesuvians $\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^{22}\mathrm{Si}^{5}\mathrm{O}^{21}$ wären, d. h.:

$$\left\{ \begin{array}{l} 4\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^{4}\mathrm{Si\,O}^{4} \\ \overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^{6}\mathrm{Si\,O}^{5} \end{array} \right\}$$

oder aus 4 Mol. Halbsilicat und 1 Mol. Drittelsilicat beständen.

Allein ebenso nahe kommt die einfachere Proportion 4,5 : 1 = 9 : 2 dem gefundenen Mittel und ergiebt sich überhaupt geradezu aus nicht wenigen Analysen. Bei ihrer Annahme sind die Silicate des Vesuvians $\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^{18}\mathrm{Si}^4\mathrm{O}^{17}$, d. h.:

$$\left\{\begin{array}{c} 3\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^4\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^4 \\ \overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^6\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^5 \end{array}\right\}$$

Ich gebe dieser Annahme den Vorzug und betrachte also den Vesuvian als eine Verbindung von 3 Mol. Halbsilicat und 1 Mol. Drittelsilicat.

Er besteht somit aus den Silicaten:

$$\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^{18}\mathrm{Si}^4\mathrm{O}^{17} = 3\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^4\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^4 + \overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}{}^6\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^5$$

$$\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}}{}^9\ \mathrm{Si}^4\mathrm{O}^{17} = 3\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}}{}^2\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^4 + \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}}{}^3\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^5$$

$$\mathrm{R}^3\ \mathrm{Si}^4\mathrm{O}^{17} = \mathrm{R}^2\mathrm{Si}^3\mathrm{O}^{12} + \mathrm{R}\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^5$$

In welchem Verhältniss dieselben zu einander stehen und ob dieses Verhältniss in allen Vesuvianen das gleiche sei, wird sich aus der Proportion $\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}} : \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}} : \mathrm{R}$ ergeben.

Tabellarische Übersicht der Atomverhältnisse in den Analysen.

| | $\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}} : \mathrm{Si}$ * | $\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}} : \mathrm{R} : \mathrm{Si}$ | | $\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}} : \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. Ala, hell, Rg. . . . . | 4,5 : 1 | 4,1 : 1 : | 3,5 | 1 : 2,3 |
| 2. „ „ Ludwig . . . . . | 4,5 | 4,0 | 3,5 | 2,3 |
| 3. „ „ Vogel . . . . . | 4,8 | 4,0 | 3,3 | 2,2 |
| 4. „ dunkel, Rg. . . . . | 4,4 | 4,2 | 3,7 | 2,1 |
| 5. „ „ Scheerer . . . | 4,5 | 4,2 | 3,6 | 2,4 |
| 6. Almeze, Cossa . . . . . | 4,5 | 3,8 | 3,4 | 1,9 |
| 7. Gleinitz, Lasaulx . . . . . | 4,4 | 4,2 | 3,7 | 2,0 |
| 8. Cziklowa, Weibull . . . . | 4,5 | 3,8 | 3,4 | 2,2 |
| 9. „ Vogel . . . . . | 4,2 | 4,2 | 3,8 | 2,5 |
| 10. Nischne Tagil, Mauzelius. . | 4,7 | 4,2 | 3,5 | 2,1 |
| 11. Monzoni, gelb, Rg. . . . . | 4,4 | 4,0 | 3,5 | 3,0 |
| 12. „ braun, Rg. . . . . | 4,4 | 4,0 | 3,5 | 3,0 |
| 13. „ Ludwig. . . . . | 4,4 | 4,0 | 3,4 | 3,0 |
| 14. Predazzo, Vogel. . . . . | 4,7 | 4.0 | 3,3 | 2,7 |

* $\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}} = 2\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}$, $\mathrm{R} = 6\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}}$.

| | $\overset{I}{R}:Si$ | $\overset{II}{R}:\overset{III}{R}:Si$ | | $\overset{I}{R}:\overset{II}{R}$ |
|---|---|---|---|---|
| 15. Piz Longhin, Rg. . . . . | 4,3 : 1 | 4,1 : 1 : | 3,6 | 1 : 3,1 |
| 16. Johnsberg, Lasaulx . . . . | 4,4 | 3,9* | 3,4 | 3,2 |
| 17. Strehlen, Schumacher . . . | 4,4 | 4,3 | 3,7 | 2,9 |
| 18. Zermatt, Rg. . . . . | 4,5 | 4,1 | 3,8 | 2,8 |
| 19. „ Vogel . . . . . | 4,3 | 4,1 | 3,7 | 2,3 |
| 20. „ Jannasch . . . . . | 4,4 | 4,0 | 3,6 | 2,1 |
| 21. Kedabek, Korn . . . . . | 4,6 | 4,0 | 3,3 | 3,2 |
| 22. Aberdeenshire, Heddle . . . | 4,6 | 3,8 | 3,2 | 3,1 |
| 23. Vesuv, Rg. . . . . | — | 3,9 | 3,2 | — |
| 24. „ Scheerer . . . . . | 4,5 | 4,2 | 3,6 | 4,0 |
| 25. „ Jannasch . . . . . | 4,4 | 4,0 | 3,4 | 5,0 |
| 26. „ braungelb, Jannasch . | 4,2 | 4,2 | 3,6 | 3,0 |
| 27. Eker, Rg. . . . . | — | 3,9 | 3,2 | — |
| 28. „ Scheerer . . . . . | 4,3 | 4,3 | 3,7 | 3,5 |
| 29. „ Vogel . . . . . | 4,3 | 4,3 | 3,6 | 5,0 |
| 30. Egg, Rg. . . . . | — | 4,0 | 3,5 | — |
| 31. „ Vogel . . . . . | 4,4 | 4,0 | 3,4 | 4,3 |
| 32. Sandford, Vogel . . . . . | 4,2 | 4,0 | 3,6 | 3,5 |
| 33. Haslau, Rg. . . . . | 4,5 | 3,9 | 3,5 | 2,0 |
| 34. „ Vogel . . . . . | 4,4 | 4,1 | 3,6 | 5,6 |
| 35. Arendal, Vogel . . . . . | 4,4 | 4,0 | 3,3 | 5,6 |
| 36. „ Widman . . . . . | 4,4 | 3,8 | 3,5 | 2,1 |
| 37. Harstigsgrube, Mauzelius . . | 4,7 | 4,0 | 3,9 | 1,0 |
| 38. Tennberget, Weibull . . . | 4,3 | 4,1 | 3,5 | 5,0 |
| 39. Wilui, Rg. . . . . | 4,6 | 4,1 | 3,2 | 7,5 |
| 40. Tellemarken, Bäckström . . | 4,4 | 3,6 | 3,9 | 8,8 |
| 41. Frugård, Bäckström . . . . | — | 3,9 | 3,5 | 11,0 |

Mit Ausnahme von zwei Analysen ist $\overset{I}{R}:Si$, wie schon bemerkt, im Mittel = 4,4 : 1, wofür wir 4,5 : 1 setzen, was drei Analysen direct ergeben.

Das Atomverhältniss $\overset{II}{R}:\overset{III}{R}$ ist im Mittel von 41 Analysen = 4 : 1. Es ist also die zweite Constante in der Vesuvianmischung; alle Vesuviane enthalten die Gruppe $\overset{II}{R}{}^4RO^7$ oder vielmehr die Silicatgruppe:

$$\left\{\begin{matrix} 4\overset{II}{R}{}^9Si^4O^{17} \\ 3\overset{III}{R}{}^3Si^4O^{17} \end{matrix}\right\}$$

welche als:

$$3\left\{\begin{matrix} 4\overset{II}{R}{}^2SiO^4 \\ \overset{III}{R}{}^2Si^3O^{12} \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} 4\overset{II}{R}{}^3SiO^5 \\ 3\overset{III}{R}SiO^5 \end{matrix}\right\}$$

aufzufassen sind.

* Druckfehler im II. Supplement.

Es sind nun noch einige Analysen zu besprechen, welche verschiedene Anomalien zeigen oder wenigstens zu zeigen scheinen.

Pajsberg. Die Analyse von Flink giebt nur 9,35 $Al^2O^3$ gegen 4,8 $MnO^3$, 7,6 $FeO^3$ und 8,16 FeO. Danach wäre:

| $\overset{I}{R} : Si$ | $\overset{I}{R} : \overset{II}{R} : R : Si$ | $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ |
|---|---|---|
| 4,3 : 1 | 3,3 : 4,6 : 1 : 4,3 | 1 : 1,4 |

Nimmt man 3,95 $MnO^3$ und 0,74 MnO an, so werden die Verhältnisse folgende:

| $\overset{I}{R} : Si$ | $\overset{I}{R} : \overset{II}{R} : R : Si$ | $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ |
|---|---|---|
| 4,5 : 1 | 2,4 : 4 : 1 : 3,7 | 1 : 1,7 |

Er zeigt nun die beiden Constanten 4,5 : 1 und 4 : 1. Dann ist:

$$Al : Fe : Mn = 4 : 2 : 1$$
$$Fe : Ca : Mg = 2,5 : 10 : 1$$

Dieser manganreiche Vesuvian zeichnet sich durch einen hohen Gehalt von FeO aus.

Monzoni. In einer Analyse Lemberg's sind keine Alkalien und nur 0,6 aq. angegeben. Hier ist $\overset{II}{R} : R = 3,7 : 1$. Verwandelt man aber die 6,22 $FeO^3$ in 4,32 $FeO^3$ und 1,71 FeO, so ist: $\overset{I}{R} : Si = 4,4 : 1$, $\overset{II}{R} : R : Si = 4 : 1 : 3,3$.

Bis auf den offenbar unrichtig bestimmten Wassergehalt ist also auch dieser Vesuvian ganz normal.

Vesuv. In einem dunkelbraunen Vesuvian fand Jannasch (und Weingarten): 4,75 $TiO^2$, 36,38 $SiO^2$, 12,29 $Al^2O^3$, 2,77 $FeO^3$, 2,14 FeO, 0,37 MnO, 35,56 CaO, 2,14 MgO, 0,95 $Na^2O$, 0,42 $K^2O$, 2,68 $H^2O$.

Eine helle Varietät (No. 26) enthält nur 0,5 $TiO^2$.

Der geringe Gehalt an $Al^2O^3$ bei unveränderter Menge Si und Ca veranlasste Jannasch, $Ti^2O^3$ (4,18) anzunehmen. Wird dasselbe dem $RO^3$ hinzugerechnet, so ist:

| $\overset{I}{R} : Si$ | $\overset{II}{R} : R : Si$ | $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ |
|---|---|---|
| 4,6 : 1 | 4,4 : 1 : 3,6 | 1 : 2,2 |

Abgesehen von einem Überschuss der $\overset{II}{R}$ stimmt dann dieser Vesuvian im Ganzen mit den übrigen überein.

Der von mir zuerst bemerkte Titangehalt findet sich in vielen Vesuvianen; er erreicht oft nicht 1 %, ist aber zuweilen auch grösser. So wird $TiO^2$ angegeben:

| | |
|---|---|
| 1,30 Wilui, Jannasch | 2,15 Zermatt, Jannasch |
| 1,35 Haslau, Vogel | 2,40 Sandford, Rg. |
| 1,63 Eker, Widman | |

Die $TiO^2$ ist bei der Berechnung der $SiO^2$ hinzugefügt worden.

Wenn man jedoch annehmen wollte, sie sei als $Ti^2O^3$ vorhanden, so würde die Menge des Si um etwas vermindert, die der R etwas erhöht werden, gleichzeitig aber müsste die Analyse eine entsprechende Menge FeO ergeben, da $Ti^2O^3 : Fe^2O^3 = 2TiO^2$ und 2 FeO ist, d. h. gleiche Mengen $Ti^2O^3$ und FeO sich entsprechen[1]. Ein Vesuvian, welcher nur $Fe^2O^3$ enthielte, würde bei der Analyse eine gewisse Menge FeO ergeben müssen, und man könnte aus der Menge desselben die des $Ti^2O^3$ berechnen und dadurch erfahren, ob daneben auch $TiO^2$ vorhanden sei.

Als Beispiel möge der Vesuvian von Zermatt (No. 20) dienen, in welchem Jannasch 2,15 $TiO^2$, 3,58 $FeO^3$ und 0,83 FeO gefunden hat.

0,83 FeO entsprechen 0,83 $Ti^2O^3$ = 0,92 $TiO^2$, so dass 1,23 $TiO^2$ übrig bleiben. Bei der Berechnung ergiebt sich dann:

| $\overset{I}{R} : Si$ | $\overset{II}{R} : \overset{III}{R} : Si$ | $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ |
|---|---|---|
| 4,5 : 1 | 3,87 : 1 : 3,48 | 1 : 2 |

In diesem Vesuvian von Zermatt sind dann 0,83 $Ti^2O^3$ und 1,23 $TiO^2$ enthalten, d. h. beide in dem Molecularverhältniss 1 : 2,5.

Wenn in dem titanreichen Vesuvian vom Vesuv die 2,14 FeO durch Oxydation von $Ti^2O^3$ entstanden sind, so enthält er ausserdem 2,37 $TiO^2$, d. h. beide Oxyde im Verhältniss von 1 : 2 Mol.

Ähnliche Erfahrungen machen wir beim Granat, wo die Menge der $TiO^2$ sogar bis 22 %[2] steigt. Hier habe ich schon längst die Annahme von $Ti^2O^3$ vorgeschlagen. Soll die Granatformel für alle Geltung haben, so enthalten nur einige

[1] $Ti^2O^3$ = 144, 2 TiO = 144.

[2] Suppl. II. S. 219.

ausschliesslich $TiO^2$, die Mehrzahl aber würde $Ti^2O^3$ und $TiO^2$ in dem Molecularverhältniss 1 : 1—1 : 3 enthalten.

Eker. Eine Analyse Widman's hat 1,63 $TiO^2$, 5,74 $FeO^3$ und 2,0 FeO gegeben. Die $TiO^2$ entspricht 1,47 $Ti^2O^3$ und ebensoviel FeO, so dass 1,63 + 5,74 $FeO^3$ und 2,0—1,47 = 0,54 FeO vorhanden wären. Die Rechnung giebt:

| $\overset{I}{R} : Si$ | $\overset{II}{R} : \overset{III}{R} : Si$ | $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ |
|---|---|---|
| 4,5 : 1 | 4,4 : 1 : 3,4 | 1 : 7 |

Wilui. Wir haben hier die Analysen von Jannasch, von mir und von Prendel in Betracht zu ziehen. Meine Analyse entspricht der Formel (s. oben No. 39).

Weder Scheerer noch ich konnten in diesem Vesuvian FeO (aber auch kein Ti) nachweisen, während Hermann 1 % desselben fand.

Für $TiO^2$ in Jannasch's Analyse würden 1,17 $Ti^2O^3$ und also ebensoviel FeO in Rechnung kommen. Es würden demnach 0,47 FeO übrig bleiben. Der Gehalt an $FeO^3$ beträgt dann 3,48. Hieraus folgt:

| $\overset{I}{R} : Si$ | $\overset{II}{R} : \overset{III}{R} : Si$ | $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ |
|---|---|---|
| 4,6 : 1 | 4,2 : 1 : 3,2 | 1 : 8,4 |

Die Analysen von Prendel müssen wegen der fehlenden Bestimmung des B einstweilen beanstandet werden.

Der Wassergehalt des Vesuvians von Wilui ist schon von Magnus = 0,7—0,8 % bestimmt worden. Jannasch fand 0,72, neuerlich aber 1,34 %.

---

Als veränderliche Grössen treten in der Mischung des Vesuvians das durch den verschiedenen Wassergehalt bedingte Verhältniss $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ und das hiervon abhängige R : Si auf.

Die allgemeine Formel des Vesuvian ist also:

$$\overset{I}{R}^{18} Si^4 O^{17}$$
$$n \left\{ \begin{array}{l} \overset{II}{4R}^9 \; Si^4 O^{17} \\ 3\overset{III}{R}^3 \; Si^4 O^{17} \end{array} \right\}$$

Indessen ist n vielfach unsicher, da die Angaben über den Wassergehalt bei einem Vesuvian des nämlichen Fundortes nicht selten erheblich abweichen.

So z. B.:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zermatt . . . . | 1,79 | Rg. | Eker . . . . . | 1,47 | Vogel |
| „ . . . . | 2,25 | Vogel | „ . . . . . | 0,89 | Widman |
| „ . . . . | 2,71 | Jannasch | Haslau . . . . | 1,56 | Rg. |
| Vesuv . . . . | 1,67 | Scheerer | „ . . . . | 0,86 | Vogel |
| „ . . . . | 1,18 } | Jannasch | Arendal . . . . | 0,98 | Vogel |
| „ . . . . | 1,37 } | | „ . . . . | 3,14 | Widman |
| Eker . . . . . | 1,89 | Scheerer | | | |

Es lässt sich nicht entscheiden, in wie weit solche Differenzen von der Natur der Substanz oder von der Methode abhängig sind. Jedoch ist in vielen Fällen ein einfaches Verhältniss $\overset{\text{I}}{\text{R}} : \overset{\text{II}}{\text{R}}$ nicht zu verkennen.

Dasselbe ist = 1 : 2, also n = 1 in No. 1—8, 10, 19—21, 33, 36.

1 : 3, also n = 1,5 in No. 9, 11—18, 22, 24—26, 28, 32.

1 : 4, also n = 2 in No. 29 (?), 31, 34 (?), 35 (?), 38 (?).

1 : 8, also n = 4 in No. 39, 40, 41 (?).

Infolge dessen muss R : Si in diesen 4 Reihen sein:

1 : 3,55 1 : 3,4 1 : 3,28 1 : 3,2

Doch darf man bei der vielfachen Unsicherheit der $\overset{\text{I}}{\text{R}}$ in den Analysen keine Bestätigung dieser Differenzen in vielen Fällen erwarten.

Was aber die von mir behauptete Constante $\text{R} : \overset{\text{II}}{\text{R}} = 1 : 4$ betrifft, so haben die obigen Bemerkungen zur Genüge gezeigt, dass in Fällen, wo diese Proportion aus der Analyse nicht sicher folgt, der Grund hierfür nicht in der Analyse selbst, sondern in der Deutung derselben liegt.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: 1896_2

Autor(en)/Author(s): Rammelsberg Karl [Carl] Friedrich

Artikel/Article: Ueber die chemische Natur des Vesuvians. 157-164