

# **Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate.**

Von **G. Tschermak.**

---

## V. Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate.

Von G. Tschermak.

---

Schon vor längerer Zeit gelangten Stücke eines schwarzgrünen Minerals aus dem Banate nach Wien, welche wegen einiger auffallender Eigenschaften als ein ungewöhnliches Vorkommen betrachtet, jedoch nicht näher untersucht wurden. Im vorigen Jahre sandte Herr A. Veszely in Eisenstein-Bogsán einige Stücke desselben Minerals, welche von einem neuen Anbruche bei Morawitz herrühren, an das Museum zur Bestimmung, da er einen Babingtonit oder etwas Neues vermuthete. Die Untersuchung zeigte, dass ein bisher nicht bekanntes, Borsäure enthaltendes Mineral vorliege, für das ich den Namen Ludwigit vorschlage zu Ehren des Herrn Professors Ernst Ludwig in Wien, dessen Verdienste sowohl um die Chemie als insbesondere um die Mineralanalyse bekannt sind.

Der Ludwigit ist feinfaserig und zwar im Allgemeinen parallel faserig, daher die frischen Stücke einen seidenartigen Glanz zeigen. Die Farbe ist bei der einen Abänderung schwarzgrün, während die zweite Abänderung fast ganz schwarz mit einem Stich ins Violette erscheint. Das Mineral ist sehr zähe, schwer zersprengbar, die Fasern lösen sich nur sehr schwierig von einander. Die langfaserigen Partikel haben zuweilen 8 Cm. Faserlänge, gewöhnlich aber ist der Ludwigit kurzfaserig und die Richtung der Fasern ändert sich in kurzen Strecken.

Das Mineral ist an den vorliegenden Handstücken stets von Magnetit begleitet, welcher in Gestalt kleiner Körner, die in Adern und Sehtiren angeordnet sind, die Masse durchzieht und die Theile von verschiedener Faserichtung von einander trennt. Zuweilen sieht man auch Körner von Calcit darin, welche durch beigemengten Ludwigit schwarz erscheinen. Zwischen dem Gemenge erscheinen manchmal dünne Lagen von weissem körnigen Calcit eingeschaltet.

Die Härte des Minerals ist seiner faserigen Textur wegen schwer genau zu bestimmen; sie wurde gleich der des Apatits gefunden. Das Volumgewicht ist etwas schwankend, indem die lichtere Abänderung die Zahlen 3·907, ferner 3·951 lieferte, während eine Bestimmung an der dunklen Abänderung 4·016 ergab. Das Strichpulver ist schwarzgrün, jedoch heller als die Körperfarbe und bei der zweiten Varietät wieder etwas dunkler als bei der ersten.

Um zu erfahren, ob die vom Magnetit befreiten Stücke rein seien und ob das Mineral undurchsichtig oder opak sei, wurde eine mikroskopische Untersuchung vorgenommen. Ein Dünnschliff führte nicht zum Ziele; das Mineral erscheint bei der Dicke, welche die Präparate gewöhnlich haben, noch vollständig undurchsichtig, feiner zu schleifen erlaubt aber die Textur des Mineralen nicht. Desshalb wurde die Untersuchung mit dem sehr fein zerriebenen Pulver ausgeführt. Es zeigte sich bei einer Vergrößerung von 200, dass die feinsten Splitter mit grünlichbrauner Farbe durchsichtig sind, dass also die Farbe des Mineralen, wie zu erwarten war, im durchfallenden Lichte eine andere ist als im auffallenden. Die Kleinheit der durchsichtigen Splitter erlaubte keine Untersuchung im polarisirten Lichte.

Die Splitter erschienen alle ganz gleich, so dass von einer Verunreinigung durch ein zweites Mineral nichts zu bemerken war. Um zu erfahren, ob nicht doch hier und da ein Körnchen Magnetit anhafte, wurde das feine Pulver geschlämmt und der erste Bodensatz wiederum sorgfältig durchgesehen. Es wurde kein Magnetit darin beobachtet, welcher durch seine Opacität hätte bemerklich werden müssen. Reine Stückchen des Mineralen sowohl, als auch das mikroskopisch rein befundene Pulver wurden mit der Magnetnadel geprüft. Es zeigte sich eine äusserst geringe Einwirkung.

An der Luft erhitzt wird das Mineral roth. Feine Splitter schmelzen in der Löthrohrflamme schwierig zu schwach glänzender, schwarzer, stark magnetischer Schlacke, welche die Spitze des Splitters wie ein Firniss überzieht. Mit Flussmitteln geschmolzen gibt der Ludwigit die Reaction auf Eisen, durch Säuren wird er leicht zersetzt. Verdünnte Salzsäure löst das feine Pulver schon in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme aber sehr rasch. Die Lösung ist gelb und gibt mit Ammoniak einen schwarzbraunen Niederschlag, wie er bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisenoxyd und Eisenoxydul entsteht. Durch Schwefelsäure wird das Mineral ebenfalls, doch nicht so rasch gelöst, die Lösung erscheint grün. Salpetersäure, ebenso Flusssäure bewirken gleichfalls Lösung.

Nach dem Entfernen des Eisens aus der Lösung gibt das Filtrat die Reaction auf Magnesia. Wird ein Tropfen der schwefelsauren Lösung auf dem Platindraht in die Flamme des Bunsen'schen Brenners gebracht, so zeigt sich eine grüne Färbung derselben. Wird das Pulver des Mineralen mit Schwefelsäure erwärmt und daraufgegossener Alkohol entzündet, so brennt dieser mit grüner Flamme.

Die chemische Analyse des Mineralen wurde von Herrn Professor Ludwig freundlichst übernommen und in Gemeinschaft mit Herrn L. Sipöcz ausgeführt. Ueber die Methode der Untersuchung schreibt Prof. Ludwig Folgendes:

„Das gepulverte Mineral wurde mit kohlensaurem Kalium aufgeschlossen, in der wässerigen Lösung wurde die Borsäure entweder nach der Methode von Marignac <sup>1</sup> (Analyse A, IV.) oder nach der Methode von Stromeyer <sup>2</sup> (Analyse A, VI. und Analyse B) bestimmt. Der beim Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhaltene unlösliche

<sup>1</sup> Fresenius Zeitschrift für analyt. Chemie I, 405.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie und Pharm. C. 82,

Rückstand wurde zur Bestimmung von Eisen und Magnesium verwendet. In einzelnen Fällen wurden nur diese beiden letzteren Bestandtheile berücksichtigt (Analyse A, V, VII.) und auf die Bestimmung der Borsäure verzichtet, das Mineral wurde dann mit Flussssäure und Schwefelsäure so lange behandelt, bis alle Borsäure entfernt war, hierauf der Rückstand zu den erwähnten Bestimmungen verwendet.

Zur Bestimmung des Eisenoxydes wurde das Mineral mit verdünnter Schwefelsäure in eine Glasröhre gebracht, die Luft durch Kohlensäure verdrängt und nach dem Zerschmelzen des Rohres im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, endlich mit übermangansauerem Kalium titirt<sup>4</sup>.

Für die erste Analyse diente ein langfaseriges Stück von schwarzgrüner Farbe, welches nur sehr wenig Magnetit in feinen Schnüren enthielt, so dass reines Material ohne Schwierigkeit zu gewinnen war. Das Volumgewicht dieser Probe wurde zu 3·951 bestimmt. Die chemische Zerlegung gab:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	A Mittel
Borsäure . . .	—	—	—	16·53		15·64		16·09
Eisenoxyd . . .	—	—	—	40·16	39·96	40·06	39·50	39·92
Eisenoxydul . .	12·38	12·57	12·44					12·46
Magnesia . . .				30·86	31·71	32·09	32·10	31·69
								<u>100·16.</u>

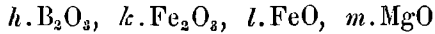
Für die zweite Analyse wurde ein Stück verwendet, welches eine dunklere Farbe zeigte. Es erschien fast ganz schwarz mit einem Stich ins Violette. Kurzfasrige Partien liegen wirr durcheinander und werden durch Schnütrchen von Magnetit getrennt, der Magnetit erscheint aber auch hier und da in winzigen Körnchen zwischen den Fasern verstreut. Um den Magnetit vollständig zu entfernen, wurde das feine Pulver mit dem Magnetstabe durch längere Zeit behandelt und alles Ausziehbares weggenommen. Das Volumgewicht wurde zwar nicht an demselben, doch an einem ganz gleichen Stücke zu 4·016 bestimmt. Die Analyse ergab:

B	
Borsäure . . . . .	15·06
Eisenoxyd . . . . .	39·29
Eisenoxydul . . . . .	17·67
Magnesia . . . . .	26·91
	<u>98·93</u>

In beiden Mineralen wurde ausserdem eine Spur von Mangan nachgewiesen.

Die zweite Analyse gibt einen höheren Gehalt an Eisenoxydul, entsprechend der dunkleren Farbe des Mineralen, zugleich erscheint hier die Menge der Magnesia geringer, so dass eine isomorphe Mischung vorzusehen.

Wenn in beiden Analysen das Verhältniss der Atome berechnet wird, ergeben sich bezüglich der Form:



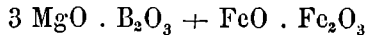
die Coëfficienten:

	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>h</i> =	460	430
<i>k</i> =	499	491
<i>l</i> =	364	491
<i>m</i> =	1585	1345.

Man erkennt daraus, dass in dem Mineral als nähere Bestandtheile borsäure Magnesia  $3 MgO \cdot B_2O_3$  und Eisenoxyduloxyd angenommen werden können, wofern in dem Oxyduloxyd eine theilweise Ersetzung des Eisenoxyduls durch Magnesia zugegeben wird.

Man kann aber auch annehmen, dass die beiden Bestandtheile eine borsäure Magnesia von der Form  $2 MgO \cdot B_2O_3$  und eine Eisenverbindung  $2 FeO \cdot Fe_2O_3$  seien.

Wenn die erste Annahme festgehalten wird, so hat man für die Analyse *B* den Ausdruck:



welcher den analytischen Zahlen annähernd entspricht. Es wäre demnach das Mineral als eine Molecul-Verbindung zweier bekannter Verbindungen anzusehen. Das Eisenoxyduloxyd ist nämlich, wie die mikroskopische Untersuchung gezeigt hat, nicht als Magnetit mechanisch beigemengt, und kann wegen der beobachteten Durchsichtigkeit des Minerals und wegen des verschwindend geringen Magnetismus auch nicht isomorph beigemengt gedacht werden, folglich muss es mit dem Magnesiaborat chemisch verbunden sein.

Wenn man die durch den obigen Ausdruck geforderten Zahlen mit der Analyse vergleicht, so erhält man für:

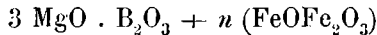
	<i>B</i>	berechnet
Borsäure . . . . .	15·06	16·59
Eisenoxyd . . . . .	39·29	37·91
Eisenoxydul . . . . .	17·67	17·06
Magnesia . . . . .	26·91	28·44
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	98·93	100

Es zeigt sich, dass in diesem Falle die Analyse etwas weniger Magnesiaborat, dagegen etwas mehr Eisenoxyduloxyd gibt, als die Rechnung verlangt.

Die Analyse *A* entspricht auch fast genau dem obigen Ausdrucke, jedoch erscheint das zweite Glied nicht nur durch  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , sondern auch durch  $MgO \cdot Fe_2O_3$  vertreten. Denkt man sich von der ersteren Verbindung zwei Moleculé gegen eines von der zweiten vorhanden, so ergibt sich Folgendes:

	A	berechnet
Borsäure . . . . .	16·09	17·02
Eisenoxyd . . . . .	39·92	38·90
Eisenoxydul . . . . .	12·46	11·67
Magnesia . . . . .	31·69	32·41
	<hr/>	<hr/>
	100·16	100

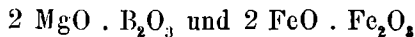
Die Rechnung stimmt nahe mit der Beobachtung, doch nicht so vollständig, als man es bei der grossen Anzahl sorgfältig ausgeführter Bestimmungen erwarten sollte. Ich vermuthete daher, weil auch hier die Beobachtung mehr Eisenoxydul gibt, als die Rechnung verlangt, anfangs eine kleine Beimengung von Magnetit, doch zeigte sich, wie bereits erwähnt wurde, bei der mikroskopischen Untersuchung des Pulvers, von dem ein Theil zur Analyse verwendet worden war, nichts von einer solchen Beimengung. Es ist daher zu vermuthen, dass die kleinen Abweichungen von den theoretischen Zahlen ihren Grund in der Beimischung einer anderen Verbindung haben, welche sich mikroskopisch wenig von der ersteren unterscheidet. Eine solche Verbindung müsste entsprechend der allgemeinen Formel



zusammengesetzt sein, worin  $n$  grösser als 1 ist. Eine solche Beimischung würde in den analytischen Zahlen dieselbe Aenderung hervorbringen wie eine Beimengung von Eisenoxyduloxyd. In der That ergibt sich eine vollkommene Uebereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung, wenn man bei der Abänderung  $A$  die Berechnung so ausführt, wie früher angegeben wurde, jedoch noch 3 Proc. Eisenoxyduloxyd hinzufügt, und bei der Abänderung  $B$ , wenn man 5 Proc. Eisenoxyduloxyd zurechnet:

	A	berechnet	B	berechnet
Borsäure . . . . .	16·09	16·51	15·06	15·76
Eisenoxyd . . . . .	39·92	39·80	39·29	39·46
Eisenoxydul . . . . .	12·46	12·25	17·67	17·76
Magnesia . . . . .	31·69	31·44	26·91	27·02
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100·16	100	98·93	100

Früher wurde schon bemerkt, dass man die Zusammensetzung des Ludwigits auch so auffassen könne, dass man darin die Gruppen:

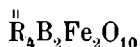


unterscheidet.

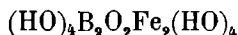
Diese Anschauung würde bezüglich der ersten Gruppe keine Schwierigkeit haben, da man bei der Borsäure ausser den normalen Salzen noch verschiedene saure Salze und Anhydridsalze kennt, hinsichtlich der zweiten Gruppe hingegen könnte der Einwurf erhoben werden, dass nur das Oxyduloxyd des Eisens, aber keine andere oxydulreichere Verbindung bisher bekannt sei. Der Einwurf hat eine gewisse Berechtigung, ohne indess jene Auffassung zu verbieten, weil wir auch in anderen Fällen nicht so streng vorgehen. Setzt man sich nun über das angeregte

Bedenken hinweg, so kann man den Ludwigit entweder für eine chemische Verbindung der zuvor genannten Glieder oder auch für eine isomorphe Mischung dieser beiden ansehen.

Nimmt man das erstere an, dann erscheint das Mineral, dessen empirische Formel



ist, entsprechend einem Hydrate, welches aus  $\text{B}_2(\text{HO})_6$  und  $\text{Fe}_2(\text{HO})_6$  durch Austritt von 2 Moleculen  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, folglich die Gruppierung

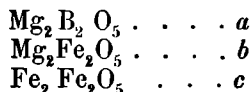


darbietet. Die hieraus für den Ludwigit sich ergebende Formel



ist bis auf die Gliederung mit jener gleich, welche zu allererst angeführt wurde und welche den Ludwigit als eine Moleculverbindung von normal borsaurem Magnesium und von Eisenoxyduloxyd darstellt. Daher gilt bezüglich der Uebereinstimmung mit den analytischen Daten das dort Gesagte.

Was nun die vorhin berührte Möglichkeit anlangt, dass der Ludwigit eine isomorphe Mischung darstellt, so ist zu bemerken, dass in diesem Falle die drei Verbindungen:

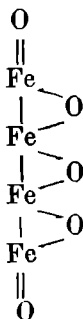


als in variablen Mengen mit einander gemischt gedacht werden müssten.

Unter diesem Gesichtspunkte erscheint der Ludwigit als eine isomorphe Mischung von Boraten, welche, entsprechend dem Hydrate



zusammengesetzt sind; ferner aus einer Eisenverbindung bestehend, welcher die Structur:



zugeschrieben werden könnte, freilich müsste man von dem letzteren Körper auch annehmen, dass er nicht, wie der Magnetit, opak sei, weil die beobachtete Durchsichtigkeit diess verlangt.

Diese Ansicht hätte zweierlei für sich. Erstens erscheinen die als isomorph angenommenen Verbindungen atomistisch ähnlich, gleichwie die meisten Verbindungen, deren Isomorphie zwanglos erklärt werden kann; zweitens ergäbe sich eine vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, wie das Folgende zeigt:

Denkt man sich bezüglich der Analyse *A* von der ersten Verbindung (*a*) 19 Molecüle gegen 13 von der zweiten (*b*) und 7 von der dritten (*c*) in Gemische, ferner bezüglich *B* 7 Molecüle gegen 4 Molecüle und 4 Molecüle im Gemische so erhält man:

	<i>A</i>	berechnet	<i>B</i>	berechnet
Borsäure . .	16·09	16·42	15·06	15·19
Eisenoxyd . .	39·92	39·52	39·29	39·68
Eisenoxydul	12·46	12·45	17·67	17·85
Magnesia . .	31·69	31·61	26·91	27·28
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100·16	100	98·93	100

Es scheint nicht leicht, durch einen einfachen Versuch zu entscheiden, welche Constitution dem Mineral zukomme, d. h. ob es eine Moleculverbindung oder eine chemische Verbindung oder ob es eine isomorphe Mischung im zuletzt angeführten Sinne sei, denn es ist vor auszusehen, dass in jedem der drei Fälle sich bei Veränderungen am leichtesten die beiden Verbindungen  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$  bilden würden, wie dies bei der Schmelzung einzutreten scheint.

Vorläufig wird sich wohl die zuerst entwickelte Ansicht, welche eine Moleculverbindung annimmt, am meisten empfehlen, weil sie sich dem Bekanntem am besten anschliesst.

Ein Mineral, welches dem Ludwigit nahe verwandt wäre, ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Unter den wasserfreien Mineralen hat der Boracit in chemischer Beziehung eine sehr entfernte Aehnlichkeit, von den wasserhaltigen Boraten darf vielleicht der Sussexit <sup>1</sup> herangezogen werden, welcher, entsprechend der Formel:



zusammengesetzt ist, worin  $\overset{\text{R}}{\text{R}}$  sowohl Mg als Mn bedeutet. Dieses Mineral ist parallelfaserig ähnlich wie der Ludwigit, aber viel heller gefärbt. Ein Magnesiaborat, welches in Kalkstein bei Rézbanya von Peters gefunden wurde, ist der Szabelyit. <sup>2</sup> Es nähert sich einigermassen dem Sussexit. Im Banate war bisher kein Borat bekannt, die Spur von Borsäure, welche Kersten <sup>3</sup> in dem Ochran, einem bolusähnlichem Mineral von Orawitza fand, möchte auf eine geringe Menge von borsauerm Eisen zu beziehen sein.

Hinsichtlich des Auftretens des Ludwigits war Herr Veszely so freundlich, mir Folgendes mitzutheilen: „Das Mineral kommt im südlichen

<sup>1</sup> Brush in Sillim. Am. Journ. XLVI. pag. 140 und 240.

<sup>2</sup> Sitzungsberichte d. Wiener Akad. XLIV. pag. 143.

<sup>3</sup> Schweigg. Journ. LXVI. pag. 31.



Theile des Erzzuges von Morawitza, und zwar an der westlichen Kalkscheidung im Vereine mit im krystallinischen Kalke eingelagertem, sehr festem Magneteisenerze in der Nähe einer den Kalk durchziehenden mittelfesten Kluft vor. Dasselbe bricht nur in einzelnen Partien im Magneteisenerz ein, welches es oft in dünnen Schnürchen durchzieht. Da die Magneteisenerze nicht unmittelbar an der Kalk- und Schieferscheidung auftreten, sondern im Kalke selbst unregelmässig eingelagert sind, so ist deren Abbau sehr kostspielig und derselbe ruht gegenwärtig als nicht lohnend.“

Herr Veszely schreibt mir ausserdem, dass er auf die Gewinnung dieses interessanten Minerals ein besonderes Augenmerk richten wolle, um den Museen dessen Erwerbung zu ermöglichen.