

*Ueber die genaue quantitative Bestimmung des
Eisenoxyduls in Silicaten, namentlich in den
Glimmern; von Th. Scheerer.*

Die zu dieser Bestimmung vielfach angewendete Methode, bei welcher man das Eisenoxydul mittelst übermangansaurer Kali's titirt, ist von A. Mitscherlich¹⁾ in Betreff der Art modificirt worden, auf welche der Eisenoxydulgehalt des Minerals in Lösung gebracht wird. Während man die durch erhitzte Salzsäure nicht hinreichend zersetzbaren Mineralien mit Borax zusammenschmelzen und diese nun aufschließbare Masse unter gewissen Vorsichtsmaassregeln in Salzsäure zu lösen pflegt, bewirkt A. Mitscherlich die Aufschließung direkt durch — bis zu einem gewissen Grad verdünnte — Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 220° — 240° C. Auf diese Weise hat derselbe verschiedene Turmaline, Glimmer, Hornblenden und Staurolithe aufgeschlossen, ihren so in Lösung gebrachten Eisenoxydulgehalt durch Titiren mit übermangansauerm Kali bestimmt und die erhaltenen Resultate zusammengestellt mit denen, welche andere Chemiker früher bei Mineralien derselben Art und Fundstätte erhalten haben. Hierbei ergab sich hinsichtlich der:

Turmaline. Während Rammelsberg bei 6 Turmalinen verschiedener Fundorte Eisenoxydulgehalte von
0,25 — 1,51 — 6,19 — 9,62 — 3,84 — 2,00 Proc.
erhielt, bestimmte A. Mitscherlich diese Gehalte zu respective

4,46 — 5,66 — 16,30 — 17,29 — 7,65 — 6,74 Proc.

Glimmer; und zwar Kali-Glimmer von Brodbo, Lithionglimmer von Altenberg und von Zinnwald, Magnesiaglimmer von Miask und vom Vesuv. Für diese wurden v

1) Beiträge zur analytischen Chemie, S. 45. Auch in diesen Anna über die Zusammensetzung des Turmalins, des Glimmers, der Hornblende und des Stauroliths.

H. Rose, Turner, Rammelsberg, H. Rose und Chodnew angegeben die Eisenoxydulgehalte:

(0,00) — (0,00) — 6,80 — (0,00) — (0,00)

von A. Mitscherlich dagegen:

5,24 — 7,76 — 10,10 — 15,39 — 7,03.

Hornblenden. H. von Wolfsberg in Böhmen, Arfvedsonit, H. von Arendal, vom Vesuv und vom Westerwald, alle nach Rammelsberg:

[7,18] — [7,80] — 14,48 — 11,03 — [9,12]

nach A. Mitscherlich:

[2,59] — [5,93] — 14,65 — 19,30 — [6,45]

Staurolithe, von drei verschiedenen Fundorten, nach Rammelsberg:

11,50 — 10,92 — 10,45

von denselben Fundorten, nach Mitscherlich:

13,58 — 13,73 — 14,41.

Diese Daten zeigen, daß die A. Mitscherlich'sche *modificirte Methode* fast in allen Fällen [mit Ausnahme der Hornblenden] bedeutend *höhere* Eisenoxydulgehalte ergab, als die genannten anderen Chemiker erhielten oder annahmen. Doch bloß die Rammelsberg'schen Analysen — bei denen allen, soweit mir bekannt, die Eisenoxydulgehalte durch übermangansaures Kali bestimmt wurden — dürften sich zu einem Vergleiche eignen. Bei den übrigen beruhen die Angaben — daß kein Eisenoxydul vorhanden sey — wohl nur auf Conjecturen.

Es scheint mir nun als ob einige Forscher aus diesem Sachverhalt gefolgert hätten, die Ursache der geringeren Eisenoxydulangaben Rammelsbergs läge ausschließlich in der von ihm angewendeten *Methode*. A. Mitscherlich spricht dieß wenigstens indirekt aus, indem er sich hinsichtlich des Turmalins äußert: »Die Methode dieß Mineral durch Schwefelsäure und Wasser zu zerlegen, ließe eine sichere Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens zu«¹⁾. Kaum kann es jedoch einer näheren Betrachtung entgehen, daß der Grund der Nichtübereinstimmung im vorliegenden

1) *Loc. cit.* p. 45.

Falle keineswegs in einer einzigen Ursache gesucht werden darf, sondern das hierbei folgende Umstände mit größerem oder geringerem Wirkungsgrade concurriren. 1) Schwankungen der relativen Gewichtsmengen des Eisenoxyduls und der damit isomorphen Basen in den von beiden Chemikern untersuchten Mineralien. 2) Verschiedener Zustand der Frische an den betreffenden Exemplaren. 3) Verschiedener Genauigkeitsgrad der beiden Methoden. 4) Die mehr oder minder rationelle und sorgfältige Art, auf welche die Methoden ausgeführt und gehandhabt wurden. In Betreff des ersten Umstandes dürften erfahrene Mineralanalytiker mit mir überzeugt seyn, das die *gleiche Fundstätte* — die überdiess ein sehr relativer, oft bis zum Umfange von mehr als einer Quadratmeile dehnbarer Begriff ist — nichts weniger als eine Bürgschaft für die *gleiche Mischung* hinsichtlich der *isomorphen* Bestandtheile eines Minerals bietet. Es wird diess durch sehr zahlreiche Beispiele erwiesen, zu denen unter anderen die äußerst verschiedene Zusammensetzung des *Astrophyllit*¹⁾ aus der Breviger Gegend gehört, wie dieselbe durch Pisani's, meine und Anderer Analysen gefunden wurde. Aber auch die Thatsache das Rammelsberg bei den Hornblenden von Wolfsberg und vom Westerwald sowie beim Arfvedsonit (siehe oben) ausnahmsweise *mehr* Eisenoxydul fand als A. Mitscherlich, scheint auf einem solchen Umstande zu beruben und läßt daher vermuthen, das derselbe auch bei den anderen Analysen eine — nur weniger in die Augen fallende — Rolle spielt. Die übrigen drei Umstände, welche auf die gefundenen Eisenoxydulmengen influiren, bedürfen keiner weiteren Bemerkung.

Da die genaue Ermittlung der Eisenoxydulgehalte gewisser Silicate von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis ihrer chemischen Constitution ist, so erschien es mir in hohem Grade wünschenswerth, Gewißheit darüber zu erlangen: *ob die bisher gebräuchliche Aufschließungs-Methode* — deren ich mich namentlich bei zahlreichen *Glim-*

1) Diese Annalen, Bd. 122, S. 107.

mer-Analysen bediente — weniger vollkommne Resultate in Betreff der Eisenoxydul-Bestimmung zulasse als die von A. Mitscherlich in Anwendung gebrachte Aufschliessung mittelst Schwefelsäure?

Die Entscheidung über diese Frage hätte — wie wir unbeachtet der eben erwähnten Umstände, einstweilen annehmen wollen — auf direktestem Wege dadurch herbeigeführt werden können, dafs ich wo möglich an ganz denselben Mineralien Eisenoxydul-Bestimmungen nach meiner Methode vornahm, welche zuvor A. Mitscherlich zu solchen Bestimmungen nach seiner Methode gedient hatten. Obgleich mir nun G. Rose — dem sowohl Rammelsberg als A. Mitscherlich das Material zu den gedachten Analysen und Bestimmungen verdankten — Exemplare von einigen der betreffenden *Mineralien gleicher Fundstätte* gütigst zukommen liefs, so erkannte ich bald, wie Umstände der oben erwähnten Art sich daran geltend machten und jeden genauen Vergleich verhinderten. Dennoch will ich die Ergebnisse meiner Versuche hier kurz mittheilen. Sind dieselben auch für unseren Zweck unbrauchbar, so knüpft sich doch einiges Interesse daran.

In der Hornblende von Wolfsberg die mir in gröfserer Quantität und in ziemlich frischen Krystallen ¹⁾ zu Gebote stand, fand ich bei drei Versuchen: 3,31 — 3,36 — 3,86 Proc. Eisenoxydul. Rammelsberg hatte früher darin 7,18, A. Mitscherlich aber nur 2,59 Proc. gefunden.

Beim Staurolith vom St. Gotthard bestimmte ich den Eisenoxydulgehalt zu 10,54 Proc., während Rammelsberg 11,50 und A. Mitscherlich 13,58 Proc. erhalten hatten. Die von mir untersuchten Krystalle gaben ein gelbes Pulver. Den Staurolith von Airolo auf seinen Eisenoxydulgehalt zu prüfen, erschien mir nicht gerathen. Die in einem und demselben Stück eingewachsenen, schwer von Glimmermasse zu befreienden Krystalle desselben lieferten theils ein graues, theils ein gelbliches Pulver.

1) Auf den Spaltungsflächen vollkommen spiegelnd, aber in Rissen und Höhlungen eine ockerige Masse von brauner Farbe enthaltend.

Vom Magnesiaglimmer von Miask besafs ich eine zwar grofse aber dünne Spaltungstafel, deren Masse nicht für zwei Versuche ausreichend war. Bei dem einzigen damit anstellbaren Versuche, der überdiets durch eine Unvorsichtigkeit unzuverlässig ausfiel, wurden 12,22 Proc. Eisenoxydul gefunden, abweichend von A. Mitscherlich's Bestimmung, die 15,39 Proc. ergab.

Man ersieht wenigstens aus diesen Thatsachen zu Genüge, dafs auf dem eingeschlagenen Wege eine, selbst nur einigermafsen zuverlässige Entscheidung über unsere Frage unmöglich erreicht werden konnte. Diefs veranlafste mich die Entscheidung auf eine andere Art herbeizuführen, bei welcher alle unbekanntes Gröfsen zufälliger Mitwirkung eliminirt waren.

Von einem grofsen, mehrere Loth wiegenden Krystall schwarzen Glimmers aus der Breviger Gegend wurden 23 Grammes so weit zerkleinert und zerrieben, dafs das Pulver eine vollkommene Mengung zuliefs und einen mehr als hinlänglichen Vorrath zu einer Reihe von Versuchen bildete. Ich hatte diesen Glimmer nicht blofs wegen des in meinem Besitze befindlichen, grofsen Krystalls gewählt, sondern zugleich wegen seiner vollkommenen und leichten Aufschliefsbarkeit sowohl durch Salzsäure als durch mäfsig verdünnte Schwefelsäure, endlich aber auch wegen seines ungewöhnlich hohen Eisenoxydulgehaltes. Somit gab derselbe ein zur Prüfung der verschiedenen Methoden vortrefflich geeignetes Material ab. Diese Prüfung geschah in ausgedehntester Weise, indem der Glimmer hierbei auf folgende verschiedenen Arten aufgeschlossen und sein Eisenoxydulgehalt in Lösung gebracht wurde: 1) durch *Salzsäure*, 2) durch verdünnte *Schwefelsäure*, 3) durch Zusammenschmelzen mit *Borax* in einer Kohlensäureatmosphäre und Auflösen der geschmolzenen Masse in *Salzsäure*, 4) durch solches Zusammenschmelzen, aber Auflösen der geschmolzenen Masse in verdünnter *Schwefelsäure*, und endlich 5) durch *Salzsäure*, bei absichtlicher *Vernachlässigung einiger Vorsichtsmaafsregeln*, namentlich des vollkommenen

schen Erzgebirges und verwandte Gesteine¹⁾ und über den Astrophyllit²⁾ enthalten. Aus beiden geht hervor, daß ich bei Wiederholungen meiner Eisenoxydul-Bestimmungen in den Glimmern — die theils mittelst Salzsäure, theils mittelst Borax und Salzsäure angestellt wurden — so gut wie gleiche Eisenoxydulmengen erhielt. Daß aber das Aufschließen mittelst Salzsäure — wenn es unter ganz denselben Umständen wie die Titre-Bestimmung des übermangansäuren Kalis mittelst Salzsäure geschah — beim darauf folgenden Titriren des Eisenoxyduls ein Resultat geben muß, dessen Genauigkeit nur von den unvermeidlichen, kleinen Fehlern jeder chemischen Manipulation getrübt wird, ist *a priori* klar.

Was die Ursachen der bedeutenden Differenzen zwischen den Eisenoxydul-Angaben Rammelsberg's und A. Mitscherlich's betrifft, läßt sich hier natürlich nicht mit Sicherheit beurtheilen. Die von Letzterem gefundenen Eisenoxydulgehalte, wie es derselbe gethan hat, in die Analysen des Ersteren einzuführen, kann als kein exactes Verfahren gelten. Ohne neue Analysen, verbunden mit besonderen, genauen Bestimmungen der Eisenoxydulgehalte, lassen sich keine sicheren Schlüsse auf die wahre chemische Constitution der betreffenden Mineralien ziehen.

Nach dieser Erledigung unseres Hauptgegenstandes, füge ich mit specieller Hinsicht auf die *Glimmer* noch Folgendes hinzu. Die genaue Kenntniß der chemischen Zusammensetzung der Glimmer halte ich für besonders wichtig; namentlich derjenigen, bei welchen kein Fluorgehalt weder die Analyse noch die Beurtheilung der chemischen Constitution beeinträchtigt. Ich thue dieß, weil solche fluorfreien Glimmer mehr oder weniger Wasser (3,48 — 5,79 Proc.) enthalten und weil sich dieselben vorzugsweise dazu eignen, *uns Aufklärung über die eigenthümliche chemische Rolle zu geben, welche dieses Wasser sowohl bei den Glimmern als bei ähnlichen Silicaten spielt.* Um dieß zu erreichen, müs-

1) Zeitschrift d. deutschen geol. Ges. Bd. 14, S. 23.

2) *Loc. cit.*

sen wir zuvörderst Sicherheit darüber erlangen, dafs 1) solche Glimmer sich in keinem verwitterten oder derartig veränderten Zustande befinden, und demnächst, dafs 2) ihre procentale Zusammensetzung, in Betreff *aller* Bestandtheile, vollkommen zuverlässig ermittelt wurde.

Das erste dieser Erfordernisse anlangend, bietet kaum irgend ein anderes wasserhaltiges Silicat mehr Garantien für einen ursprünglichen, unveränderten Zustand als der Glimmer. Bekanntlich ist derselbe im hohen Grade durch die Kraft ausgezeichnet, durch welche er gewöhnlichen, zersetzenden Einflüssen widersteht. Nennt doch selbst Bischof — der die Wirkung solcher Einflüsse nicht unterschätzt — den Glimmer »ein Mineral, in welchem die Verwandtschaft der Bestandtheile zu den Atmosphärien fast Null geworden ist«¹⁾. Wenn wir nun vollends dieses zähe Mineral — wie es bei meinen betreffenden Analysen geschah — nicht etwa aus Drusen oder Gangspalten nehmen, sondern es als einen Gesteins-Gemengtheil aus festestem Granit oder Gneus herauslösen, so ist die Wahrscheinlichkeit seiner, innerhalb dieser Gesteine erlittenen chemischen Veränderung hier sicherlich so klein als irgend möglich. Sie wird aber völlig Null, wenn man die Beweise beachtet, die ich dafür aufgestellt habe: dafs der chemische Urzustand der genaunten Gesteine — mit Ausnahme des verhältnißmäfsig sehr kleinen und leicht erkennbaren Theiles derselben, der durch Verwitterung, Quellenwirkung, Gangbildung usw. verändert wurde — ein durchaus unveränderter geblieben ist²⁾. Wo ausnahmsweise solche Veränderungen stattfanden und sich sogar auf den Glimmer erstreckten, bietet uns dieser in seiner vollkommenen Spaltbarkeit und in der meist vorhandenen Durchsichtigkeit seiner Lamellen ein vortreffliches Mittel, uns durch geeignete

1) Lehrbuch d. chem. und phys. Geologie 2 Aufl. Bd. 2, S. 701.

2) Ueber die chemischen und physischen Veränderungen krystallinischer Silicatgesteine durch Naturprocesse, in Wöhler, Liebig und Kopp's Annalen, Bd. 126, S. 1.

optische Prüfung von seiner Homogenität und Ursprünglichkeit zu überzeugen¹).

Was das zweite jener Erfordernisse — die genaue Analyse — betrifft, so darf ich wohl mit Recht behaupten, daß die von mir in meiner Arbeit über die Gneuse des Sächsischen Erzgebirges publicirten Glimmeranalysen in ihren procentalen Angaben der Bestandtheile nur um kleine Bruchtheile eines Procentes unsicher seyn können, und daß dieselben unzweifelhaft erheblich *genauer* sind *als irgend derartige Analysen von älterem Datum*. Es wäre ebenso leicht als überflüssig nachzuweisen, daß bei den *älteren Glimmeranalysen* kaum ein einziger Bestandtheil so genau bestimmt wurde, wie wir ihn, zufolge der Verbesserung der analytischen Methoden, gegenwärtig zu bestimmen vermögen; namentlich die procentalen Mengen der Kieselsäure, der zum Theil ganz übersehenen Titansäure (bis zu 3,16 Proc.) der Thonerde, des Eisenoxyduls und Wassers wurden früher theils so unzuverlässig, theils nachweisbar so unrichtig ermittelt, daß diese Analysen, wenn auch von historischem, doch sicherlich von geringerem analytischen Werthe sind. Mag es daher auch motivirt seyn, daß man ihnen fernerhin einen Platz in den Lehrbüchern anweist, selbst in den elementaren, so werden dem Lernenden jedenfalls bessere Thatsachen entzogen, wenn man — wie in der neuesten Auflage eines sonst anerkannt musterhaften, elementaren *Lehrbuchs der Mineralogie* geschehen — die neueren und genaueren Analysen gänzlich aufser Acht läßt! Bei der Wissenschaft, wie in der Geschichte, stehen die *Thatsachen* in vorderster Reihe; und wenn die Bewegung der Wissenschaft eine *fortschreitende* seyn soll, ist es ein strategischer Fehler, die Haupt-Combattanten in dieser Reihe nicht zur Action kommen zu lassen.

Schließlich will ich noch bemerken, daß von jenen 23 Grammes Glimmer, von welchen das Material zu meinen Untersuchungen entnommen wurde, noch etwa die Hälfte übrig geblieben und in guter Verwahrung ist. Sollte

1) Zeitschrift d. deutsch. geol. Ges. Bd. 14, S. 107 — 112.

also irgend ein kompetenter analytischer Richter wünschen, auf eine oder die andere Art controlirende Versuche in Betreff des Eisenoxydulgehaltes dieses Glimmers anzustellen, so stehe ich sehr gern mit dem dazu nöthigen Material zu Gebote. Und selbst wenn dieses erschöpft seyn sollte, würde der Rest des großen Glimmerkrystals sicherlich ausreichen, um billige Wünsche zu befriedigen.
