

Ueber die chemische Zusammensetzung der Pyrope und einiger anderer Granate.

Von C. v. John.

Da die chemische Zusammensetzung der Pyrope bis jetzt eine nicht ganz sicher festgestellte war und die vorliegenden Analysen derselben sehr grosse Differenzen zeigten, so dass sich meist eine einfache Formel aus diesen Analysen nicht berechnen liess, unternahm ich es, eine chemische Untersuchung, besonders der böhmischen typischen Pyrope, vorzunehmen.

Bei diesen Untersuchungen prüfte ich viele Granate auf ihren Chromgehalt, um ihre etwaige Zugehörigkeit zum Pyrop festzustellen. Leider fand ich unter dem mir zu Gebote stehenden Material keine anderen Pyropen, als die bekannten böhmischen von Meronitz und Triblitz.

Da sich aber unter den auf ihren Chromgehalt geprüften Granaten schöne, vollkommen reine, noch nicht untersuchte, befanden, so führte ich von denselben auch chemische Analysen aus, die ich hier ebenfalls mittheile.

Pyrop von Meronitz.

Von diesem Pyrop hatte ich ein sehr grosses und vollkommen reines Material zur Verfügung. Bei der Auswahl der einzelnen Körner wurde jedes derselben unter dem Mikroskope besichtigt, um vollständig sicher zu sein, dass das zur Analyse verwendete Material vollständig frisch und frei von Einschlüssen sei. Um ein ganz sicheres Resultat zu erhalten, wurden zwei Analysen durchgeführt und von den einzelnen gut überein stimmenden Bestimmungen das Mittel genommen.

Das Chrom wurde sowohl zweimal gewichtsanalytisch, als auch durch Titration bestimmt und ergab in allen Fällen ein genügend übereinstimmendes Resultat.

Die Bestimmung des Eisenoxyduls wurde durch Aufschliessen mit Flusssäure und Schwefelsäure in zugeschmolzenen eisenfreien

Glasröhren oder auch direct im Platintiegel und Titration des Eisenoxyduls mittelst Chamäleonlösung vorgenommen. Die nach beiden Methoden mehrmals durchgeführten Bestimmungen ergaben recht gut übereinstimmende Resultate.

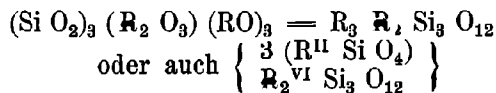
Die Analyse ergab im Mittel:

Kieselsäure	41.72	Procent
Thonerde .	21.63	
Chromoxyd	1.98	
Eisenoxyd .	1.61	"
Eisenoxydul .	7.53	"
Manganoxydul	0.13	"
Kalk	4.34	"
Magnesia	21.42	"
Summa .	100.36	Procent
Spec. Gewicht	3.7099.	

Aus dieser Analyse berechnet sich das Atomverhältniss für die einzelnen Bestandtheile, wie folgt:

Kieselsäure	0.6953	0.6953
Thonerde .	0.2108	0.2339 (Sesquioxyde)
Chromoxyd	0.0130	
Eisenoxyd .	0.0101	
Eisenoxydul .	0.1045	0.7193 (Monoxyde)
Manganoxydul	0.0018	
Kalk .	0.0775	
Magnesia	0.5355	

Es folgt daraus, dass die Formel des Pyrops vollkommen übereinstimmt mit der gewöhnlichen Granatformel



Das Chrom möchte ich jedenfalls als Chromoxyd vorhanden annehmen. Es spricht dafür die vollkommen genügende Menge von vorhandenen Monoxyden, ferner die bekannte chemische Zusammensetzung des eigentlichen Chromgranates, des Uwarowits, der das Chrom ebenfalls als Chromoxyd enthält, und endlich verschiedene Gründe chemischer Natur. Es erscheint mir nämlich sehr wahrscheinlich, dass beim Zusammenvorkommen von Eisen, Chrom und Mangan, besonders wenn genügend Sauerstoff vorhanden ist, um wenigstens teilweise Sesquioxyde zu bilden, was hier entschieden der Fall war, weder in einer wässrigen Lösung, noch in einer Schmelze Chromoxydul neben Eisenoxyd vorhanden angenommen werden kann. Ich glaube, dass in diesem Falle jedenfalls das leichter oxydirbare Chromoxydul

in erster Linie in Chromoxyd verwandelt und ein Theil des Eisens als Eisenoxydul in die Verbindung eintreten wird.

Das umgekehrte Verhältniss dürfte beim Manganoxydul gegenüber dem Eisen der Fall sein, deshalb wurde das gefundene Mangan als Oxydul in Rechnung gestellt. Eine directe chemisch-analytische Feststellung ist leider wohl nach den bis jetzt bekanntesten Methoden der Silikatuuntersuchung noch nicht möglich. In den alten Analysen, von welchen mehrere vorliegen, ist der Gehalt an Monoxyden ein zu geringer. Es scheint der Grund dafür darin zu liegen, dass bei der Analyse ein Theil der Magnesia bei der Thonerde oder dem als Eisenoxydul gerechneten, aber als Eisenoxyd bestimmten Eisen verblieb und dadurch die Monoxyde dem Atomverhältniss nach jedenfalls zu gering erschienen. Zum Theil erscheint der Fehler dadurch etwas ausgeglichen, dass das gesammte Eisen, das zum Theil als Eisenoxyd vorhanden ist, als Eisenoxydul angenommen wurde.

Zur Vergleichung führe ich hier die alten Analysen böhmischer Pyrope, die ja alle aus Meronitz oder Tribnitz (der Pyrop von Tribnitz hat fast genau dieselbe chemische Zusammensetzung, wie der von Meronitz, wie die später angeführte Analyse zeigen wird) stammen, an, bei denen mit Zunahme der Jahreszahl auch der angegebene Magnesiagehalt steigt, so dass die Annahme, dass mit der fortschreitenden Verbesserung der chemischen Methoden auch die Magnesiabestimmung immer richtiger, d. h. der Gehalt an derselben immer grösser gefunden wurde, berechtigt erscheint.

Ich selbst habe selbstverständlich, wie es ja jetzt ganz allgemein üblich ist, bei der Analyse Eisen und Thonerde und deren Filtrate auf das Genaueste auf eventuell noch vorhandene Magnesia geprüft, so dass jetzt eine Steigerung des gefundenen Magnesiagehaltes in diesem Pyrop wohl nicht mehr zu erwarten ist.

Die von Rammelsberg in seinem Handbuch der Mineralchemie, zweite Auflage, Seite 481 angeführten Analysen von böhmischen Pyropen sind die folgenden:

	Trolle Wachmeister.	v. Kobell.	Moberg.	Neue Analyse von v. John.
Kieselsäure .	43·70	42·08	41·35	41·72
Thonerde	22·40	20·00	22·35	21·63
Chromoxyd	5·07	2·30	4·45	1·98
Eisenoxyd .	—	—	—	1·61
Eisenoxydul	11·48	10·45	9·94	7·53
Manganoxydul	3·68	0·32	2·59	0·13
Magnesia	5·60	10·20	15·00	21·42
Kalk . .	6·72	1·99	5·29	4·34
Summa	98·65	97·34	100·97	100·36

Nach diesen Analysen erscheint wohl der angegebene Zweifel in die Richtigkeit der alten Analysen berechtigt und die Annahme zulässig, dass die gewöhnliche Granatformel für die böhmischen Pyrope Gültigkeit hat, wobei man jedoch das Chrom als Chromoxyd vorhanden annehmen muss.

Pyrop von Tribnitz.

Derselbe ist sowohl in seinem Aeusseren, als auch chemisch dem Pyrop von Meronitz sehr nahestehend und gilt alles über den Letzteren Gesagte auch für denselben.

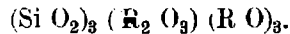
Seine chemische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Kieselsäure	41·99	Procent
Thonerde .	21·25	
Chromoxyd	1·80	
Eisenoxyd .	1·84	
Eisenoxydul .	7·88	
Manganoxydul	0·38	
Kalk	5·38	„
Magnesia	20·12	„
Summa	100·64	Procent
Spec. Gewicht	3·710	

Aus dieser chemischen Zusammensetzung berechnet sich das Atomverhältniss der einzelnen Bestandtheile folgendermassen:

Kieselsäure	. 0·6998	0·6998	
Thonerde .	. 0·2071	0·2304 (Sesquioxyde)	
Chromoxyd	0·0118		
Eisenoxyd .	0·0115		
Eisenoxydul .	0·1094	0·7138 (Monoxyde)	
Manganoxydul	0·0054		
Kalk	0·0960		
Magnesia	. 0·5030		

Die chemische Zusammensetzung des vorliegenden Pyrops stimmt also bei der Annahme, dass das Chrom als Chromoxyd vorhanden ist, ebenfalls sehr gut mit der allgemeinen Granatformel



Zum Vergleich und zugleich zur Stütze der Annahme, dass das Chrom als Chromoxyd im Pyrop vorhanden ist, gebe ich hier die Analyse des Pyrops von Kremže oder Krems in Böhmen, die von Herrn R. Scharizer¹⁾ durchgeführt wurde:

Kieselsäure	40·45	Procent
Thonerde .	19·67	„
Eisenoxyd .	4·05	„
Chromoxyd	2·60	„
Eisenoxydul	6·90	„
Kalk	5·78	„
Magnesia	20·79	„
Summa	100·24	Procent

¹⁾ Rudolf Scharizer. Notizen über einige österreichische Mineralvorkommnisse. Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1879, pag. 244.

oder, wenn man die Atomverhältnisse berechnet:

	nach Scharizer	nach der hier durchgeführten Atomverhältniss-Berechnung
Kieselsäure	. 337 . . 337	0.674 . . 0.674
Thonerde	95	0.180
Eisenoxyd .	13	0.026
Chromoxyd	8	0.016
Eisenoxydul	48	0.096
Kalk .	51	0.102
Magnesia	. 259	0.518
	. 116 (Sesquioxyde)	. 0.222 (Sesquioxyde)
	. 358 (Monoxyde)	. 0.716 (Monoxyde)

Es spricht also auch diese neuere Analyse für die Annahme des Vorhandenseins von Chromoxyd im Pyrop, da bei Annahme von Chromoxydul sich keine passende Formel für die Zusammensetzung dieses Pyropes finden würde, da die Monoxyde in viel zu grosser Menge vorhanden wären, während, wenn man das Chrom als Chromoxyd rechnet, sich ungezwungen die gewöhnliche Granatformel ergibt, obschon selbst dann noch die Monoxyde etwas zu hoch erscheinen.

Unter den vielen Granaten, die von mir auf ihren Chromgehalt geprüft wurden, die aber leider kein Chrom enthielten, fanden sich, wie schon erwähnt, viele schöne noch nicht untersuchte Vorkommen, die ich deshalb trotzdem untersuchte und deren chemische Zusammensetzung ich hier mittheile.

Granate aus Australien.

Durch die Güte des Herrn Dr. A. Brezina, Director der mineralogischen Abtheilung des k. k. naturhistorischen Hofmuseums, erhielt ich sehr schöne, den böhmischen Pyropen theilweise sehr ähnlich aussehende Granaten, die aus Australien stammten und die, wie aus einer in Sydney erscheinenden Zeitung zu ersehen war, dort zur Gründung einer Gesellschaft, die sich mit der Ausbeutung des Vorkommens derselben befassen wollte, Veranlassung gaben. Von dieser Gesellschaft, die sich den Namen rubis-compagnie beilegte, wurden diese Granaten den Rubinen sehr nahegestellt wegen der bedeutenden Härte derselben und wegen der schönen Farbe, die der der Rubine gleich kommen sollte. In Wirklichkeit ist nun aber weder die Härte so gross, noch die Farbe so schön, wie die des Rubins. Es stellte sich bei der Analyse heraus, dass man es hier nur mit gewöhnlichen, wenn auch schön gefärbten und sehr klaren Granaten zu thun hat. Die Granate, deren genauer Fundort mir leider nicht bekannt ist, liessen sich in zwei Varietäten nach dem Aussehen scheiden, und zwar in eine schön roth durchsichtige und in eine mehr in's nelkenbraune spielende Varietät.

Die rothe Varietät ergab bei ihrer Untersuchung folgende Resultate:

	I.		II.
Kieselsäure	38·63	Procent	38·76
Thonerde	20·25		19·96
Eisenoxyd .	1·97		2·32
Eisenoxydul .	27·32		26·98
Manganoxydul	1·45		1·63
Kalk .	3·40	"	3·26
Magnesia . . .	8·49	"	8·23
Summa .	101·51	Procent	101·14
	Spec. Gewicht .		4·087.

Daraus berechnet sich das Atomverhältniss der einzelnen Bestandtheile wie folgt:

	I.		II.
Kieselsäure	0·6438	· 0·6438	0·6460
Thonerde .	0·1974	} 0·2097 (Sesquioxyde)	0·1945
Eisenoxyd .	0·0123		0·0208
Eisenoxydul .	0·3794	} 0·6728 (Monoxyde)	0·3747
Manganoxydul	0·0204		0·0229
Kalk . .	0·0607	} 0·6616 (Monoxyde)	0·0582
Magnesia	0·2123		0·2058

Es ergibt sich also ziemlich genau die bekannte Granatformel; der Granat gehört zu den Eisenthongranaten.

Die mehr in's nelkenbraune spielende Varietät ergab folgende chemische Zusammensetzung:

Kieselsäure	38·53	Procent
Thonerde	20·06	
Eisenoxyd	2·56	
Eisenoxydul .	23·93	
Manganoxydul	4·01	
Kalk .	5·04	"
Magnesia .	7·53	"
Summa .	101·66	Procent.
Spec. Gewicht	4·039.	

Daraus berechnet sich das Atomverhältniss der einzelnen Bestandtheile wie folgt:

Kieselsäure	0·6422	·	0·6422
Thonerde	0·1955	}	0·2115 (Sesquioxyde)
Eisenoxyd .	0·0160		
Eisenoxydul .	0·3324	}	0·6672 (Monoxyde)
Manganoxydul	0·0565		
Kalk	0·0900	}	
Magnesia	0·1883		

Dieser Granat reiht sich also den stärker manganhaltigen Eisenthongranaten an.

Granat von Indien.

Denselben erhielt ich ebenfalls von Herrn Director Dr. A. Brezina, und konnte derselbe seiner schönen, freilich etwas in's violett spielenden rothen Farbe wegen leicht für einen Pyrop angesehen werden.

Seine chemische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Kieselsäure	36·76	Procent
Thonerde	19·46	
Eisenoxyd	2·89	"
Eisenoxydul .	34·32	"
Manganoxydul	2·01	"
Kalk .	1·40	"
Magnesia	3·31	"
Summa .	100·25	Procent
Spec. Gewicht	4·1236.	

Daraus berechnet sich das Atomverhältniss der einzelnen Bestandtheile wie folgt:

Kieselsäure	0·6127	0·6127
Thonerde	0·1897	} 0·2077 (Sesquioxyde)
Eisenoxyd	0·0180	
Eisenoxydul .	0·4767	} 0·6148 (Monoxyde)
Manganoxydul	0·0283	
Kalk . .	0·0250	
Magnesia	0·0828	

Es stimmt die Zusammensetzung also ganz gut auf die gewöhnliche Granatformel, und reiht sich der Granat in die Gruppe der Thon-Eisengraunaten ein. —

In die Gruppe der Eisen-Thongraunate gehört auch der

Granat von Ohlapian,

der oft in der Literatur erwähnt und als sogenannter edler Granat angeführt wurde. Derselbe enthält in vielen Körnern Magneteiseneinschlüsse, so dass es schwer war, ein vollkommen reines Material zu erhalten. Dieser Granat wurde schon untersucht u. zw. von Karsten. Da die Analyse schon sehr alt war, so wiederholte ich dieselbe. Es stellte sich eine sehr gute Uebereinstimmung heraus.

Seine chemische Zusammensetzung war die folgende:

	nach v. John	nach Karsten.
Kieselsäure	37·62 Procent	37·15 Procent
Thonerde	18·50	18·08
Eisenoxyd .	5·77	5·47
Eisenoxydul .	28·15	26·40
Manganoxydul	0·22	0·30
Kalk .	1·65	0·36
Magnesia .	9·12	10·15
Summa . .	101·03 Procent	97·91 Procent.
Spec. Gewicht	4·046.	

Das Atomverhältniss nach der von mir gefundenen chemischen Zusammensetzung berechnet, stellt sich folgendermassen:

Kieselsäure	0·6270	0·6270
Thonerde .	0·1803	} 0·2164 (Sesquioxyde)
Eisenoxyd	0·0361	
Eisenoxydul .	0·3910	
Manganoxydul	0·0031	} 0·6516 (Monoxyde)
Kalk . .	0·0295	
Magnesia	0·2280	

Granat (Colophonit) von Williamsburg (im Staate New-York, Nordamerika).

Dieser Granat kommt zusammen mit Wollastonit vor und hat eine ausgesprochen gelbbraune Farbe, so dass man ihn als sogen. Colophonit bezeichnen kann.

Seine chemische Zusammensetzung ist die folgende:

Kieselsäure	36·25 Procent
Thonerde	3·50
Eisenoxyd .	26·89
Eisenoxydul	0·82
Kalk	32·98
Magnesia	. Spur
Summa	<u>100·44 Procent.</u>

Daraus folgt das Atomverhältniss für die einzelnen Bestandtheile:

Kieselsäure	0·6042	0·6042
Thonerde	0·0341	} 0·2022 (Sesquioxyde)
Eisenoxyd	0·1681	
Eisenoxydul	0·0139	
Kalk	0·5873	} 0·6012 (Monoxyde)

Dieser Granat (Colophonit) ist also ein Kalk-Eisengranat, bei dem das Eisen fast ausschliesslich als Eisenoxyd vorhanden ist.

Granat von Rezbanya in Ungarn.

Derselbe erscheint mit Calcit vergesellschaftet in dichten, aus einzelnen, sich gegenseitig bei der vollständigen Krystallisation hindernden, grösseren Krystallen bestehenden, Aggregaten. Er hat eine apfelgrüne etwas ins Gelbliche spielende Farbe.

Eine chemische Analyse desselben ergab:

Kieselsäure	35·32 Procent
Thonerde	0·80
Eiseroxyd .	29·23
Eisenoxydul	1·32
Kalk .	32·22
Magnesia .	0·46
Glühverlust	. 0·75
Summa .	<u>100·10 Procent.</u>

Daraus berechnet sich folgendes Atomverhältniss:

Kieselsäure	0·5890	0·589	
Thonerde .	0·0078	} .	0·1905 (Sesquioxyde)
Eisenoxyd	0·1827		
Eisenoxydul	0·0183		
Kalk .	0·5750	} .	0·6048 (Monoxyde)
Magnesia	0·0115		

Der vorliegende Granat, der in der Litteratur oft als Grossular angeführt wird, ist also ein Kalk-Eisengranat und schliesst sich in der Zusammensetzung ziemlich nahe dem vorigen Colophonit an.

Schlussbemerkungen.

Aus den vorliegenden Pyropanalysen scheint mir mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass das Chrom in den Granaten, speciell also auch im Pyrop, als Chromoxyd vorhanden ist.

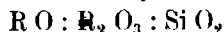
Es folgt daraus, auch in Zusammenhalt gebracht mit den zahlreichen bekannten Granatanalysen, dass der gewöhnliche Granat, der chromhaltige Granat (Pyrop) und der echte Chromgranat (Uwarowit) alle nach einer und derselben Formel $[(\text{Si O}_2)_3 (\text{R}_2^{\text{VI}} \text{O}_3) (\text{R}^{\text{II}} \text{O})_3]$ zusammengesetzt sind.

Herr E. Cohen hat in seiner Arbeit „Ueber den Granat der südafrikanischen Diamantfelder und über den Chromgehalt der Pyrope“¹⁾ Analysen von Pyropen aus der River Diggings in Südafrika, die von Herrn Dr. C. Fischer durchgeführt wurden, mitgetheilt.

Ich führe dieselben hier an:

	Weinrother Pyrop I.	Hyacinthrother Pyrop II.
Kieselsäure	41·34 Procent	40·90 Procent
Thonerde .	22·75	22·81
Chromoxyd	2·96	1·48
Eisenoxydul .	12·12	13·34 „
Manganoxydul	0·36	0·38 „
Kalk . .	5·17	4·70 „
Magnesia	16·20 „	16·43 „
Summa .	100·90 Procent	100·04 Procent.

Aus denselben berechnet sich, wenn das Chrom einerseits als Chromoxydul, andererseits als Chromoxyd, berechnet das Verhältniss von



	I.	II.
für Cr O	3·091 : 0·970 : 3;	3·105 : 0·983 : 3
für Cr ₂ O ₃ .	2·923 : 1·054 : 3;	3·020 : 1·026 : 3

Aus dieser Berechnung schliesst Herr E. Cohen, dass das Chrom am wahrscheinlichsten als Oxydul und Oxyd neben einander vorhanden ist.

¹⁾ Mittheilungen des naturwissenschaftlichen Vereins für Neuvorpommern und Rügen. 20. Jahrgang 1888.

Bei der Fischer'schen Analyse I ist dies auch in der Berechnung zu ersehen, da die Monoxyde, wenn man das Chrom als Oxydul rechnet, zu gross, wenn man es als Oxyd rechnet, zu gering sind. Berechnet man die Menge, um welche die Monoxyde bei der zweiten Annahme zu gering ausfallen, auf Procente, so würden etwa 0·87% von Monoxyden zu wenig sein, welche 0·87 sich auf vier Bestandtheile, nämlich Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk und Magnesia vertheilen, so dass immerhin diese Differenz nicht überzeugend für das Vorhandensein beider Chromoxydationsstufen spricht.

Dagegen zeigt die Berechnung bei der Fischer'schen Analyse II ein Vorherrschen von Monoxyden, ob man das Chrom als Oxyd oder als Oxydul rechnet, so dass diese Analyse meiner Ansicht nach entschieden für das Vorhandensein des Chroms als Chromoxyd spricht.

Es sprechen also alle neueren Analysen, mit Ausnahme der Fischer'schen Analyse I, bei der aber die Differenz auch nicht gerade gross ist, dafür, dass das Chrom als Chromoxyd vorhanden ist, da diese Analysen, selbst wenn man das gesammte Chrom als Chromoxyd rechnet, noch einen Ueberschuss von Monoxyden ergeben. Es ist dies der Fall bei meinen Analysen der Pyrope von Meronitz und Tribnitz, bei der Scharizer'schen Analyse des Pyrops von Kremžc und bei der Analyse des hyacinthrothen Pyrops aus den River Diggings.