

IV. Ueber zwei Mineralien aus Krain.

Von Dr. Franz Ullik.

A. Weisses Silikat aus der Gegend von Stein.

In den Vorbergen der sogenannten Steiner Alpen tritt, zwischen Gailthaler Schiefern und mächtig entwickeltem Triaskalk ein Porphyr-massiv von ziemlich bedeutender Ausdehnung auf, welches auf der geologischen Uebersichtskarte der österreichischen Monarchie als Quarzporphyr verzeichnet ist.

An einer Stelle, wo es einen nahezu kegelförmigen Berg von bedeutender Höhe und Umfang bildet, findet sich jenes Mineral, welches Object der nachstehenden Untersuchung ist. Dieses Mineral kommt im Porphyr als Kluftausfüllung in Adern, oder hie und da in kleinen Partikeln eingesprenkt vor, enthält meist in seiner Masse Körner von stark angegriffenem Porphyr und mulmigen Schwefelkies eingeschlossen.

Es ist schneeweiss, oft mit bläulichen Adern durchzogen, in lufttrockenem Zustande rissig, etwas an den Kanten durchscheinend, besitzt flachmuschligen, matten Bruch, schwachen Fettglanz, der jedoch beim Glätten mit dem Fingernagel ziemlich lebhaft wird, fühlt sich fettig an, und haftet stark an der Zunge. Mit Wasser befeuchtet wird es durchscheinender und nimmt ein etwas gallertartiges Ansehen an. Die Härte liegt zwischen 1 und 2. Das specifische Gewicht bestimmte ich als Mittel aus zwei Versuchen (*a.* 2·204 mit 1·2165 Grm. Substanz *b.* 2·215 mit 1·2557 Grm. Substanz) zu 2·209 bei 23° C.

Dieses Mineral ist ein wasserhaltiges Thonerdesilikat und enthält nebstbei geringe Mengen von Kalk und Magnesia. Eisen ist in den schwefelkiesfreien Stücken nur in sehr geringer Spur vorhanden.

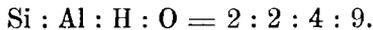
Die quantitative Analyse, wozu ausgesucht reine Stücke verwendet wurden, gab folgende Resultate, die sich sämmtlich auf bei 110° C. getrocknete Substanz beziehen:

- I. 0·5722 Grm. gaben 0·082 Wasser (als Glühverlust), dann 0·2633 Kieselsäure, 0·224 Thonerde, 0·004 Kalk und 0·0022 pyrophosphors. Magnesia.
 - II. 0·6635 Grm. gaben 0·094 Wasser, 0·3041 Kieselsäure, 0·2569 Thonerde, 0·011 Kalk und 0·002 pyrophosphors. Magnesia.
 - III. 0·3777 Grm. gaben 0·174 Kieselsäure, 0·1474 Thonerde.
- I und II. wurden mit kohlenurem Natronkali, III. dagegen mit Schwefelsäure aufgeschlossen.

Die vorstehenden Daten geben folgende Percentgehalte:

	I.	II.	III.	Mittel
Kieselsäure	46·01	45·83	46·06	45·97
Thonerde	39·14	38·72	39·02	38·96
Wasser	14·33	14·16	—	14·24
Kalk	0·69	1·65	—	1·17
Magnesia	0·14	0·11	—	0·12
				100·46

Berechnet man daraus die Mengen der Elemente mit Ausscrachtlassung von Ca und Mg, so ergeben sich nachstehende Werthe, nebst dem Atomenverhältniss:



	Berechnet	Gefunden
SiO ₂	21·63	21·45
Al ₂	21·17	20·77
H ₄	1·54	1·58
O ₉	55·64	55·37

Die Zusammensetzung dieses Silikates wird also durch die empirische Formel:



ausgedrückt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Mineral, wie die Analyse III. beweist, vollständig aufgeschlossen; nicht so von Salzsäure. Bei einem diesbezüglichen Versuche wurden 0·478 Grm. Substanz (bei 110° getrocknet) auf die übliche Weise mit Salzsäure aufzuschliessen versucht, dabei aber 0·3295 = 68·93 Perc. ungelösten Rückstandes erhalten.

Es ist ferner noch folgendes Verhalten zu erwähnen:

Wenn man das durch Glühen entwässerte Mineral mit der beiläufig fünffachen Menge kohlen-sauren Natronkalis aufschliesst, geräth das Gemenge selbst bei starker Rothglühhitze durchaus nicht in Fluss; es entsteht nur eine stark gesinterte, körnig krystallinische poröse Masse, wobei aber doch das Silikat vollständig aufgeschlossen wird, da bei nachheriger Behandlung mit verdünnter Salzsäure eine vollkommen klare Lösung entsteht. Der gefundene Wasserstoff des bei 110° getrockneten Mineralen ist wohl entschieden als zur Constitution desselben gehörig zu betrachten, weil bis zu einer Temperatur von 200° ein weiterer Austritt von Wasser nicht erfolgt, sondern erst über diese hinaus eine fernere Zersetzung eintritt. Dies zeigen folgende Versuche; wobei natürlich längere Zeit hindurch die Substanz den betreffenden Temperaturen ausgesetzt wurde, bis mehrere Wägungen Uebereinstimmung zeigten.

- I. 0·7616 Grm. bei 120° erhitzte Substanz gab beim Glühen 0·1068 Wasser entsprechend 14·02 Perc.
- II. 0·7085 Grm. bei 180° erhitzt, gaben 0·0993 Wasser entsprechend 14·01 Perc.
- III. 0·8195 Grm. bei 220° erhitzt, gaben 0·1105 Wasser entsprechend 13·48 Perc.

Bezüglich des Wassergehaltes der lufttrockenen Substanz will ich bemerken, dass ich bei verschiedenen Bestimmungen 25·61, 25·4 und einmal 23·67 Perc. erhielt. Ueber Chlorcalcium getrocknet, geht ein grosser Theil des Wassers fort. 0·814 Grm. von der Substanz, die mehrere Tage über Chorcium unter der Luftpumpe gelegen, gaben beim Glühen 0·1458 Wasser entsprechend 17·91 Perc.

Da man das Wasser des lufttrockenen Mineralen, welches über 14·24 Perc. darin enthalten ist, nicht als Krystallwasser ansehen kann, weil das Mineral amorph ist, da jenes Wasser ferner so leicht abgegeben wird, so ist es wohl nur als mechanisch beigemengtes zu betrachten, wofür aber am meisten nachstehende Folgerungen sprechen.

Das specifische Gewicht des lufttrockenen Mineralen, repräsentirt nicht dasjenige der chemischen Verbindung $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9$, als welche das Mineral doch zu betrachten ist. Ich unternahm deshalb eine Bestimmung des specifischen Gewichtes der reinen Verbindung $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9$, nämlich der bei 110° getrockneten Substanz. Um ganz sicher zu gehen, bezüglich des als mechanisch beigemengt angenommenen Wassers, habe ich die Bestimmung mit Petroleum vorgenommen, und dann auf Wasser als Einheit berechnet. Die betreffenden Wägungen wurden alle bei gleicher Temperatur, nämlich 23° C. ausgeführt.

Verwendet wurden 1·935 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz und es ergab sich als specifisches Gewicht derselben die Zahl 2·742.

Die lufttrockene Substanz, mit welcher die oben angegebenen Bestimmungen des specifischen Gewichtes vorgenommen wurden, enthielt 25·6 Perc. Wasser, bestand also in 100 Gewichtstheilen aus 86·5 ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9$) und 13·25 Wasser. Berechnet man daraus mit Hilfe des specifischen Gewichtes $s = 2·742$, und $s' = 0·9977$ (für Wasser von 23° C.), die Volumina v und v' jener beiden Gewichtsmengen, so ergibt sich $v = 31·63$, $v' = 13·28$. Berechnet man ferner das Volumen V von 100 Gewichtstheilen der lufttrockenen Substanz mit Hilfe des specifischen Gewichtes derselben $S = 2·209$, so erhält man $V = 45·27$. Daraus ergibt sich $V - v = 13·64$. Diese Zahl stimmt mit der für v' vorher gefundenen, nämlich 13·28 überein, so dass also dieses Wasser in der lufttrockenen Substanz dasselbe Volumen einnimmt, wie im freien Zustande. Es kann also nur mechanisch beigemengtes Wasser sein. Oder: für das specifische Gewicht eines mechanischen Gemenges zweier Substanzen besteht bekanntlich die Relation

$$S = \frac{v s + v' s'}{v + v'};$$

setzt man die betreffenden Werthe in die Formel, so erhält man für das specifische Gewicht des lufttrockenen Mineralen

$$S = \frac{86·75 + 13·25}{31·63 + 13·28} = 2·226$$

eine Zahl, die mit der durch den Versuch ermittelten, nämlich 2·209 genügend übereinstimmt.

Das vorliegende Mineral hat also dieselbe Zusammensetzung wie der Kaolin, unterscheidet sich aber durch sein specifisches Gewicht und

seine sonstigen physikalischen Eigenschaften wesentlich von dem letzteren. Am meisten stimmen seine Eigenschaften überein mit jenen des Halloysit, welchem jedoch die Formel $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_8\text{O}_{11}$ gegeben wird. Rammeisberg ¹ gibt an, dass es zwei Halloysite mit verschiedenem Wassergehalte gebe, wovon der eine die Zusammensetzung des Kaolins, der andere die eben erwähnt besitze.

Naumann ² sagt, dass sich die Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_8\text{O}_{11}$ auf den lufttrockenen Zustand beziehe. Die Wassermenge des von mir untersuchten Mineralen in lufttrockenem Zustande (um 25 Perc. herum) entspricht nahezu 4 H_2O , so dass wohl höchstwahrscheinlich auch dem Halloysit eigentlich die Formel $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9$ gebührt.

Das von mir untersuchte Mineral ist somit isomer mit Kaolin. Nach Tschermak ³ kommt letzterem mit grösster Wahrscheinlichkeit nach seinem Entstehen aus Feldspath und den Beziehungen des letzteren zu anderen Mineralien, die Formel $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{H}_8\text{O}_{18}$ zu. Die Verschiedenheit beider könnte demnach darin bestehen, dass das Molekül des ersteren halb so gross wäre, als das des Kaolin's oder sie könnte bei gleicher Grösse des Moleküls in der verschiedenen Anlagerung der Hydroxyle ihren Grund haben. Es lassen sich auch in der That für die obige empirische mehrere verschiedene Structur-Formeln entwickeln.

Was nun die Porphyre betrifft, in denen das beschriebene Mineral vorkommt, und aus deren Zersetzung es jedenfalls hervorgegangen ist, so zeigen sie mehrere äusserliche Verschiedenheiten. Es treten solche auf, die bei der genauesten Betrachtung mit freiem Auge, keinerlei verschiedenartige Gemengtheile wahrnehmen lassen, sondern als ein scheinbar ganz homogenes graulichweisses Gestein von bedeutender Härte erscheinen. Andererseits finden sich solche, wo in einer grünlichen Grundmasse Feldspathausscheidungen, jedoch nur als verwischte weisse Tupfen sichtbar sind, dann solche, wo in einer dunkleren grünlichgrauen Grundmasse die Feldspathausscheidungen ziemlich deutlich hervortreten. Die ersteren und die letzteren kommen, wie oben erwähnt, in kleinen Trümmern, jedoch in stark angegriffenem Zustande in dem weissen Silikate eingeschlossen vor. Ich habe diese beiden Abänderungen (in unzersetztem Zustande) analysirt, nämlich *A.* die graulichweisse homogen erscheinende, *B.* die mit Feldspathausscheidung in grünlichgrauer Grundmasse:

	<i>A.</i>	<i>B.</i> (nach Abzug von 2·8 Perc.) eingesprengten Schwefelkieses.
SiO_2	78·55	76·91
Al_2O_3	12·32	14·56
FeO	0·41	1·15
CaO	0·43	0·87
MgO	0·37	0·44
K_2O	6·49	5·21
Na_2O	1·97	0·75
	100·54	100·89.

¹ Mineralchemie pag. 577.

² Elemente der Mineralogie 1868, pag. 334.

³ Mineralogische Mittheilungen 1871, Heft II, pag. 101.

Auch verschiedene Zersetzungsstadien finden sich vor, von denen ich ebenfalls zwei Analysen gebe, *a.* leichtzerbröckelnde und zerreibliche weisse Masse, welche deutlich erkennen lässt, dass sie aus *A* entstanden, *b.* hellgrüne leicht zerbröckelnde Masse:

	<i>a.</i>	<i>b.</i>
SiO ₂	76·08	63·58
Al ₂ O ₃	14·26	19·98
FeO	0·50	3·86
CaO	0·61	0·91
MgO	0·41	0·87
K ₂ O	} nicht best.	6·38
Na ₂ O		1·28
H ₂ O	0·78	4·24
		100·10

Vergleicht man die Zusammensetzung der unzersetzten Porphyre mit jenen der Zersetzungsprodukte, so fällt auf, dass die Veränderung namentlich die Kieselsäure betrifft, während von den Alkalien sehr wenig fortgeführt erscheint. Es ergibt sich dies deutlicher, wenn man z. B. *B* mit *b* vergleicht in der Art, dass man bei *b* Kieselsäure und Alkalien auf wasserfreie Substanz berechnet, ferner bei *B* sich 33·5 P. Kieselsäure und 1·5 P. Alkalien durch die Zersetzung hinweggeführt denkt und dann auf 100 berechnet, wo dann ein Product entsteht, das im Kieselsäure und Alkaligehalt mit *b* übereinstimmt, nämlich:

	Aus <i>b</i>	<i>B</i> - $\left(\begin{smallmatrix} \text{SiO}_2 \\ 33\cdot5 \end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix} \text{Alk} \\ 1\cdot5 \end{smallmatrix} \right)$
SiO ₂	66·32	66·8
Alkal.	7·99	8·4

Die hinweggeführten Mengen Alkali und Kieselsäure verhalten sich somit beiläufig wie 1 : 22. Daraus scheint hervorzugehen, dass zunächst die neben der Feldspathsubstanz in den Porphyren vorhandene freie Kieselsäure in einen löslichen Zustand übergeführt und fortgeschafft wird, bevor die weitere Zersetzung sich auf erstere erstreckt.

Dass scheint auch folgender Versuch wahrscheinlich zu machen, aus welchem man schliessen könnte, dass in dem Zersetzungsprodukte *a.* solche auf angegebene Weise präparirte Kieselsäure vorhanden sei.

Von einer mässig concentrirten Kalilauge wurden zwei gleiche Portionen abgemessen; mit der einen wurden 0·5 Grm. von *a* eine Viertelstunde lang in einer Silberschale gekocht, dann die in Lösung befindliche Kieselsäure bestimmt. In der zweiten Portion der Kalilauge, wurde die an und für sich darin enthaltene Kieselsäure bestimmt und von ersterer abgezogen. Ich erhielt so 0·0235 Si₂O₂ was 4·7 Perc. von durch Kalilauge aufgenommener Kieselsäure entspricht.

B. Rogenartiger Sphärosiderit aus derselben Gegend.

In den tertiären Ablagerungen bei Stein kommt ein Thon vor, in welchem, in einer dünnen Schichte desselben, in sehr geringer Menge sich lose Kügelchen von hellbrauner Farbe eingebettet finden, die bei näherer Untersuchung als thoniger Sphärosiderit erkannt wurden. Schlämmt man den Thon, so bleiben jene Kügelchen gemengt mit Sand, der vorherrschend aus Quarz besteht, zurück. Dieselben besitzen verschiedene Grösse; die grössten haben etwa 1 Mm. im Durchmesser und lassen deutlich schalige Structur erkennen. Zur Analyse wurden die Kügelchen auf mühsame Weise vom beigemengten Sande befreit und folgende Resultate erhalten:

Kohlensaures Eisenoxydul	72·96
Eisenoxyd	2·03
Kohlensaure Kalkerde	9·68
„ Magnesia	3·18
Unlösl. Rückstand	11·94
	99·79.

Nebst den Spuren von Mangan, Wasser und organischer Substanz.