

Über den Chemismus der Mineralien von den Totenköpfen im Stubachtal.

Von E. Dittler und H. Hueber (Wien).

Das Muttergestein der Mineralfunde, welches die nordwestlichen Ausläufer der hohen Riffel, die Totenköpfe, im oberen Stubachtal zusammensetzt, ist von E. Weinschenk¹ als ein Serpentin, und zwar als sogenannter *Stubachit* bezeichnet worden.

Das Auftreten dieser Serpentinegesteine und die zahlreichen Mineralneubildungen, welche sie begleiten, lassen nach E. Weinschenk auf eine intrusive Entstehung schließen. Das ursprüngliche Material waren vermutlich Peridotite. In den frischen, wie in den umgewandelten Peridotiten, und zwar sowohl in den Antigorit- wie in den Chrysotilserpentinen finden sich massenhaft Gänge und Adern, auf welchen sich besonders frischer Olivin mit regelmäßig eingelagerten Tafeln von Antigorit findet, neben welchen Diopsid, Calcit, Amianth (Bergholz) und Magnetit auftreten. Über die anlässlich des Bergsturzes vom Jahre 1920 gemachten Mineralfunde, insbesondere über den Apatit, hat C. Hlawatsch² in diesen Annalen ausführlich berichtet. Bezüglich des Vorkommens, der Paragenese und der von C. Hlawatsch studierten kristallographischen und optischen Eigenschaften der unten angeführten Minerale sei daher auf diese Arbeit verwiesen. Über den Chemismus der neu aufgefundenen Mineralien wird in der folgenden Arbeit Mitteilung gemacht.

Die chemische Untersuchung erstreckte sich auf folgende Mineralien:

1. Bergleder.
2. Magnetit.
3. Diopsid.
4. Olivin.
5. Apatit.
6. Calcit.

Die Verfasser danken Herrn Hofrat H. Michael, Direktor der mineralogisch-petrographischen Abteilung des Naturhistorischen Museums, für die

¹ E. Weinschenk, Abh. Kgl. bayer. Akad. Wiss. II. Cl. 18, 659—665, 1894, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1, 221, 1895 und Z. f. Kryst., XXVI, 482, 1896.

² C. Hlawatsch, Ann. d. Naturhist. Museums 45, 287, 1931.

Freundlichkeit, mit welcher uns das für die chemische Untersuchung notwendige Material zur Verfügung gestellt wurde.

Die Mineralien wurden zunächst unter dem Binokularmikroskop von dem stets innig anhaftenden Bergleder mechanisch befreit. Das Bergleder selbst war durch Calcit derart verunreinigt, daß eine weitere Trennung mittels 3%iger Essigsäure³ erfolgen mußte.

Die Ermittlung der Dichte wurde teils mit dem Pyknometer (red. 4^o C),⁴ teils nach der Schwebemethode in Jodmethylen und Benzol durchgeführt. Die letztere Methode wurde insbesondere bei jenen Mineralien angewendet, bei welchen Dichtebestimmung und Analyse an ein und derselben Probe ausgeführt wurde. Die chemischen Analysen wurden nach den Methoden W. F. Hillebrands⁵ ausgeführt. Wo besondere Methoden in Anwendung kamen, ist dies in der Arbeit vermerkt. Mit Rücksicht auf die neuen Untersuchungen J. Jakobs⁶ über das hygroskopische Wasser der Serpentine, Chrysotile etc. wurde bei der Analyse des Bergleders versucht, das hygroskopische Wasser in die Analyse mit einzubeziehen und stöchiometrisch zu verrechnen.

Die Bestimmung des Konstitutionswassers und der kleinen Mengen Kohlen säure im Apatit, Olivin und Bergleder geschah mittels α -Naphthyl-oxychlorphosphin nach der Methode E. Dittler und H. Hueber⁷ durch Titration mit $1/100$ norm. Barytlauge.

1. Bergleder.

Die Matrix, in welche die unten beschriebenen Mineralien eingebettet lagen, erwies sich auf Grund der chemischen Prüfung als ein Chrysotil-asbest. Er ist wegen seiner lederähnlichen Beschaffenheit wohl am besten als „Bergleder“ zu bezeichnen. Nach C. Hlawatsch besitzen die Fasern eine der Längsrichtung // γ parallele Auslöschung. Häufig beobachtet man Übergänge sowohl von Diopsid als Tremolit in die Fasern dieses Asbestes, so daß es schwer fällt, von ersteren Mineralien reines Material zur Analyse zu erhalten. Das Mineral schmilzt schwer.

Die Dichte des Minerals wurde im Pyknometer red. auf 4^o C zu 2.389 bestimmt. Das faserige Mineral hält hartnäckig Luftblasen zurück und erst nach mehrtägigem Evakuieren (200 Std.) war es möglich, reproduzierbare Werte zu erhalten.

³ Eine stärkere Konzentration der Säure löst auch beträchtliche Mengen Eisen aus dem Bergleder. Magnetit und Apatit waren bereits mit dem Binokular ausgeschieden, bzw. mittels des Elektromagneten getrennt.

⁴ Rosenbusch-Wülfig, Mikroskop. Physiographie. Bd. I, 1, 695, 1921—24.

⁵ W. F. Hillebrand. The analysis of silicate and carbonate rocks; Washington 1919.

⁶ J. Jakob, Schweiz. Min.-petr. Mitt. Bd. XI, 1, 1931.

⁷ E. Dittler und H. Hueber, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 195, 41—59, 1931 und 199, 17—27, 1931.

Analyse I.

	Gew. %		Molquot. 10 ⁴	Mol. %	Si O ₂ = 1
Si O ₂	38,91	40,49	6748	26,39	—
Ti O ₂	0,00	—	—	—	1
Al ₂ O ₃	0,33	0,34	33	0,13	—
Fe ₂ O ₃	0,00	—	—	—	—
Fe O	2,11	2,20	306	1,20	—
Mn O	0,08	0,08	11	0,04	1,64
Mg O	42,80	42,98	10744	42,02	—
Ca O	0,17	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	13,37	13,91	7728	30,22	1,17
H ₂ O ⁻	1,15	—	—	—	—
C O ₂	1,77	—	—	—	—
	100,69	100,00	25570	100,00	

Analyse II.

	Gew. %		Molquot. 10 ⁴	Mol. %	Si O ₂ = 1
Si O ₂	38,58	38,97	6495	25,01	—
Ti O ₂	0,00	—	—	—	1
Al ₂ O ₃	0,58	0,59	58	0,22	—
Fe ₂ O ₃	0,15	—	—	—	—
Fe O	2,62	2,58	358	1,38	—
Mn O	0,08	0,08	11	0,04	1,68
Mg O	42,35	42,70	10674	41,09	—
Ca O	0,00	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	14,94	15,08	8378	32,26	1,30
H ₂ O ⁻	0,59	—	—	—	—
C O ₂	0,09	—	—	—	—
	99,98	100,00	25974	100,00	

Analyse I. Aufsammlung H. Michel. Nach Abzug von 1,15% H₂O⁻, 0,31% CaCO₃ und 3,13% MgCO₃ auf 100 berechnet.

Analyse II. Aufsammlung Th. Egger. Nach Abzug von 0,59% H₂O⁻, 0,22% Fe₂O₃ und 0,17% MgCO₃ auf 100 berechnet.

Nach der J. Jakobschen Berechnungsweise ergeben sich für die beiden Chrysotilasbeste folgende stöchiometrische, molare Verhältnisse, wenn man das H₂O⁻ mit in die Formel einbezieht:

	I	II
SiO ₂	21	39
MgO	34	66
H ₂ O ⁺	24	50
H ₂ O ⁻	2	2

d. h. das H₂O⁻ wäre nicht adsorptiv in den Fasern enthalten, sondern chemisch-konstitutionell gebunden.

Durch das Auftreten leicht entweichbaren Wassers wird die Molekülgröße der Chrysotile verzehnfacht, während B. E. Warren und W. L. Bragg⁸ die Elementarzelle der Chrysotile aus acht Einheiten H₄Mg₃Si₂O₉ aufbauen.

⁸ B. E. Warren und W. L. Bragg, Z. f. Kryst. 76, 201, 1931.

Ob die J. Jakobsche Auffassung zu Recht besteht, wird erst die weitere experimentelle Erforschung der Struktur der Chrysotile ergeben.

Wir wollen bei der Aufstellung der Formel das H_2O — einstweilen noch als zufällig beigemischt auffassen.

Analysenzahlen zu Analyse I:

Hauptaufschluß: 0,6412 g lufttrockenes Mineral ergab nach zweimaligem Abdampfen 0,2495 g SiO_2 . Das Gewicht der Sesquioxyde betrug 0,0171 g. CaO 0,0011 g. Von dem Gewicht der $Mg_2P_2O_7$ 0,7591 g wurden nach kolorimetrischer Bestimmung des Mn 0,0013 g $Mn_2P_2O_7$ abgezogen.

FeO - Bestimmung: Nach Aufschluß der Sesquioxyde mittels Soda-Borax, Lösen in HCl , und Reduktion des Eisens mittels Zinnchlorür ergab sich ein $KMnO_4$ -Verbrauch von 1,70 cm $\frac{1}{10}$ n $KMnO_4$ (Faktor 1,1060); dies ergibt 0,0135 g FeO .

MnO - Bestimmung: Kolorimetrische Bestimmung mit Tauchkolorimeter nach Dubosq: Die $Mg_2P_2O_7$ -Fällung wurde in HNO_3 1 : 1 gelöst und mittels Ammonpersulfat oxydiert. Schichtdicke der Lösung 20 mm, Volumen 100 ccm, Vergleichslösung: Schichtdicke 1 mm, Volumen 10 ccm, Gehalt 0,0001 g MnO ; dies ergibt 0,0005 g MnO .

Das Mineral ergab bei einer Einwaage von 0,6412 g bei 110° 0,0074 g H_2O und einen Glühverlust ($H_2O + CO_2$) von 0,0990 g.

CO_2 - Bestimmung: Mikromethode nach E. Dittler und H. Hueber. Einwaage 38,125 mg, Vorlage 100 ccm n/100 $Ba(OH)_2$ mit dem Faktor 1,5400; Rücktitrations-Verbrauch 90,70 ccm n/100 HCl , $F = 1,6641$. Das ergibt einen Verbrauch von 3,07 ccm genau n/100 $Ba(OH)_2 = 0,675$ mg CO_2 .

Analysenzahlen zu Analyse II:

Hauptaufschluß: 0,5215 g lufttrockenes Material ergab: Trocknung bei 110° 0,0031 g Gewichtsabnahme; Glühverlust ($H_2O + CO_2$) 0,0784 g, SiO_2 0,2012 g, R_2O_3 0,0190 g, $Mg_2P_2O_7$ 0,6102 g; von diesem Gewicht wurde das analog der Analyse I gefundene MnO nach Umrechnung in $Mn_2P_2O_7$ in einer Menge von 0,0012 g abgezogen.

FeO - Bestimmung: Aufschluß der Sesquioxyde wie in Analyse I. Verbrauch 1,81 ccm, $\frac{1}{10}$ n $KMnO_4$, Faktor wie oben: 0,0144 g FeO . Da das ursprüngliche Material nicht entfernbare Reste von Magnetit enthielt, wurde die bei der CO_2 -Bestimmung erhaltene salzsaure Lösung, die allen Magnetit gelöst enthielt, kolorimetrisch untersucht und die gefundene Menge direkt als $FeO \cdot Fe_2O_3$ in Rechnung gestellt.

Schichtdicke der Lösung: 20 mm, Volumen 100 ccm: Vergleichslösung: Schichtdicke 3,3 mm, Volumen 250 ccm; Gehalt 5 mg Fe ergaben 0,053 mg Fe und 0,073 mg $FeO \cdot Fe_2O_3$, entsprechend 0,15% Fe_2O_3 und 0,07% FeO .

MnO - Bestimmung im Kolorimeter von Dubosq wie oben:

0,0004 mg MnO aus: Schichtdicke 20 mm, Vol. 100 ccm; Vergleichslösung: Schichtdicke 0,8 mm, Vol. 10 ccm und Gehalt 0,0001 g MnO.

Die Formelberechnung unserer beiden analysierten Berglederproben führte für Analyse I zu der Formel $7 \text{ H}_2\text{O} \cdot 10 \text{ MgO} \cdot 6 \text{ SiO}_2$, für Analyse II zu der Formel $8 \text{ H}_2\text{O} \cdot 10 \text{ MgO} \cdot 6 \text{ SiO}_2$. Der Chrysotilasbest von den Totenköpfen ist demnach in seiner chemischen Zusammensetzung identisch mit dem sogenannten *Zermattit* vom Rymphischhorn bei Zermatt, den A. v. Fersmann⁹ analysierte. Der Zermattit findet sich häufig als Umhüllung von grünen Granaten in Serpentin- und Amphibolitgesteinen. Die chemische Zusammensetzung für das obige Vorkommen ist nach A. v. Fersmann folgende: SiO_2 40,73%; Al_2O_3 Spuren; FeO 1,40%; MnO-Spuren; MgO 42,13%; kein CaO; H_2O^+ 14,09%; H_2O^- 1,58%; Summe 99,93%.

Bergkork und Bergleder von der Zusammensetzung der Serpentine sind ziemlich selten. Durch einen beträchtlichen Wassergehalt sind die Serpentinborke leicht von den Zilleriten zu unterscheiden, die bekanntlich der Gattung der Tremolitasbeste angehören; durch die Abwesenheit der Tonerde von den meisten Palygorskiten. Mit den letzteren hat unser Mineral nur die rein weiße Farbe gemeinsam, während die Zermattite gewöhnlich eine grüne Farbe besitzen.

2. Magnetit.

Dichte (4^0) = 5,059.

Analyse	Gew. %	Molquot. 10^4	Mol. %	FeO . Fe ₂ O ₃	(Mn, Mg, Ni, Ca) O . (Fe, Al) ₂ O ₃	Reste
Si O ₂	0,18	31	0,35	—	—	0,35
Ti O ₂	0,34	42	0,47	—	—	0,47
Al ₂ O ₃	1,07	105	1,18	—	1,18	—
Fe ₂ O ₃	67,64	4227	47,40	43,97	3,43	—
Cr ₂ O ₃ ¹	—	—	—	—	—	—
Fe O	28,24	3921	43,97	43,97	—	—
Mn O	0,14	20	0,22	—	0,22	—
Ni O	0,15	20	0,22	—	0,22	—
Mg O	1,32	330	3,71	—	3,71	—
Ca O	1,24	221	2,48	—	0,46	2,02
	100,32 ²	8917	100,00	87,94	9,22	

¹ Cr₂O₃ wurde nicht gefunden, ebenso konnte P₂O₅ nicht nachgewiesen werden.

² Die theoretische Zusammensetzung für FeO . Fe₂O₃ wäre: 31,03% FeO und 68,97% Fe₂O₃.

Der geringe Nickelgehalt des Magnetites macht sich auch durch einen grünen Anflug bemerkbar, welcher auf dem Bergleder schon mit freiem Auge

⁹ A. v. Fersmann, Bull. d. l'Acad. St. Petersburg, 255, 1908 und C. Doelter, Mineralchemie II, 1, 434, 1914.

erkennbar ist. Vermutlich handelt es sich um ein pimelit-artiges Mineral.

Analysenmethode:

0,5 g des feingepulverten Magnetits wurden in Salzsäure 1 : 1 gelöst, zur Abscheidung der SiO_2 zur Trockene eingedampft, filtriert, der Rückstand verascht, geglüht und gewogen, dann mit H_2F_2 abgeraucht, neuerlich gewogen und schließlich nach dem Aufschluß mit Soda-Borax 10 : 1 mit HCl gelöst und mit dem Hauptfiltrat vereinigt.

In diesem wurden mittels Acetatrennung die Sesquioxyde und die geringe Menge Titan abgeschieden, der Niederschlag neuerlich gelöst und ein zweites Mal mit NH_3 gefällt. Dann wurde der Niederschlag im elektrischen Ofen verascht und geglüht, gewogen und mit Soda-Borax aufgeschlossen. Nach der Lösung mittels H_2SO_4 wurde auf 500 ccm aufgefüllt, das Titan kolorimetrisch ermittelt und in 100 ccm das Gesamteisen nach der Modifikation von H. Hueber¹⁰ nach Zimmermann-Reinhardt mit Permanganat titriert. Aluminium wurde als Rest der Sesquioxyde ermittelt.

Die vereinigten Filtrate der beiden Sesquioxydfällungen wurden eingedampft, in der essigsäuren Lösung das Ni mit Dimethylglyoxim gefällt, das neuerlich, zur Vertreibung des Alkohols, etwas eingeeengte Filtrat mit viel conc. HNO_3 versetzt und zur Trockene verdampft, um auf diese Weise die reichlichen Ammonsalze als Ammonnitrat zu vertreiben. Nun wurden in bekannter Weise CaO und MgO bestimmt. Im Niederschlag von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurde MnO kolorimetrisch bestimmt.

Das FeO wurde nach dem Flußsäureverfahren in 0,2 g Einwaage ermittelt.

Analysenzahlen: Hauptgang: Einwaage 0,5000 g. Auswaagen: 0,0009 g SiO_2 , Summe der Sesquioxyde: 0,5009; Ni-Dimethylglyoxim 0,0030; $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,0183, davon entfallen auf $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,0014 g. CaO 0,0062 g.

Titration und Kolorimeterbestimmungen: Gesamteisen aus 100 von 500 ccm = 0,1 g Magnetit, 11,28 ccm KMnO_4 mit einem Eisentiter von 0,008778 g Fe_2O_3 , bzw. 0,007899 g FeO pro Kubikzentimeter. FeO -Bestimmung 7,15 ccm KMnO_4 für 0,2 g Einwaage.

TiO_2 -Bestimmung: 92 ccm Vergleichslösung mit 0,001 g TiO_2 entsprechen 500 ccm der Minerallösung (Eisenkorrektur 0,2%). MnO : 14,8 ccm Vergleichslösung 0,0001 g MnO entsprechen 200 ccm Lösung mit 0,5 g Magnetit.

Rechnen wir SiO_2 und TiO_2 zusammen mit etwas CaO (vermutlich als Titanit vorhanden) ab, so erhalten wir für unser Mineral folgende Formel:



3. Diopsid.

Die Dichte wurde mittels der Schwebemethode in einer Jodmethylbenzol-Mischung zu 3,265 ermittelt.

¹⁰ H. Hueber, Tscherm. Min. petr. Mitt. 40, 192—195 (1930).

Analyse	Gew. %	Molquot. 10 ⁴	Mol. %	Ca Mg Si ₂ O ₆	Ca Fe Si ₂ O ₆	Ca Mn Si ₂ O ₆	Reste
Si O ₂	53,97	8995	48,94	44,72	2,30	1,92	—
Ti O ₂	0,00	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,28	27	0,15	—	—	—	0,15
Fe O	1,52	211	1,15	—	1,15	—	—
Ca O	25,78	4604	25,05	22,36	1,15	0,96	0,58
Mg O	16,89	4222	22,97	22,36	—	—	0,61
Mn O	1,26	177	0,96	—	—	0,96	—
Na ₂ O	0,90	145	0,78	—	—	—	0,78
	100,60	18381	100,00	89,04	4,60	3,84	

Die theoretische Zusammensetzung für CaMgSi₂O₆ ist: SiO₂ 55,55%, CaO 25,93% und MgO 18,52%.

Analysenmethode: Die Einwaage von 0,8327 g wurde bei 110° getrocknet, doch blieb ihr Gewicht konstant, daher keine Wasserabgabe. Bei der darauf folgenden Glühverlustbestimmung nahm das Gewicht sogar etwas zu, was auf die hierbei eintretende Oxydation des zweiwertigen Eisens zurückzuführen war. Weiter wurde wieder der für die Silikatanalyse angegebene Gang eingeschlagen.

Die Alkalienbestimmung erfolgte nach dem von uns für mikroanalytische Zwecke modifizierten Flußsäureverfahren (von Berzelius) mittels Mikrowaage.

Analysenzahlen: Einwaage: 0,8327 g; Gewichtszunahme beim Glühen 0,0011 g; SiO₂ 0,4487 g; R₂O₃ 0,0137 g; Fe₂O₃ 0,0122 g; CaO 0,2143 g; Mg₂P₂O₇ + Mn₂P₂O₇ 0,4087 g; Mg₂P₂O₇ 0,3877 g, Mn₂P₂O₇ 0,0210 g.

Alkalienbestimmung: 46,725 mg, Auswaage KCl + NaCl = 0,790 mg. Berechnet als Na₂O = 0,90%.

MnO-Bestimmung (Kolorimeter Dubosq): Einwaage 7,040 mg; Volumen der Lösung 5 cm; Schichtdicke 10,1 mm; Volumen der Vergleichslösung 10 cm; Schichtdicke 20 mm; Gehalt der Vergleichslösung 0,1 mg MnO. Es ergibt sich aus $\frac{20 \cdot 0,1 \cdot 5}{10,1 \times 10} = 0,099$ mg MnO.

Der Diopsid von den Totenköpfen enthält nur 0,28% Tonerde, das Eisen ist zur Gänze als Ferroeisen vorhanden.

Die Zusammensetzung des Mineralen ist demnach:



oder auf 100 berechnet:



sonach ein nahezu reiner Diopsid. Der kleine Überschuß von Kalk und Magnesia deutet auf eine geringe Beimengung von (Ca, Mg)₂ SiO₄ hin.

4. Olivin.

Die optische Untersuchung ergab nach C. H l a w a t s c h im konvergen-ten Lichte bei einzelnen Körnern, welche eine optische Achse im Gesichtsfelde erkennen ließen, daß der Achsenwinkel $2V$ sehr nahe bei 90° liegen muß, da der Balken für alle Lagen gerade gestreckt war, bzw. eine äußerst schwache, konvexe Krümmung gegen α aufwies. Es handelt sich daher um einen Forsterit. Damit stimmt auch die Lichtbrechung.

Nach der von H e l g e B a c k l u n d¹¹ ausgearbeiteten Tabelle der Brechungsquotienten entspricht der Olivin von den Totenköpfen etwa einer Mischung von 9 Mol%, Mg_2SiO_4 , 1 Mol% Fe_2SiO_4 .

A n a l y s e:

	Gew. %	Molquot. 10 ⁴	Mol. %	Mg_2SiO_4	$(Fe, Ni)_2SiO_4$	$(Ca Mn)_2SiO_4$	Rest
Si O ₂	41,06	6809	33,24	30,38	2,58	0,25	—
Ti O ₂	0,00	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,32	31	0,15	—	—	0,13	0,02
Fe ₂ O ₃	0,23	14	0,07	—	0,14 ¹	—	—
Fe O	7,22	1005	4,91	—	4,91	—	—
Ni O	0,08	20	0,10	—	0,10	—	—
Mn O	0,25	35	0,17	—	—	0,17	—
Mg O	50,19	12447	60,76	60,76	—	—	—
Ca O	0,69	123	0,60	—	—	0,60	—
H ₂ O ⁺	0,01	—	—	—	—	—	—
	100,05	20484	100,00	91,14	7,73	1,17	—

¹ Als FeO verrechnet.

Im Olivin hat man nach F. M a c h a t s c h k i¹² SiO₄-Tetraeder anzunehmen, die keine mit den Nachbartetraedern gemeinsamen O-Schwerpunkte besitzen; zwischen diesen finden sich die Ionen Mg⁺², Fe⁺², bzw. Mn⁺² und Ca⁺² eingelagert. Das Ion Al⁺³ steht bezüglich seiner Koordinationszahl gegenüber O⁻² infolge seiner Größe (ca. 0,57 Å) im Verhältnis zu der von O⁻² an der Grenze zwischen 4 und 6 und kann daher in den Silikaten gegenüber O⁻² mit beiden Koordinationszahlen auftreten. Der Ersatz von [SiO₄]⁻⁴ durch [AlO₄]⁻³ Baugruppen macht sich morphotropisch nur wenig bemerkbar; dort, wo das Aluminium die Koordinationszahl 4 besitzt, tritt es an Stelle von Si⁺⁴ in der Mitte von O⁻² Tetraedern auf, wodurch diese höchstens etwas aufgeweitet werden. Aus diesem Grunde haben wir auch die gefundene Al₂O₃ mit in die Olivinformel einbezogen.

Theoretisch würden für 10 Mg_2SiO_4 . 1 Fe_2SiO_4 in Gewichtsprozenten verlangt: 41,11 SiO₂, 49,98 MgO und 8,91 FeO.

¹¹ Helge Backlund, Travaux des Musée Géologique Pierre le Grand, Acad. Imp. St. Petersburg 3, 77, 1909.

¹² F. Machatschki, Zbl. f. Min. etc. A. 99, 1928.

Über den Chemismus der Mineralien von den Totenköpfen im Stubachtal 193

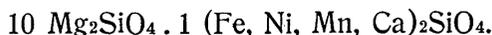
Analysenmethode: 0,5 g feingepulvertes Mineral wurden in der Pt-Schale in HCl gelöst, die SiO₂ durch zweimaliges Eindampfen abgeschieden, R₂O₃ mit Ammoniak gefällt, geglüht, gewogen und nach dem Aufschluß mit Soda-Borax, nach mit negativem Erfolg vorgenommener TiO₂-Prüfung, das Gesamteisen titriert. Das Filtrat wurde schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Dimethylglyoxim etwas Ni abgeschieden. Im Filtrat wurde Ca, zur sicheren Trennung von MgO, durch doppelte Fällung abgetrennt, verglüht und gewogen, und schließlich MgO als Pyrophosphat bestimmt. In einer Sondereinwaage von 0,5 g wurde FeO bestimmt und in weiteren 0,1 g Einwaage MnO kolorimetrisch festgestellt.

Analysenzahlen: Auswaagen 0,2053 g SiO₂; 0,0437 g R₂O₃; 0,0040 g Ni-dimethylglyoxim; 0,0034 g CaO; 0,6922 g Mg₂P₂O₇.

Titration: Gesamteisen 4,62 ccm KMnO₄ und 4,49 ccm KMnO₄ mit dem Fe-Titer 0,006140 g/ccm.

Kolorisierung: 100 ccm Lösung (0,1 g Einwaage) erwiesen sich als gleichfärbig mit 40 ccm Vergleichslösung mit 0,0001 g MnO-Gehalt.

Die Formel des Olivins vom Totenköpf läßt sich aus der Analyse wie folgt errechnen:



Der Olivin war titanfrei. Wie der Magnetit enthielt auch dieser kleine Mengen Nickel (0,08% NiO).

5. Apatit.

Bei Apatit lassen sich nach den Untersuchungen von G. Kalb und L. Koch¹³ zwei gegensätzliche Typen unterscheiden: ein prismatischer und ein tafeliger Typus. Beide stellen minerogenetische Typen dar.

Der prismatische Typus ist der minerogenetisch ältere. Die Hauptformen sind (10 $\bar{1}$ 0) und (10 $\bar{1}$ 1). In dieser Ausbildung beobachtet man den Apatit als protomagmatische Bildung in Eruptivgesteinen, als pneumatolytische Bildung in Blasenräumen von Ergußgesteinen, endlich in pneumatolytischen Kontaktgesteinen und Gangbildungen. Wie C. Hlawatsch feststellte, gehört der Apatit von den Totenköpfen einem Übergangstyp „prismatisch-tafelig“ an, wie ihn die Vorkommen auf Zinnerzlagerrstätten und alpinen Zerrklüften erkennen lassen. Danach wäre unser Apatit pneumatolytisch-hydrothermal, bei Temperaturen etwas oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers (370°) gebildet.

Die Dichte wurde mittels Pyknometer zu $3,157 \pm 0,001$ (4° C) und mittels Schwebemethode und Westphalscher Waage an dem Kristallbruchstück, an dem C. Hlawatsch die optischen Konstanten bestimmte, ($\omega = 1,6494$, $\varepsilon = 1,6442$ im Na-Lichte), zu $3,160 \pm 0,01$ ermittelt.

Eine so hohe Lichtbrechung besitzen nur die Apatite von Pisek in Böhmen.

¹³ G. Kalb und L. Koch, Zentrbl. f. Min. etc. A 267, 1929.

Analyse (anal. W. Freh)	Gew. %	Molquot.10 ⁴	Mol. %
Bei 110° getrocknet			
Ca O	52,70	9411	62,58
Sr O ¹	0,66	64	0,43
Mg O	0,37	92	0,61
Fe O	1,22	169	1,12
Al ₂ O ₃	0,17	17	0,11
P ₂ O ₅	41,07	2891	19,22
Cl	0,37	104	0,69
F	3,31	1742	11,58
C O ₂	0,57	130	0,86
H ₂ O ⁺	0,70	389	2,59
Si O ₂	0,14	29	0,21
	101,28	15038	100,00
2 F + 2 Cl = 0	- 1,07		
Analysenzahlen:	99,81 ²		

¹ Die Sr-Bestimmung führte Herr Dr. H. Hueber aus. Das Sr wurde spektroskopisch identifiziert.

² Rest: Alkalien.

Die theoretische Zusammensetzung für 3 Ca₃(PO₄)₂ · CaF₂ wäre 55,80% CaO, 42,30% P₂O₅ und 3,80% F.

Analysenzahlen: Hauptgang: Einwaage 0,5000 g, SiO₂ 0,0007 g; CaO 0,2668 g; P₂O₅ · 24 MoO₃ (Einwaage 0,2 g) 1,3147 g; Mg₂P₂O₇ 0,0013 g; Fe₂O₃ + Al₂O₃ 0,0019 g.

Eisenbestimmung: Verbraucht 0,58 ccm n/10 KMnO₄; FeO Titer 0,007899 g/ccm bei 0,7525 g Einwaage.

Sr-Bestimmung: Einwaage 1,0000 g, SrO 0,0066 g.

F-Bestimmung: Einwaage 0,9764 g; Auswaage CaF₂ 0,0425 g.

Cl-Bestimmung: Einwaage 0,5946 g; Auswaage AgCl 0,0088 g.

Die Reaktion auf SO₃ ergab nur Spuren; Mangan war ebenfalls nur in Spuren vorhanden.

Analysenmethode: Die quantitative Analyse des Apatits von den Totenköpfen wurde nach der Methode von P. Jannasch¹⁴ folgend ausgeführt: 0,75 g bei 110° getrocknetes und unter dem Binokular als einschlußfrei erkanntes Material¹⁵ wurde in einer Porzellanschale in Salpetersäure gelöst, eingedampft, zweimal mit HCl zur Entfernung der Kieselsäure und des Fluors zur Trockene gebracht, das Filtrat mit 5—10 ccm Salpetersäure wieder in Nitrate übergeführt und nach vollständiger Entfernung der Chloride die Fällung der Phosphorsäure nach Woy vorgenommen.

¹⁴ P. Jannasch, Analysenmethoden der Phosphate in C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie III, 1, 299, 1918; ferner F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 372, 1923.

¹⁵ Die geringen Mengen CO₂ (0,57%) sind an Carbonatapatit gebunden. Für Verwitterung lag kein Grund vor.

Der weitere Gang war folgender:

a) Das Filtrat der Phosphorsäure wird entweder am Wasserbade eingedampft, mittels Salzsäure in Chloride übergeführt und die salzsaure Lösung (etwa 300 ccm) in einer Druckflasche eisgekühlt mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hierauf bei etwa 100° unter Druck 4—5 Stunden am Wasserbade erhitzt und vom Molybdänsulfid durch ein doppeltes Blaubandfilter abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockene gebracht, mit etwas Wasserstoff-superoxyd Fe^{++} zu Fe^{+++} oxydiert, mit der entsprechenden Menge Salmiak versetzt und zur Fällung der Sesquioxide CO_2 -freies Ammoniak zugegeben. Hier fallen auch eventuell vorhandene C e r- und Y t t e r e r d e n. Nach Wiederholung der Fällung mit Ammoniak wird im Filtrat das Calcium mittels frisch bereiteter Ammonoxalatlösung und im Filtrat hievon etwa vorhandene Magnesia mittels Natriumphosphat zur Ausfällung gebracht.

Die Trennung der s e l t e n e n E r d e n und ihre Bestimmung im Apatit erfolgt entweder nach den Methoden von R. J. M e y e r - O. H a u s e r¹⁶ oder nach R. B. M o o r e.¹⁷

Da auf nassem Wege weder Cer noch Yttrium gefunden wurde — manche Apatite enthalten bis 1,5% Ce und über 3% Y (Nasarsuk in Südgrönland) —, so versuchten wir auf quarzspektrographischem Wege den Nachweis der seltenen Erdoxyde zu erbringen. Die Prüfung übernahm in liebenswürdiger Weise Herr Professor W. Gerlach und Herr Doktor K. R u t h a r d t vom physikalischen Institut der Universität München, welchen Herren auch hier bestens gedankt sei. Es wurden drei Methoden angewendet: Schmelzflußfunken, Pulvermethode und salzsaure Lösung. Der Ce- und Y-Gehalt unseres Apatites wurde zu weniger als 0,1%, bezogen auf Ca, gefunden. Es sind sonach praktisch keine seltenen Erdmetalle im Apatit von den Totenköpfen vorhanden. Auffällig und sicher ließ sich aber ein erheblicher Gehalt an Sr quarzspektrographisch in unserem Mineral nachweisen. Auf Grund dieses Befundes wurde auch auf nassem Wege nach diesem Schwisterelement des Ca gesucht und die in der Analyse ausgewiesenen Zahlen gefunden.

Im Apatit hat man bisher wohl nicht nach Strontium gesucht. Weder C. H i n t z e¹⁸ noch C. D o e l t e r¹⁹ erwähnen es im Apatit und es sei hier deshalb ausdrücklich auf das Vorhandensein dieses Elementes, bis zu 0,66% SrO, aufmerksam gemacht. Auch B a r i u m ließ sich quarzspektroskopisch nachweisen.

Die Bestimmung des Strontiums erfolgte nach der Methode von R o s e - S t r o h m a y e r - F r e s e n i u s²⁰ durch Trennung der wasser-

¹⁶ R. J. Meyer-O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren, 263, 1912.

¹⁷ R. B. Moore: Die chemische Analyse der seltenen technischen Metalle, 22 und 30, 1927.

¹⁸ C. Hintze, Handbuch der Mineralogie I, 566 ff., 1924.

¹⁹ C. Doeller, Handbuch der Mineralchemie III, 1, 335, 1918.

²⁰ F. P. Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie, II, 69, 1923. Ferner W. No11, Z. f. anorg. Chem. 199, 193, 1931.

freien Nitrate mittels Alkohol-Äther. Die vor der Trennung nötige Abscheidung der Phosphorsäure, sowie der Sesquioxyde erfolgte nach dem Zusatz einer zur Bindung der Phosphorsäure genügenden Menge FeCl_3 nach der Acetatmethode.

b) Die Methode a) erfordert eine vollständige Ausfällung des Elementes Mo durch H_2S . Da seine quantitative Ausfällung oft mit Schwierigkeiten verbunden ist — sie gelingt auch bei Anwendung einer Druckapparatur fast nie quantitativ — kann die Apatitanalyse auch zweckmäßig so ausgeführt werden, daß man nach der Fällung der P_2O_5 mit Ammonmolybdat zunächst die Sesquioxyde und die seltenen Erden mit Schwefelammon zur Fällung bringt, wobei das Molybdän als Sulfosalz in Lösung verbleibt. Nach Filtration der Sesquioxyde wird das Mo in bekannter Weise mit Essigsäure entfernt, wonach man im Filtrat nach Verjagen des H_2S und reichlichem Ammoniakzusatz Ca und Mg ausfällt. Allenfalls während des Ganges der Analyse eintretende Ca-Verluste sind nicht zu befürchten, da man die Sesquioxyde abermals in Salzsäure löst und nach Oxydation mit einigen Tropfen H_2O_2 ein zweitesmal mit Ammoniak fällt. Das Filtrat wird mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Die Sesquioxyde werden nach dem Glühen und Wägen mit Soda-Borax aufgeschlossen und das Eisen durch Titration und eventuell vorhandenes Mangan kolorimetrisch bestimmt.

Die Ermittlung des Chlors im Apatit erfolgte in einer Sodaschmelze. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, zwecks Vermeidung von Chlorverlusten kalt in HNO_3 gelöst und mit AgNO_3 gefällt. Das Chlorsilber wird nochmals in Ammoniak gelöst und ein zweitesmal, durch Zusatz von HNO_3 , gefällt. So erhält man den Niederschlag frei von Silberkarbonat.

Die von P. Jannasch²¹ empfohlene Methode, den Apatit in silbernitratthaltiger Salpetersäure zu lösen, bewährt sich nicht in dem Falle, als der Apatit SiO_2 enthält.

Die Fluorbestimmung wurde nach der von A. A. Koch²² modifizierten Methode von S. Rose ausgeführt: Fällung und Entfernung der Phosphorsäure mit AgNO_3 in genau neutraler Lösung, Abscheidung des überschüssigen Silbers mit NaCl und Fällung des Fluors in der nun phosphorsäurefreien Lösung als CaF_2 , wobei man nach dem Glühen des Niederschlages das mitgefällte CaCO_3 mittels verdünnter Essigsäure entfernt.

Die wichtigste Fehlerquelle bei der Bestimmung ist die Löslichkeit des CaF_2 , wodurch die Werte, namentlich bei geringem Fluorgehalt, bis 1% zu niedrig werden können. Korrektur nach F. P. Treadwell²³ für 100 ccm Waschwasser 0,0016 g CaF_2 . Zur Kontrolle wird das geglühte CaF_2 durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. Die Fluorbestimmung ist nur dann genau, wenn aus dem Mineral die Ionen PO_4''' ,

²¹ P. Jannasch, loc. cit. 303.

²² A. A. Koch, Z. f. analyt. Chemie 43, 469, 1904 und F. P. Treadwell, Lehrbuch d. anal. Chem. II, 400, 1927.

²³ F. P. Treadwell, loc. cit.

AsO₄'', SbO₄, WO₄, MoO₄, TiO₃, ZrO₃ und WO₃ entfernt sind. (Fällung mit Silbernitrat.)

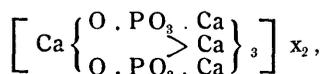
Bei der Berechnung ist zu beachten, daß man bei der vorstehenden Methode, um das, infolge der großen Volumina der Silberphosphat- und Silberchloridniederschläge kaum mögliche Auswaschen dieser Niederschläge zu vermeiden, die Fällungen beide Male in einem 250-ccm-Meßkolben durchführt und jedesmal nur 200 ccm des Filtrates weiterverarbeitet, so daß das schließlich gefundene CaF₂ ^{16/25} der ursprünglichen Einwaage entspricht, d. h. bei einer Einwaage von z. B. 1,0000 g reduziert sich diese auf 0,6400 g. Diese Zahl ist in folgender Formel berücksichtigt:

$$\% \text{ F} = 76,03 \cdot p/a; p = \text{Auswaage Ca F}_2; a = \text{Einwaage,}$$

$$\left(\frac{\text{Faktor Ca F}_2 : \text{F} \cdot 100}{0,64} = 76,03 \right)$$

Nach den neuen Untersuchungen von M. M e h m e l ²⁴ besteht der Elementarkörper des Apatites entweder aus 2 Molekülen CaF · Ca₄(PO₄)₃ oder 1 Molekül der Zusammensetzung Ca₂F₂Ca₈(PO₄)₆. Die letztere Formel läßt sich auch CaF₂ · 3[Ca₃(PO₄)₂] schreiben und sonach wäre die alte Auffassung des Apatits als ein D o p p e l s a l z bestätigt, was auch rein mineralogisch, namentlich hinsichtlich der Karbonat-Apatitsynthese sehr einleuchtend scheint.

Die natürlichen Apatite sind Mischkristalle der Fluor- und Chlorapatite. ²⁵ Weitere Komponenten sind die besonders von R. B r a u n s aus den pyrometamorphen Gesteinen (Sanidiniten) des Laacherseegebietes beschriebenen S u l f a t-, K a r b o n a t- und H y d r o x y l a p a t i t e. Diese sind den ersten völlig isomorph und gehören nach der Theorie von A. W e r n e r ²⁶ in die Gruppe der komplexen Molekülverbindungen vom Typus der „H e x o l s a l z e“, nämlich:



W. E i t e l ²⁷ insbesondere hat Karbonatapatite synthetisch herstellen können und damit die Bildungsbedingungen dieser eigenartigen Doppelsalze der Apatitreihe wesentlich geklärt.

Berechnet man nun die Mengen RO (CaO, SrO, MgO, FeO), welche zur Bindung der Phosphorsäure, des Cl und F, der CO₂ und eines Teiles des Wassers notwendig sind, so ergeben sich für unser Mineral folgende Teilkomponenten:

²⁴ M. M e h m e l, Z. f. Kryst. 75, 323, 1930.

²⁵ R. N a c k e n, Centrbl. f. Min. etc. A 545 ff., 1912 und R. B r a u n s Neues Jb. f. Min., Geol. u. Pal. XLI, B. B. A 60, 1917.

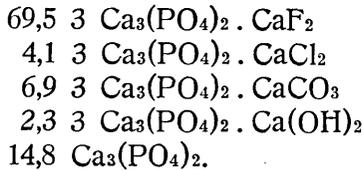
²⁶ A. W e r n e r, Z. f. anorg. und allg. Chemie 106, 260, 1919.

²⁷ W. E i t e l, Schriften der Königsberger gelehrt. Gesellschaft I, 4, 160, 1924.

19,22 P ₂ O ₅	57,66 RO für (Ca ₃ (PO ₄) ₂)
11,58 F	5,79 RO für CaF ₂
0,69 Cl	0,34 RO für CaCl ₂
0,86 CO ₂	0,86 RO für CaCO ₃
0,29 H ₂ O	0,29 RO für Ca(OH) ₂

d. s. 64,94 Mol% Basen, welchen 32,49 Mol% Säuremolekel gegenüberstehen.

Die Formel des Apatites von den Totenköpfen lautet demnach:



Es verbleiben somit 0,55 Gew% H₂O, welche vermutlich als „neutrales Molekül“ im Kristallgitter eingelagert sind.

Die Komponente 3 Ca₃(PO₄)₂ · CaO „Voelckerit“ wurde nicht substituiert, da genügend Anionen vorhanden waren, um alles CaO zu binden.²⁸

Die Sulfatapatitkomponente fehlt gänzlich.

6. Calzit.

Die Dichte wurde mittels Pyknometer zu 2,728 bei 4⁰ C bestimmt.

Analyse (anal. W. Freh)	Gew. „ „	Molquot. 10 ⁴	Mol. %	CaCO ₃	MgCO ₃	Reste
SiO ₂	1,06	177	0,89	—	—	0,89
Al ₂ O ₃	0,58	57	0,29	—	—	0,29
Fe ₂ O ₃	0,02	1	0,01	—	—	0,01
CaO	55,00	9800	49,20	49,20	—	—
MgO	0,13	18	0,09	—	0,09	—
MnO	0,02	1	0,01	—	0,01	—
Glühverlust	43,40	9864	49,51	49,20	0,10	0,21
	100,21	19918	100,00	98,40	0,20	1,40

Das unter dem Binokularmikroskop gereinigte und apatitfrei erkannte Material ließ mittels Benzidinazetat²⁹ noch vielfach die Reaktion auf Phosphorsäure erkennen. Es wurde nur gereinigtes Material zur Analyse gebracht, welches diese Reaktion nicht mehr zeigte.

Analysemethode: 0,5000 g wurden in HCl gelöst und darin auf die übliche Weise SiO₂, R₂O₃, CaO und MgO bestimmt. Der sehr geringe Eisengehalt wurde in einer zweiten Einwaage kolorimetrisch bestimmt. Die Kohlensäure wurde als Glühverlust ermittelt.

²⁸ Über eine allenfalls beigemischte Alkaliapatitkomponente siehe die Arbeit von H. Hausen, Acta Acad. aboensis Math. et Phys. 5, 3, 1929; ref. N. Jb. f. Min. 250, 1931.

²⁹ H. Leitmeier und F. Feigl, Tscherm. min.-petr. Mitt., 39, 224, 1928.

Über den Chemismus der Mineralien von den Totenköpfen im Stubachtal 199

Analysenzahlen: Einwaage 0,5000 g; SiO_2 0,0053 g; R_2O_3 0,0030 g; CaO 0,2750 g; $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,0018 g.

Eisenbestimmung: Einwaage 0,4260 g; Verbrauch 5,9 ccm Eisenlösung mit dem Titer 0,00001 g Fe/ccm.

Glühverlustbestimmung: Einwaage 0,1000 g, Glühverlust 0,0434 g.

Der Calcit von den Totenköpfen ist fast reines CaCO_3 .

Herrn cand. phil. W. Freh sind wir für seine wertvolle Mitarbeit dankbar.

Mineralogisches Institut der Universität Wien.