

Bruckmoser J.

Harmotom und Titanit

(siebente Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren)

von

Josef Bruckmoser.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1907.)

Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.
Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXVI. Abt. I. November 1907.

WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREL

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Harmotom und Titanit

(siebente Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren)

von

Josef Bruckmoser.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1907.)

Durch die von Tschermak begründete Methode ist es gelungen, aus einer beträchtlichen Reihe von Silikaten die diesen Salzen zu Grunde liegenden Kieselsäuren auf analytischem Wege darzustellen. Die gewonnenen Resultate sollen hier durch zwei weitere vermehrt werden. Bezüglich des Zeolithes erscheinen die Wege durch die Arbeit von Frau S. Hillebrand über die Zusammensetzung des Heulandits¹ gebahnt, während nach weiteren Ausführungen der Titanit mit der von Dr. A. Himmelbauer bearbeiteten Datolithsäure² gewisse Beziehungen aufweist. Die verwendete Methode ist von Herrn Hofrat G. v. Tschermak eingehend behandelt;³ sie soll hier nur skizziert wiedergegeben werden. Die Methode gründet sich auf folgende wesentliche Voraussetzungen: 1. Bei der Zersetzung eines Silikates mittels Salzsäure bildet sich die Kieselsäure, als deren Salz jenes Silikat zu betrachten ist; 2. es tritt während der Reinigung der erhaltenen Kieselsäure durch Entfernung der Chloride keine Änderung der Kieselsäure ein; 3. das mechanisch gebundene Wasser entweicht

¹ Diese Sitzungsber., Bd. CXV, Abt. I, p. 712 (1905).

² Diese Sitzungsber., Bd. CXV, Abt. I, p. 1177 (1906).

³ Zeitschr. für physikal. Chemie, Bd. LIII, p. 349 (1905), und diese Sitzungsber., Bd. CXIV, Abt. I, p. 217 (1906).

bei gleichbleibender Temperatur und konstantem Druck annähernd nach einer geraden Linie, indem täglich eine größere Menge Wasser verdunstet, während die Wasserabspaltung der (unbeständigen) Säuren in der gleichen Zeit bedeutend geringer ist. Trägt man die periodisch gewonnenen Gewichte als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen auf, dann gewahrt man einen Knickpunkt, der den Beginn der zweiten Phase angibt.

Wie die Erfahrung lehrte, treffen die unter 1 bis 3 angegebenen Voraussetzungen bei allen bisherigen Bestimmungen ein.

Harmotom.

Der verwendete Harmotom stammte teils aus Andreasberg, teils aus Strontian. Der Andreasberger zeigte die charakteristische Kreuzgestalt. Die Kristalle waren 5 bis 6 *mm* lang auf gemeinsamer Unterlage aufgewachsen. Bei der Auswahl des Materials mußte besondere Sorgfalt angewendet werden, weil die Individuen nicht selten einen Kern von Bleiglanz bargen. Die Strontianer Harmotome erreichten Haselnußgröße; die kleinen ahmten rhombische Symmetrie nach, waren nach der Querachse gestreckt¹ und mit der einen Seite derselben aufgewachsen. Häufig waren die vier in eine Ebene fallenden (010) Flächen des Vierlings außergewöhnlich klein entwickelt, so daß die Flächen (110) in eine Spitze auszugehen schienen.

Die Andreasberger und Strontianer Harmotome sind wie gewöhnlich nicht glashell, sondern weißlich, ohne irgendwie angegriffen zu sein.

Bei einem Färbeversuche mit Methylenblau nimmt das Harmotompulver kaum eine Spur von Färbung an.

Die Dichtebestimmung wurde bei 20° C. vorgenommen und es wurden je zwei Versuche gemacht:

Andreasberg	I.	2·4448	II.	2·4488
Strontian	I.	2·4344	II.	2·4385

Der Andreasberger erscheint etwas schwerer; vielleicht wurden Spuren von Bleiglanz, der öfter den Kern der Harmotomkristalle bildete, nicht wahrgenommen.

¹ Siehe Des Cloizeaux, Min. 1874, 2, XL.

Analyse.¹

	Andreasberg	Strontian
SiO ₂	45·78	46·97
Al ₂ O ₃ ²		16·74
Ba O.....	20·17	20·39
H ₂ O	<u>14·87</u>	<u>14·98</u>
		99·08

Theoretische Zusammensetzung für BaAl₂Si₅O₁₄·5H₂O.

SiO ₂	46·64
Al ₂ O ₃	15·78
Ba O	23·67
H ₂ O	<u>13·91</u>
	100·00

In den Zeolithen spielt das Wasser eine große Rolle. Es wird durch relative Verminderung der äußeren Dampfspannung ausgetrieben, kehrt aber bei Erhöhung derselben wieder mehr oder weniger vollständig zurück. Dieses Benehmen rechtfertigt einen besonderen Namen. Friedel hat die Bezeichnung Zeolithwasser gebraucht. Über die Natur desselben herrschen auseinandergehende Meinungen. Während Tammann das Zeolithwasser als einen Bestandteil einer festen Lösung betrachtet, Friedel das Wasser durch außerordentlich feine Kapillaren gebunden hält, haben Tschermak und Doelter³ der Ansicht Ausdruck verliehen, daß einem beträchtlichen Teile des Zeolithwassers chemische Bedeutung zukommt.

Um in die Natur des Zeolithwassers einzudringen, wurden drei Wege eingeschlagen: 1. Es wurde die Dampfspannung verringert, indem man das Pulver über Chlorcalcium und darauf über Schwefelsäure in einen luftdicht verschlossenen Raum (Exsikkator) brachte; 2. es wurde die Spannung des im Mineral enthaltenen H₂O durch Steigerung der Temperatur

¹ Es wurden keine vollständigen Analysen angestrebt; sie sollten nur für das verwendete Material charakterisierend sein.

² Die Bestimmung von Al₂O₃ ist mißlungen.

³ C. Doelter, Allgemeine chemische Mineralogie, Leipzig, 1890, p. 262.

relativ erhöht; 3. wurde versucht, den äußeren Dampfdruck zu vergrößern, indem man in einem luftdicht verschlossenen Gefäße verdunstendes Wasser auf das Zeolithpulver einwirken ließ.

In den ersten zwei Fällen sollte sich eine Gewichts-erniedrigung, im dritten Fall eine relativ bedeutsame Erhöhung zeigen.

Für die folgenden Versuche wurde Stontianer Harmotom verwendet und es wurden zwei parallele Versuchsreihen gemacht (I und II).

Über Chlorcalcium trat in einigen Tagen nach einem Gewichtsverluste von 0·75% (I) und 0·46% (II) Gewichts-konstanz ein. Darauf wurde das Verfahren über käuflicher Schwefelsäure fortgesetzt.

Probe I verlor

in den ersten	144 Stunden	1·18%
» »	weiteren 48	» 0·07
» »	» 312	» 0·08

Nach weiteren 642 Stunden zeigte sich wieder

eine Zunahme von 0·03%

so daß in 1152 Stunden über H_2SO_4	1·30%
dazu » $CaCl_2$	0·75
im ganzen also	<u>2·05%</u>

Wasser verloren ging.

Probe II verlor

in den ersten	24 Stunden	0·81%
» »	folgenden 24	» 0·30
» »	» 24	» 0·24
» »	» 24	» 0·18
» »	» 24	» 0·14

In den weiteren 24 Stunden-Perioden schwankte die Ab-nahme zwischen 0·07% und 0·03%. Bei einem Verlust von 0·01% wurden die Wägungen abgebrochen.

In 264 Stunden gingen über Schwefelsäure	1·97%
dazu » Chlorcalcium	0·46
im ganzen also	<u>2·43%</u>

Wasser verloren.

Es verfolgten bereits einige Autoren die Gewichtsverluste, welche eine Temperaturerhöhung nach sich zieht; sie untersuchten meist in Intervallen von ungefähr 50°. Untersuchungen dieser Art liegen vor von Damour, Hersch und Rammelsberg. Die bisherigen Resultate weisen jedoch starke Verschiedenheiten auf. Daher erscheint ein neuer Versuch am Platze. Dabei sollte das Ziel ins Auge gefaßt werden, die Temperaturintervalle möglichst klein zu wählen, um ein vollständigeres Bild der Vorgänge zu gewinnen.

Es wurde bei niederen Temperaturen von 10 zu 10°, bei höheren von 20 zu 20° gewogen. Meine Beobachtungen konnten jedoch nur bis 230° ausgeführt werden. Eine graphische Darstellung dürfte die bisher gewonnenen Resultate besser wiedergeben als die Zusammenstellung von Tabellen.

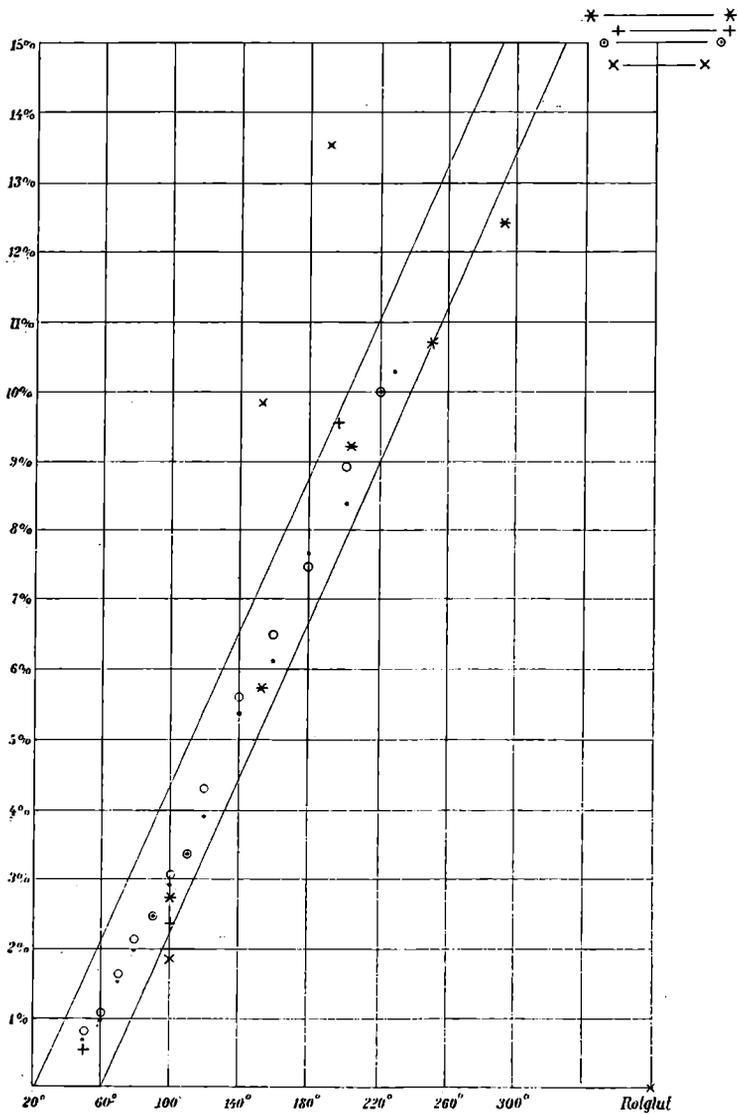
Vom Autor wurden zwei Versuchsreihen gemacht und in Fig. 1 mit Ring und Punkt •• angedeutet. Die mit einem stehenden Kreuz + markierten Beobachtungen rühren von Rammelsberg, mit einem liegenden × von Damour, mit einem Sternchen * von Hersch her. An der Abszisse sind die Temperaturen, an der Ordinate sind die Gewichtsverluste, bezogen auf die lufttrockene Substanz, in Prozenten aufgetragen. Die Abszisse für die Temperatur der Rotglut wurde aus Zweckmäßigkeit kürzer gewählt als es dem wirklichen Verhältnis entspricht.

Wie aus der Figur zu ersehen, fallen die Daten Damour's¹ ganz aus der Reihe, während jene von Rammelsberg² und Hersch³ innerhalb gewisser Schranken eine gute Übereinstimmung zeigen. Am meisten nähern sich die Beobachtungen von Hersch denen des Autors.

¹ Compt. rend., 1857, 44, p. 976; Ann. mines, 1858, 53, p. 443.

² Zeitschr. für Krist., III. Bd., p. 65.

³ Inaug. Diss. Zürich, 1887, p. 19.



- + Rammelsberg.
- x Damour.
- * Hersch.
- o Autor.

Von dem bis 230° ausgetriebenen Wasser kehrte alles wieder bis zum Ausgangsgewichte zurück, sobald man die Laboratoriumsatmosphäre einige Tage einwirken ließ.

Wenn auch Damour die Temperaturen nicht richtig angegeben haben dürfte, bemerkenswert bleibt doch, daß ihm bei einem Gesamtgehalte von 14.70% Wasser nach dem Austreiben 13.50% wiederkehrten. Weiters läßt sich aus den angeführten Beobachtungen schließen, daß die Entwässerungskurve gegen Ende von der Geraden abbiegt und sich der Parallelen zur Abszissenachse nähert, d. h. der Wasserverlust geht nicht mehr linear mit der Temperaturerhöhung, sondern verlangsamt sich relativ rasch, da bei linearem Ansteigen schon um 300° sämtliches Wasser ausgetrieben sein müßte, während Hersch bei ungefähr dieser Temperatur noch um 2.87% davon entfernt ist. Aus diesen Tatsachen kann man schließen, daß entweder das gesamte Wasser des Harmotoms von derselben Natur ist oder daß die verschiedenen Arten von Wasser ganz allmählich ineinander übergehen. Zwischen die schon bei anderen Mineralen bekannten Arten eines Adsorptionswassers, eines Kristallwassers und eines Konstitutionswassers mit festerer Bindung schiebt sich ein Konstitutionswasser mit lockerer Bindung ein, d. h. solche Hydroxylgruppen, welche leicht geneigt sind, Wasser abzuspalten und dieses Wasser verwischt nach der von Frau S. Hillebrand ausgesprochenen Ansicht¹ die Grenze zwischen den übrigen Wasserarten. Macht man sich ein solches Bild des ursprünglichen Werdens, dann sind auch die molekularen Kapillaren Friedel's der Vorstellung nähergerückt. Das Gerüste wird durch den Austritt des Wassers nicht zerstört, wohl aber die gegenseitige Bindung beeinflußt.

Um ein Urteil zu gewinnen, ob sich ein für Harmotom, beziehungsweise überhaupt für Zeolithe charakteristisches Verhalten herausstellt, sobald man den äußeren Dampfdruck zu erhöhen trachtet, wurde nebst Harmotom- auch Desmin- und Quarzpulver untersucht. Den zu vergleichenden Zahlen kann keine quantitative Bedeutung zukommen, weil 1. die Korngröße

¹ A. a. O.

der Proben verschieden war und 2. die Dampfspannung im verwendeten Gefäße nicht gemessen wurde.

Die Gewichtszunahme des Harmotoms betrug, und zwar bei Zimmertemperatur

in den ersten 12 Stunden 0·33%
 in den weiteren 12 Stunden-Perioden höchstens 0·03
 in 19 Tagen (im ganzen) 0·64

in weiteren 15 Tagen trat eine Abnahme von 0·02% ein.

Desmin nahm in den

ersten 12 Stunden um 0·44%
 in den nächsten 12 » » 0·13
 » » weiteren 12 » -Perioden um 0·06 bis 0·02% zu.

Nach etwa 7 Tagen war ein Schwanken um den Nullpunkt der Gewichtszunahme bemerkbar; hier wurden die periodischen Wägungen abgebrochen. Die Gesamtzunahme bis zu diesem Punkte betrug 0·82%; in weiteren 20 Tagen trat noch eine Zunahme von 0·11% ein, d. i. im ganzen 0·93%.

Quarzpulver nahm in den

ersten 12 Stunden um 0·37%
 in den folgenden 12 Stunden-Perioden um 0·09 bis 0·01% zu.

Nach 7 Tagen zeigte das Quarzpulver eine Gesamtzunahme von 0·83%, dazu in weiteren 20 Tagen 0·26%, im ganzen 1·09%. Wenn auch ein quantitativer Vergleich nicht am Platze ist, dennoch erscheint es auffällig, daß am Quarzpulver die Zunahme am größten ist.

Die Gewichtszunahme bei den angeführten Versuchen ist also keineswegs ein Charakteristikon der Zeolithe, sondern kommt, wie Ähnliches allgemein bekannt, allen pulverigen Substanzen zu.

Wir haben Adsorptionswasser vor uns. Die Grenze zwischen diesem und den übrigen Arten des Zeolithwassers zu finden, ist mir nicht gelungen; gleichwohl muß eine solche

bestehen, weil die bekannten optischen Veränderungen nur durch den Umsatz eines Wassers, welches dem Molekulargefüge angehört, verursacht werden können.

Nunmehr soll zur Darstellung der dem Harmotom zu Grunde liegenden Säure geschritten werden.

Nach der Zersetzung mit Salzsäure zeigten die größeren Körner unter dem Mikroskop deutlich die ursprüngliche Form; sie bildeten Pseudomorphosen von Kieselsäure nach Harmotomsplittern.

Nachdem die Kieselsäure durch Waschen vollständig chlorfrei erhalten wurde, kam sie mit einem Überschusse von Wasser in einen Raum mit ziemlich gleichmäßiger Temperatur und Feuchtigkeit.

Beim Trocknen ergab die Säure bei täglich einmaliger Wägung die Zahlen:

2729	2107	1541	1130	⋮	1127	1126
622	566	411	3		1	

Hier ist $g_2 = 1130$; $a = 411$; $b = 3$; $c = 1$.

Nach der von Tschermak aufgestellten Formel für gleiche Wägezeiten

$$G_w = g_2 - a \frac{b-c}{a-c}$$

ist

$$G_w = 1130 - 2 = 1128.$$

Da der Glühverlust beim Gewichte 1126 den Betrag von 222·8 ergab, so wurde der Wassergehalt der Säure beim Knickpunkt erhalten:

$$W = \frac{222 \cdot 8 + 1128 - 1126}{1128} = 19 \cdot 93\%.$$

Zwei fernere Beobachtungen ergaben 20·19% und 20·30%.

Diese Prozente entsprechen einem Verhältnisse von $\text{Si}_5\text{O}_{14}\text{H}_8$, welches 19·61% Wasser fordert.

Methylenblau erteilt der getrockneten Säure eine hellblaue Färbung. Die feuchte Säure wurde mit Natronlauge

behandelt, derart, daß erstere im Überschusse vorhanden war. Dabei ergab nach dreitägiger Einwirkung der Lauge eine angestellte Analyse 1146 *mg* SiO₂ gegen 743 *mg* NaCl, was einem Verhältnisse von Si₁₈₉ : Na₁₂₇ oder angenähert Si₃Na₂ entspricht.

Vergleicht man die aus dem Harmotom erhaltene Säure Si₅O₁₄H₈ mit der empirischen Formel

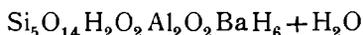


dann könnte man diese für möglich halten; dabei würde Al₂ und Ba 8 Atomen Wasserstoff äquivalent und Al₂Ba ohne gegenseitige Bindung erscheinen.

Da hierbei das eigenartige Verhalten des Zeolithwassers keine Deutung fände, kann man, dem Beispiel der Frau S. Hillebrand folgend, die zweiwertige Gruppe



annehmen, dann würde der Harmotom



zu schreiben sein. Hier wäre eine Molekel H₂O als Kristallwasser zu betrachten; drei Molekel sind an Silicium und ein Molekel ist an Aluminium, und zwar in Hydroxylform geknüpft. Die an Silicium gebundenen Hydroxylgruppen neigen nach Analogie der unbeständigen Säuren leicht zur Abspaltung und verwischen, wie bereits erwähnt, das sonst charakteristische Verhalten des Kristallwassers.

Das Wasser nimmt beim Aufbau des Kristallgerüsts eine untergeordnete Stelle ein, weshalb dieses beim Wasseraustritt noch erhalten bleibt und für den Wiedereintritt von Wasser, beziehungsweise von anderen Stoffen molekulare Zwischenräume frei läßt. Dadurch findet die immerhin verhältnismäßig große Übereinstimmung im Wassergehalte des Harmotoms eine angemessene Erklärung.

¹ A. a. O.

Titanit.

Das Untersuchungsmaterial, bestehend aus Bruchstücken größerer Kristalle, stammte aus Pfunders (Tirol). Die tafelig ausgebildeten Zwillinge waren hie und da mit Chloritblättchen bestreut und zeigten eine grüngelbe, mit braunen Flammen durchzogene Farbe. Mit Flußsäure geätzt, erscheinen auf (001) Grübchen mit der Form eines Querschnittes durch eine bikonvexe Linse, welche nach einer Seite stärker gewölbt ist; die Ätzgrübchen sind monosymmetrisch. Mit Salzsäure behandelt, erscheinen auf (001) kleine Ätzhügelchen.

Das Pulver hat einen Stich ins Gelbe, es reagiert schwach alkalisch, nimmt durch Methylenblau eine deutliche Farbe an und wird beim Glühen braun, worauf es sich mit Methylenblau nicht mehr färben läßt.

Die Dichtebestimmung ergab bei 20° C. 3·5201.

Die unter I angeführte Analyse stammt vom Autor und wurde mit der unter II gegebenen Analyse von Busz verglichen.

	I. ¹	II. ²
SiO ₂	31·29	30·87
TiO ₂	42·22	42·43
CaO	27·45	27·51
	<u>100·96</u>	<u>100·81</u>

Zur Darstellung der entsprechenden Säuren wurden vollkommen reine Splitter, die aus den Kristallen erhalten wurden, verwendet.

Um die Zersetzung zu beschleunigen, versuchte ich anfänglich das Titanitpulver zu schlämmen; doch zeigte das Schlämwwasser, mit Ammoniak versetzt, einen flockigen Niederschlag, der sich, wenn frisch gefällt, in Chlorammon leicht löst. Daraus ergibt sich, daß der Titanit der Zersetzung durch Wasser nicht widersteht.

¹ Es wurde hier keine vollständige Analyse angestrebt, sondern nur das Material charakterisiert.

² N. Jahrb. f. Min., Beilagebd. V, p. 334. (Eisbruckalpe.)

Bei der Zersetzung mit Salzsäure erhält die Lösung eine gelbe Farbe; diese ist besonders tief, wenn man erhöhte Temperatur anwendet; auch die Konzentration der zersetzenden Säure ist von Bedeutung. Drei Proben, die sich nur durch die Konzentration der Salzsäure unterschieden, zeigten auffallend verschiedene Farbtöne.

Zur Darstellung der dem Titanit zu Grunde liegenden Säure wurden zwei Versuche gemacht.

I. Gegen 2 g Titanitpulver wurden mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zersetzt, täglich mit dem Glasstabe mindestens einmal umgerührt, etwa einen Monat hindurch. Nachdem die Masse zersetzt erschien (der Glasstab hatte beim Umrühren vollständig zu knirschen aufgehört und die Körnchen zeigten unter dem Polarisationsmikroskop keine Interferenzfarben mehr), wurde die klare, aber gelbliche Lösung abgegossen. Die zurückbleibende Säure wurde wie gewöhnlich mit Wasser ausgewaschen. Hierauf schritt ich daran, durch täglich zweimalige Wägung die Kurve der Gewichtsabnahme festzustellen.

<i>M</i>	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>M</i>
4654	4012	3181	2617	1918	1322	879	869	868
	642	831	564	699	596	443	10	1

Hier ist

$$g_2 = 1322; a = 596; b = 443; c = 10; \gamma = 1.5.$$

Die Wägungen wurden in Perioden von 14.5 und 24—14.5 Stunden ausgeführt; der Knickpunkt fiel in die Nachtzeit.

Nach der von Tschermak angegebenen Formel

$$G_w = g_2 - a \frac{b - \gamma c}{a - c}$$

ist das Gewicht am Knickpunkte

$$G_w = 887.$$

Der Glühverlust bei 868 *mg* betrug 87, daher der Wassergehalt am Knickpunkte

$$W = \frac{87 + 887 - 868}{887} = 11.95\%$$

Die geglühte Substanz wurde mit saurem schwefelsaurem Kali behandelt, wobei 59.55% SiO_2 gewonnen wurden. Demnach enthält der geglühte Rückstand:

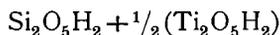
$$\begin{array}{cc} \text{SiO}_2 & \text{TiO}_2 \\ 59.55\% & \text{gegen } 40.45\% \end{array}$$

Da nun in dem ursprünglichen Titanit nach meiner Analyse SiO_2 und TiO_2 in dem Verhältnisse

$$59.55 \text{ gegen } 80.35$$

gefunden wurden, so ergibt sich, daß von den ursprünglich 80 Teilen TiO_2 nur mehr die Hälfte vorhanden ist. Die andere Hälfte ging bei der Zersetzung mit Salzsäure in Lösung und wurde abgossen. Während also im ursprünglichen Mineral das Verhältnis $\text{Si}_2 : \text{Ti}_2$ herrscht, bietet der Rückstand das Verhältnis $\text{Si}_2 : \text{Ti}$.

Der gefundene Wassergehalt führt nun darauf, daß die entsprechenden Säuren die Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ und $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{H}_2$ haben, wonach die Zusammensetzung des erhaltenen Säuregemisches durch



ausgedrückt wird. In der Tat führt die Rechnung nach dieser Formel auf 11.86% Wasser, während der Wassergehalt zu 11.95% bestimmt wurde.

II. Eine weitere Probe wurde bei erhöhter Temperatur zersetzt. Dazu wurden etwa 2.5 *g* verwendet und etwa drei Wochen in einem elektrischen Ofen bei 60° C. der Einwirkung von verdünnter Salzsäure überlassen. So oft sich aber eine tiefe gelbe Farbe zeigte, wurde die klare Flüssigkeit abgossen, filtriert und eingeengt. Nachdem sich schließlich die zersetzende Salzsäure nicht mehr gelb färbte, das Pulver unter

dem Mikroskop keine unzersetzten Splitter mehr zeigte, wurde der Titanit als zersetzt erachtet und wie gewöhnlich mit Wasser gewaschen.

Die Wägungen wurden diesmal, sobald die Gewichtskurve sich dem Knickpunkte näherte, in gleichen Perioden von drei Stunden vorgenommen und ergaben folgendes Resultat:

1279	1118	991	858	752	697	689
161	127	133	106	55	8	

Die Konstruktion führt auf den Knickpunkt im Intervall 752 | 697.

$$g_2 = 752; a = 106; b = 55; c = 8$$

$$G_w = g_2 - a \frac{b-c}{a-c}$$

$$G_w = 752 - 50 \cdot 8 = 701 \cdot 2.$$

Der Glühverlust bei 689 betrug 83·2, somit der Wassergehalt beim Knickpunkte

$$W = \frac{83 \cdot 18 + 701 \cdot 2 - 689}{701 \cdot 2} = 13 \cdot 60\%.$$

Der geglühte Rest wurde auch hier auf SiO_2 untersucht. Nunmehr zeigte sich aber, daß fast das sämtliche Titan in Lösung gegangen war, denn es ergaben sich

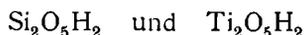
$$\begin{array}{cc} \text{SiO}_2 & \text{TiO}_2 \\ 98 \cdot 00\% & \text{und } 2 \cdot 00\%. \end{array}$$

Die Aufschließung erfolgte auch diesmal durch saures schwefelsaures Kali.

Der Wassergehalt der Säure $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ berechnet sich zu 12·98%, gefunden wurden 13·60%.

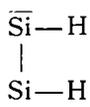
Der erste Versuch, in welchem Titanit bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wurde, lieferte ein Säuregemisch mit viel Titan, der zweite Versuch, der eine Zersetzung bei erhöhter Temperatur betraf, ergab hingegen eine fast reine Kieselsäure.

Die Wasserbestimmungen führen darauf, daß bei der Zersetzung die Säuren



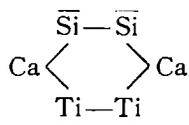
entstehen; letztere ist in salzsäurehaltigem Wasser ziemlich leicht löslich und dadurch erklärt sich die wechselnde Zusammensetzung des erhaltenen Säuregemisches.

Daraus geht hervor, daß dem Titanit die genannten Säuren zu Grunde liegen, von welchen erstere an die Datolithsäure Dr. Himmelbauer's



erinnert; letztere ist ähnlich gebaut, aber physikalisch verschieden.

Es ist für die Konstitution des Titanits die Form



anzunehmen, ein Bild, welches zugleich die Monosymmetrie des Titanits zum Ausdrucke bringt.

Es ist mir Herzenspflicht, Herrn Hofrat G. v. Tschermak an dieser Stelle den wärmsten Dank für das Wohlwollen auszudrücken, mit welchem er mir obige Arbeit anvertraute und deren Ausführung durch Überlassung von Material und Requiriten ermöglichte. Auch Herrn Direktor Berwerth sei höflichst Dank gesagt für freundliche Überlassung von Andreasberger Harmotom. Ebenso fühle ich mich Herrn Prof. F. Exner und Herrn Dr. Haschek zu Dank verpflichtet, von welchen mir in zuvorkommendster Weise ein Quecksilber-Thermoregulator zur Verfügung gestellt wurde.