

BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER  
DER  
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN  
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

ANNÉE 1909.  
DEUXIÈME SEMESTRE.



CRACOVIE  
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ  
1910.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR  
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE:

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE

VICE-PROTECTEUR: *Vacat.*

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le Protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) Classe de Philologie,
- b) Classe d'Histoire et de Philosophie,
- c) Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

*Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin International“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.*

Publié par l'Académie  
sous la direction de M. Ladislas Natanson,  
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1910. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządkiem Józefa Filipowskiego.

NOTICE: This material may be protected  
by copyright law (Title 17 U.S. Code)

18. *O stellerycie, nowym mineralie zeolitowym. — Über Stellerit, ein neues Zeolithmineral. — Mémoire de M. J. MOROZEWICZ m. c.*

Das nordwestliche Ende (N. W. Cape) der Kupferinsel — welche samt der Beringinsel die Gruppe der Komandorinseln bildet<sup>1)</sup> — stellt ein steiles, scharf abgebrochenes Vorgebirge vor, dessen dunkle, schroffe Felsen bis zu 450 m über dem unter seinen Füßen brandenden Meer emporragen. Die öden, unwirtlichen Gehänge setzen sich hauptsächlich aus einem ungeschichteten, mürben, schmutziggrünlichen Diabastuff zusammen, der von zahlreichen Diabas- und Melaphyrgängen durchbrochen ist. Seiner Struktur nach ist der Tuff eine ziemlich grobkörnige Breccie. Gedrängte Kalzittrümmer und mit bloßem Auge sichtbare olivengrüne Augitkörner scheiden sich aus seiner dichten, z. T. feinschuppigen Grundmasse aus. Hier und da findet man noch meist unregelmäßige Hohlräume in Form von Adern, kleinen, sich rasch auskeilenden Gängen und Geoden, die mit einer Reihe von sekundären Mineralien ganz oder nur teilweise ausgefüllt sind. Das Vorkommen besteht aus Kalzit und Quarz in mehreren Generationen, dann aus verschiedenen Zeolithen, unter denen Analzim die Hauptrolle spielt, und aus gediegenem Kupfer, das als jüngste Bildung der ganzen Paragenese erscheint.

Ein ausführlicher Bericht über alle diese Mineralien sowie über das Vorkommen von gediegenem Kupfer auf den Komandorinseln wird im kurzen a. a. O. erscheinen, hier soll nur eine von diesen Kluftbildungen besprochen werden, die als ein neues Zeolithmineral angesehen werden muß.

Vorkommen. Das Mineral, von dem hier speziell die Rede sein wird, kommt auf dem hohen Bergrücken des NW-Cape im Diabastuff vor, welcher von mehreren mauerartig sich erhebenden Melaphyrgängen durchquert ist. Der eigentliche Punkt wird auf Stejneger's Karte<sup>2)</sup> durch die Parameter  $\varphi = 54^{\circ} 51' 30''$ ,  $\lambda =$

<sup>1)</sup> Die Komandorinseln liegen in dem Beringmeer zwischen Kamtschatka u. Alaska ( $\varphi = 54^{\circ} 32' - 55^{\circ} 24'$ ,  $\lambda = 165^{\circ} 45' - 168^{\circ} 12'$ ).

<sup>2)</sup> The Russian Fur-seal Islands. Washington 1896.

167° 31' bestimmt. Kleine, sackförmige Nester mit Analzim-Kristallen und drahtförmigem Kupfer sind hier ziemlich reichlich vorhanden; seltener trifft man mehr regelmäßige, 2 bis 3 cm mächtige Adern, die wegen ihres hellrosafarbigem Inhaltes scharf von dem dunklen Untergrunde des Tuffes abstechen. Diese Adern bestehen in der Hauptsache aus fleischrötlichem, blättrigem Zeolith, aus untergeordneten, etwas angeätzten Kalzitkörnern und spärlichen, in der Mitte der Ader steckenden Kupferdrähten. Auf dem Querbruch zeigen die Adern eine schöne, großblättrige Struktur, indem einzelne Blätter bisweilen den Aderquerschnitt ganz erfüllen. In einigen Fällen wurden auch Kristalle gefunden.

Kristallform. Die seltenen, auf einer Seite frei entwickelten Kristallgruppen bestehen aus tafelartigen, verschieden zueinander geneigten und aufeinander sich stützenden, zirka 5 mm langen, 3—4 mm breiten und 1—2 mm dicken Individuen. Ihrem äußeren Habitus nach erinnern sie an einige Heulanditvorkommnisse, umso mehr da sie in einer Fläche vorzüglich spaltbar sind. An ihren freien Enden sind die Tafeln stets von vier pyramidalen Flächen zugeschärft, was ihnen wiederum eine gewisse Ähnlichkeit mit den besser ausgebildeten Desminzwillingen verleiht. Durch genaue optische Prüfung wurde aber dargetan, daß hier nicht monokline, sondern rhombische und einheitliche Kristalle vorliegen.

Die Kristalle sind deutlich entwickelt, aber ihre Flächen, die zu der Hauptspaltungsfläche schief oder quer laufen, sind matt. Aus dem Grunde ergaben die goniometrischen Messungen nur approximative Werte <sup>1)</sup>

$$m : m = 89^\circ (\pm 1^\circ)$$

$$o : o = 64^\circ (\pm 1^\circ)$$

Aus diesen Werten und dem Zonenverbände berechnet sich das folgende Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0.98 : 1 : 0.761$$

Bei der auf Fig. 1. adoptierten Aufstellung haben wir folgende Formen:

$$b \{010\}, a \{100\}, o \{111\}, m \{110\}$$

<sup>1)</sup> Diese Messungen sowie beide Kristallzeichnungen verdanke ich der freundlichen Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Stefan Kreutz.

Dazu kommt noch ein seltenes Prisma  $l\{210\}$ , dessen Winkel  $52^\circ$  (ber.  $52^\circ 20'$ ) beträgt. Das Prisma  $m\{110\}$  ist auch nicht immer

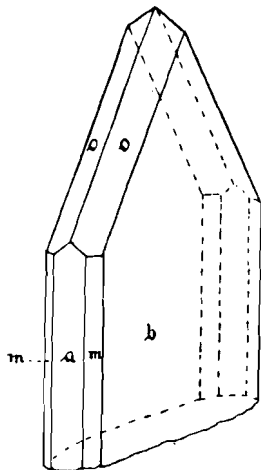


Fig. 1.

vorhanden. Dann bieten die Kristalle (vergl. Fig. 2) eine ziemlich große Analogie mit den bekannten Desminzwillingen (Zwillingsfl. 001), nur muß man sie durch Drehung um die  $b$ -Achse entsprechend orientieren.

Die Form  $o\{111\}$  entspräche somit der Form  $m\{110\}$  am Desmin.

$n \quad n \quad a\{100\} \quad n \quad n \quad n \quad n \quad c\{100\} \quad n \quad n$

Bei solcher monoklinen Aufstellung kämen die geometrischen Konstanten unseres Zeolithes denen des Desmins ziemlich nahe, was aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

Desmin:	Der neue Zeolith:
$a:b:c = 0.76227 : 1 : 1.119401$	$a:b:c = 0.79 : 1 : 1.25$
$\beta = 50^\circ 50'$	$\beta = 52^\circ$
$(110):(1\bar{1}0) = 61^\circ 10'$	$(110):(1\bar{1}0) = 64^\circ$
$(001):(011) = 42^\circ 47'$	$(001):(011) = 44\frac{1}{2}^\circ$

Doch könnte man diese Interpretation nicht mit der Tatsache vereinigen, daß unsere Kristalle keine Zwillinge bilden und daß ihre optische Orientierung streng den Forderungen des rhombischen Systems entspricht. Wir müssen also für sie die zuerst gegebene rhombische Aufstellung behalten.

Spaltbarkeit. Die beschriebenen Kristalle zeichnen sich durch vorzügliche Spaltbarkeit in der Ebene des seitlichen Pinakoids

$b(010)$  aus, wie wir sie unter den Zeolithen vielleicht nur in dem „Blätterzeolith“ wiederfinden. Die am stärksten entwickelten Flächen  $b(010)$  zeigen daher typischen Perlmutterglanz, während die Flächen  $a(100)$ ,  $m(110)$  und  $o(111)$ , wie erwähnt, matt und rissig sind. In der Längsfläche sind die Kristalle nicht selten gekrümmt und es lassen sich auf derselben zahlreiche, netzartig sich kreuzende, feine Sprünge wahrnehmen, die sich durch leichtes Abblättern erklären.

Außer der Hauptspaltbarkeit bemerkt man noch zwei andere ziemlich deutliche Spaltungsrichtungen, die auf der vorigen senkrecht stehen und der Fläche  $a(100)$ , sowie der nicht an den Kristallen vorkommenden Endfläche  $(001)$  parallel laufen. Die letztgenannte Spaltbarkeit  $\parallel (001)$  ist makroskopisch selten wahrnehmbar, aber unter dem Mikroskop sieht man bisweilen Spaltblättchen nach  $(010)$  von oblongen, rektangulären Formen und Spaltrisse nach  $(100)$  u.  $(001)$ .

Das spezifische Gewicht, an sorgfältig gereinigten Splittern bestimmt, gleicht bei  $15^{\circ}\text{C}$ . 2.124. [Die Dichte des aus derselben Lokalität stammenden Desmins wurde zu 2.175 ermittelt und ist daher merklich größer].

Die Härte der scharfkantigen Splitter liegt etwa zwischen  $3\frac{1}{2}$  und 4.

Optisches. Spaltungsblättchen, sowie orientierte Dünnschliffe nach  $(010)$  verhalten sich als einbeitliche Individuen ohne jede Spur von Zwillingsbau, der an Desmin erinnern würde. Sie löschen polarisiertes Licht bei gekreuzten Nicols gerade aus, d. h. der Kante  $(010):(100)$ , resp.  $(010):(110)$  parallel, während am Desmin die Auslöschungsrichtung mit dieser Kante einen Winkel von etwa  $5^{\circ}$ — $8^{\circ}$  bildet. Auf den Querschnitten nach  $(100)$  und  $(001)$ , die sich durch feine Spaltrisse auszeichnen, fallen beide Auslöschungsrichtungen immer mit den Spaltrissen zusammen. Die Spaltungsblättchen nach  $(010)$ , die sehr leicht zu erhalten sind, geben im Konoskop kein Interferenzbild, wodurch sie sich sofort und ohne Zweifel vom Heulandit unterscheiden lassen.

Die opt. Achsenebene liegt in  $b(010)$ . Die erste negative Mittelinie fällt mit der Kristallachse  $z$  zusammen (Fig. 2). Demnach lautet die optische Orientierung, wie folgt:

$$x = c, \quad y = b, \quad z = a.$$

Die Doppelbrechung von Spaltungsblättchen ist stärker, als bei Desmin und Heulandit. Ein parallel (010) geschliffenes Blättchen

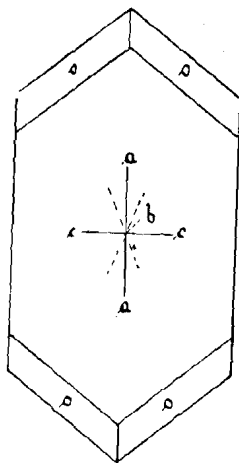


Fig. 2.

von 0.174 mm Dicke ergab mittels Babinet'schen Kompensators ein Doppelbrechungsvermögen:

$$\gamma - \alpha = 0.011.$$

Mit Hilfe der Immersionsmethode wurde der größte Brechungsindex ( $\gamma$ ) an feinen, vollkommen durchsichtigen Spaltungsblättchen bestimmt. Als eine sehr zweckmäßige Flüssigkeit erwies sich Xylol, dessen Brechungsexponent ( $n_{Na} = 1.495$ ) totalreflektometrisch gefunden wurde. Dieser Wert entspricht ganz gut dem größten Exponenten ( $\gamma$ ) unseres Minerals im Na-Licht. Wir haben also:

$$\gamma = 1.495$$

$$\alpha = 1.484 \quad (\pm 0.003)$$

Glücklicherweise eignete sich dieselbe Flüssigkeit zum Vergleich des in Rede stehenden Minerals mit Desmin von demselben Vorkommen. Durch gleichzeitige Einbettung beider Minerale im Xylol wurde nachgewiesen, daß  $\alpha$  des Desmins ebenso fast genau dem Werte  $n$  der angewandten Flüssigkeit entspricht. Demzufolge können wir mit großer Annäherung annehmen, daß  $\gamma$  am Desmin  $\alpha$  an unserem Zeolith gleicht. Das Doppelbrechungsvermögen ist bei Desmin schwächer, der mittlere Brechungsexponent aber stärker als bei dem uns hier näher interessierenden Mineral. Das ist eine leichte und sichere Unterscheidungsweise beider Körper.

Um die Größe des Achsenwinkels zu ermitteln, versuchte man, eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie abzuschleifen. Dies Vorgehen mißlang aber, da infolge der ungewöhnlich leichten Spaltbarkeit nach (010) der Schliff in feine Splitter zerfiel, bevor man ihm die entsprechende Dicke und Durchsichtigkeit geben konnte. Aus dem Grunde mußte man die erwünschte Größe an einem zufälligen Spaltungsstück mittels der Becke'schen Methode messen. Diese Messung ergab nach der Korrektur auf Exzentrizität der Mittellinie und bei  $\beta = 1.49$ :

$$2V_a = 43\frac{1}{2}^\circ \quad (\pm 1^\circ)$$

Die Achsendispersion ist schwach und wie fast bei allen Zeolithen im Sinne:  $\rho < v$

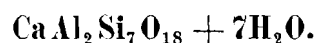
Chemische Zusammensetzung. Die chemischen Analysen sind an sorgfältig gereinigtem Material ausgeführt worden. Zur Reinigung wurde mit Alkohol verdünntes Bromoform vom spez. Gew. 2.2 benutzt, worin das feine Mineralpulver leicht schwimmt, während etwaige Kalzit- oder Tuffteilchen zu Boden sinken.

Die Homogenität des zur Analyse verwendeten Materials wurde jedes Mal unter dem Mikroskop konstatiert; nur flüssige Einschlüsse und feine Hämatit- oder Goethitschuppen, welche die Blasrosafärbung des Minerals bedingen, wurden darin als fremde Beimengungen gefunden.

Die beiden folgenden Analysen zeigen die chemische Zusammensetzung des Minerals in verschiedenen Partien derselben Stufe. In Gewichtsprozenten ausgedrückt, ergaben sie folgende Resultate:

	I	II	Mittel	Mol.-Verhält.		
SiO <sub>2</sub>	59.16	59.30	59.23	981	6.96	7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.28	14.55	14.41	141	1.—	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.22	0.22	—	—	—
CaO	8.13	8.33	8.23	147	1.04	1
Na <sub>2</sub> O	Spuren	Spuren	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	18.15	18.15	18.15	1007	7.14	7
			100.24			

Weder Titan noch Barium wurden gefunden. Läßt man das Eisenoxyd außer acht, so bekommt man aus den Molekularverhältnissen direkt die empirische Formel des Minerals

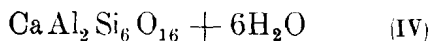
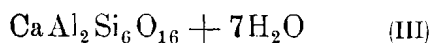




Dieser Formel entsprechen die unter II a angeführten Gewichtsprozent; zum Vergleich wurden auch unter III die dem Desmin, unter IV die dem Heulandit entsprechenden Zahlen zusammengestellt (nach Tschermak's Mineralogie, 6. Auflage).

	II a	III	IV
SiO <sub>2</sub>	59·80	56·0	57·6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14·46	15·8	16·3
CaO	7·92	8·7	8·9
H <sub>2</sub> O	17·82	19·5	17·2
	100·00	100·0	100·0

Die Formeln des Desmins und des Heulandits (Stilbits) lauten nach Tschermak:



Wie man sieht, unterscheidet sich unser Mineral von seinen beiden nächsten Nachbarn durch seinen Kieselsäure- und Wassergehalt. Es enthält Siliziumdioxid um eine Molekel mehr, als Desmin und Heulandit, und Wasser um eine Molekel mehr, als der letztere.

Diese chemischen Unterschiede haben ihren noch schärferen Ausdruck in den strukturellen und physikalischen Eigenschaften dieser drei Minerale gefunden, woran sie leicht und sicher zu erkennen sind. Sie bilden also drei voneinander verschiedene Mineralgattungen.

Die Theorie der Alumosilikate sieht die Existenz der oben von uns untersuchten neuen Verbindung voraus, welche ein „Alumheptasilikat von Kalzium“ mit 7H<sub>2</sub>O ist. Der Kürze halber wähle ich dafür das Wort „Stellerit“, dem verdienstvollen Naturforscher Wilhelm Steller zu Ehren, welcher viele wichtige naturwissenschaftliche Beobachtungen auf den im J. 1741 entdeckten Komandor-Inseln gemacht hat<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Sein Schicksal war tragisch. Im J. 1709 in Windsheim in Franken geboren, siedelte er 1734, nach Erledigung der Universitätsstudien, nach Rußland über, wo er Militärarzt war. Als Mitglied der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in S. Petersburg wurde er 1738 von der russischen Regierung nach

Die Entdeckung eines Zeoliths mit 7 Siliziumatomen in der Molekel bietet insofern theoretisches Interesse, da diese Verbindung die Lücke in der Reihe der wasserhaltigen Alumosilikate z. T. ausfüllt, die sich aber durch theoretisch zu bestimmende Glieder ganz ausfüllen läßt. Betrachtet man nämlich die Zeolithe als Derivate der komplexen Alumokieselsäuren von der allgemeinen Formel  $H_2Al_2Si_nO_{2n+4}$  mit Ionen  $H_2$  und  $(Al_2Si_nO_{2n+4})^{''1)}$ , so bemerkt man, daß die bisher bekannten Zeolithe für  $n$  die Werte 2, 3, 4, 5, 6... 10.. zeigen. Der Stellerit mit  $Si_7$  steht zwischen dem Desmin ( $Si_6$ ) und dem Ptiloth ( $Si_{10}$ ) und vermindert demnach die Lücke um ein Glied.

„Zeolithwasser“ im Stellerit. Wie bekannt, haben die grundlegenden Arbeiten von G. Friedel<sup>2)</sup>, von F. Rinne<sup>3)</sup> u. a. gezeigt, daß Wasser in den Zeolithen sich anders als in anderen Hydraten verhält. Es entweicht mit der Temperatur allmählich und die bei Zeolithen beobachteten Entwässerungskurven haben einen kontinuierlichen, sprunghaften Verlauf. Denselben Verlauf zeigen auch die Dampfspannungskurven, die an einer Zeolithreihe von G. Tamman<sup>4)</sup> studiert wurden. G. Friedel betonte zuerst (a. a. O.

Kamtschatka zu naturwissenschaftlichen Zwecken geschickt, wo er seine berühmten Kollektionen im Laufe von 3 Jahren sammelte. Auf Befehl der Regierung unternahm Kommandor (Kapitän) Bering in Steller's Begleitung im J. 1740 seine zweite unglückliche Nordreise, um die Verbindung zwischen Asien und Amerika zu erforschen. Diese Reise endete mit einem Schiffbruch an den unwirtlichen Ufern der Beringinsel, wo der Entdecker auch den Tod fand. Steller vermochte mit einem Teil der geretteten Mannschaft nach ungeheueren Entbehrungen und Abenteuern die Küste von Kamtschatka zu erreichen, wo er erfuhr, daß seine früheren kostbaren Sammlungen zum größten Teil gestohlen und verschleppt worden seien. Im J. 1744 erhielt er den Befehl, nach Petersburg zurückzukehren, doch wurde er durch die sibirischen Behörden, denen die Wahrheitsliebe dieses Mannes der Wissenschaft sehr unbequem war, daran verhindert. Er wurde auf der Rückreise mehrmals verhaftet, und zwar einmal von Nowgorod, das zweite Mal von Moskau wieder nach Irkutsk zurückdeportiert. Auf der dritten Rückreise, während des strengen Winters 1746, erfror er nachts in einem Schlitten während eines Aufenthaltes auf der Poststation bei Tiumen in Ural. (Dr. B. Dybowski, Wyspy Komandorskie, Lwów 1885, poln.)

<sup>1)</sup> Die nähere Begründung dieser Anschauung findet man in „Kosmos“, Bd. XXXII 1907, S. 496 (poln.).

<sup>2)</sup> Bull. soc. fr. Min. XIX (1896), S. 94, 363; XXI (1898), S. 5; XXII (1899), S. 5, 86.

<sup>3)</sup> N. J. f. M. 1897, I, S. 41.

<sup>4)</sup> Z. f. phys. Chem. XXVII (1897) S. 325.

XIX, S. 96), daß der Wassergehalt in den Zeolithen z. T. von der umgebenden Atmosphäre abhängig ist. T a m m a n n, der dieselbe Abhängigkeit konstatierte, rät daher, um fehlerhafte Wasserbestimmung in Zeolithen zu vermeiden, die analysierte Substanz vorher mit Wasserdampf ins Gleichgewicht zu bringen. Der Wassergehalt im Zeolith hängt aber nicht nur von der Feuchtigkeit der umgebenden Luft ab, sondern auch von seinem physikalischen Zustand worauf ebenfalls G. Friedel zuerst aufmerksam gemacht hat (a. a. O., S. 97). Vor kurzem hat St. J. Thugutt<sup>1)</sup> dasselbe Thema behandelt und gefunden, daß die Mehrzahl der Zeolithe in fein gepulvertem Zustande mehr Wasser enthalten als in grobem Pulver. Die Unterschiede betragen sogar einige Prozente, so z. B. bei Desmin (1·57%), Heulandit (3·81%) u. s. w.

Der Wassergehalt des Stellerits ist recht beständig. Er wurde in verschiedenen Zeitabschnitten, immer nach längerem Liegen an der Luft und bei 15°—17° C bestimmt. Die erhaltenen übereinstimmenden Resultate: 18·40%, 18·41%, 18·40%, 18·57% stimmen merkwürdigerweise genau mit den von Rinne am Desmin gefundenen überein.

Etwas merklicher ist der Einfluß der Pulverfeinheit auf den Wassergehalt des Stellerits. Während sich die obigen Zahlen auf fein gepulvertes Material beziehen, ergab das gröbere Pulver (von etwa  $\frac{1}{2}$  mm Korngröße) etwas weniger Wasser, nämlich 18·15%, welche Zahl in den oben angegebenen Analysen berücksichtigt ist.

Wie ersichtlich, ist der Stellerit, praktisch genommen, eine in Zimmertemperatur stabile, wasserhaltige Verbindung, wodurch er sich wiederum von den nächst stehenden Zeolithen, Desmin und Heulandit, recht gut unterscheidet.

Er ist dagegen gegen Temperaturänderungen sehr empfindlich. Sein Wasserverlust beginnt schon bei 50° C., wie aus der folgenden Tabelle zu entnehmen ist.

NB. Diese Bestimmungen wurden an grobem Pulver (etwa  $\frac{1}{2}$  mm Korngröße) ausgeführt. Die Anfangstemperatur betrug 17° C.

<sup>1)</sup> „Chemik Polski“, Jahrg. IX (1909), S. 220. Warschau (poln.).

Temperatur C°	Wasserverlust in Gewichtsprozenten	Aufnahme v. Wasser in 12 St. [Gewichts- prozente, wenn der Verlust = 100]
50	0.18	100
75	0.55	100
85	0.70	100
100	1.10	1H <sub>2</sub> O(2.55)
125	5.56	2H <sub>2</sub> O(5.10)
155	7.16	3H <sub>2</sub> O(7.64)
190	9.48	
200	10.23	4H <sub>2</sub> O(10.20)
210	11.15	5H <sub>2</sub> O(12.74)
255	13.38	
305	15.30	6H <sub>2</sub> O(15.29)
355	15.65	
400	16.65	
Begin. Rotglut	17.75	7H <sub>2</sub> O(17.82)
Geschmolzen	18.15	

Die Wasserabgabe verläuft demnach bei Stellerit kontinuierlich und ähnlich, wie bei dem von Rinne (a. a. O., S. 53) untersuchten Desmin. Aber auch hier ist das Entwässerungstempo anfangs merklich rascher, als in höheren Temperaturen. Unterhalb 200° verliert der Stellerit fast genau 4H<sub>2</sub>O, oberhalb 200° entweichen allmählich weitere drei Wassermoleküle. Es ist bezeichnend, daß unser Zeolith bei 100° C mehr als 1% Wasser und bei 125° etwas über 2 Moleküle Wasser abgibt, sich also bei dieser Temperatur leichter als Desmin entwässert. Bei 150° und darüber scheinen die Verhältnisse etwa umgekehrt zu sein. Bei beginnender Rotglut verliert das Mineral beinahe alles Wasser. Äußerlich zeigt es dabei keine sichtbaren Veränderungen: sein Perlmutterganz, seine Rosafarbe und selbst seine Homogenität bleiben scheinbar unverändert. Erst bei hellerer Rotglut schmilzt er ruhig zu weißem, homogenem Glase.

G. Friedel hat durch eine Reihe von lehrreichen Versuchen gezeigt, daß manche Zeolithe, wie Analzim, Heulandit, Chabasit u. a., das von ihnen in höheren Temperaturen verlorene Wasser wiederum aus der umgebenden Atmosphäre absorbieren können. Nach Friedel spielt das Wasser keine aktive Rolle im Raumgitterbau der Zeolithkristalle, sondern es verhält sich gewissermaßen passiv, in-

dem es die in der Hauptsache aus festen, wasserfreien Molekeln bestehende Substanz wie einen Schwamm („comme une éponge“) imprägniert.

Diese Eigenschaft, das verjagte Wasser zurück zu absorbieren, besitzt auch der Stellerit, aber nur in beschränktem Maße. Das unterhalb 125° C entwichene Wasser nimmt er wiederum aus der Luft in 12 Stunden auf (vergl. Tabelle auf S. 353). Diese Wiederaufnahme ist vollständig, oder sie übersteigt sogar den vorigen Verlust, wenn der Dampfdruck der Atmosphäre während dieser Frist eine wesentliche Änderung erfahren hat. So betrug einmal der sonst geringe Überschuß 0·14% des Pulvergewichts.

Über 125° C erwärmt, ist der Stellerit nicht mehr imstande, das verlorene Wasser total zu absorbieren. Die Absorptionsfähigkeit nimmt mit der Temperatur, bei welcher das Wasser entfernt worden war, rasch ab. Bei 200° C. entwässertes Pulver ersetzt aus der Atmosphäre nur 50% des Verlustes; bei 400° C. erhitzt, verliert es die Regenerationsfähigkeit fast gänzlich.

Der von Friedel studierte Analzim ist bei 400° C. noch regenerationsfähig. Sogar bis 484—490° erhitzt, gibt er an die Atmosphäre 6·3% Wasser ab, aber bei 115° C. nimmt er nach 37 Stunden wieder aus derselben 4·1% H<sub>2</sub>O auf. Das ist ja begreiflich, wenn man in Betracht zieht, daß der Analzim erst oberhalb 200° Wasser abgibt (bei 236°—240° nur 1·87%) und daß er überhaupt mehr als zweimal weniger Wasser enthält als der Stellerit.

Ganz anders verhält sich der Chabasit. Nach G. Friedel<sup>1)</sup> verliert er schon bei 63° C. Wasser in dem bedeutenden Betrag von 2·75% und entwässert sich, dem Desmin und Stellerit analog, kontinuierlich weiter bis 570° C., wo der Verlust schon 19·42% erreicht. Diese ganze Wassermenge absorbiert das Mineral aus der Luft zurück, dabei kann dasselbe Pulver mehrmals erhitzt werden, ohne seine vollständige Regenerationsfähigkeit zu verlieren. Erst nach der Schmelzung reagiert es nicht mehr auf die feuchte Luft.

Das Verhalten des Stellerits zeigt nun, daß nicht alle Zeolithe den Entwässerungsprozeß ohne Schaden vertragen. Oberhalb einer gewissen (für jeden Zeolith konstanten?) Temperatur tritt eine Destruktion des Molekularbaues und zugleich die partielle oder totale Unfähigkeit der Wasserabsorption ein.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Franç., Bd. XXII (1899), S. 5.

Für Stellerit scheint diese „kritische“ Temperatur schon bei  $125^{\circ}\text{C}$ . zu liegen; bei dieser Temperatur verliert er Wasser im Betrage von 2 Molekeln, die noch total absorbierbar sind, oberhalb  $125^{\circ}\text{C}$ . beginnt die allmähliche Destruktion.

Eine nach (010) geschnittene Stelleritplatte zeigt bis  $125^{\circ}\text{C}$ . keine merklichen Änderungen weder in ihrer opt. Orientierung, noch in ihrer Doppelbrechung und Durchsichtigkeit (Desmin geht nach Rinne bei derselben Temperatur in eine opt. einachsige Modifikation über). Erst bei  $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ ., wenn die Menge des entwichenen Wassers  $3\text{H}_2\text{O}$  entspricht, treten deutliche Änderungen ein: die Platte trübt sich und verliert ihr Doppelbrechungsvermögen, obwohl sie ihre opt. Orientierung im allgemeinen beibehält. In Wasser getaucht, zersprang die Platte in kleine Bruchstücke, ähnlich wie die von G. Friedel entwässerten Chabasitkristalle.

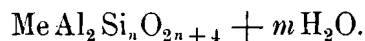
Aus dem Vergleich des Stellerits mit Analzim und Chabasit geht hervor, daß verschiedene Zeolithe sich durch verschiedene Grade der Wasserabgabe auszeichnen und daß sie nämlich sehr ungleich das verlorene Wasser wieder aufnehmen. Die beiden Prozesse — die Wasserabgabe und die Wasserabsorption — hängen offenbar von den individuellen Eigentümlichkeiten der Molekularstruktur und des chemischen Bestandes einzelner Zeolithe ab. Angesichts dessen kann man nicht mit G. Friedel behaupten, daß das Wasser in Zeolithen nur mechanisch mit ihren Molekularstrukturen verbunden wäre, daß es nur intramolekulare Hohlräume darin erfülle. Dagegen spricht auch der Umstand, daß die Zeolithe das verlorene Wasser wieder gierig aufsaugen, wobei sich immer eine sehr beträchtliche Wärmemenge entwickelt, z. B. bei Chabasit (vergl. G. Friedel, l. c., XIX, S. 98).

Die Erklärung der Natur des Zeolithwassers wurde von Rinne<sup>1)</sup> und von Sommerfeldt<sup>2)</sup> gegeben. Der erstere erklärt die Zeolithe als feste Lösungen von zwei Komponenten — Alumosilikat und Wasser —, der letztere dagegen sucht den Grund des eigentümlichen Verhaltens des Zeolithwassers in der Adsorption. Beide Ansichten entsprechen gut der Haupteigenschaft der Zeolithe: der kontinuierlichen Wasserabgabe bei Temperatursteigerung und der ebenso kontinuierlichen Änderung ihrer Dampfspannung bei der Dissoziation.

<sup>1)</sup> N. J. f. M. 1899, I, S. 1.

<sup>2)</sup> Beiträge z. Kennt. wasserhält. Min. Tübingen 1902.

Das Wasser der Zeolithe ist demnach weder Konstitutions- noch Kristallisationswasser, es ist bloß „Zeolithwasser“, dessen ganze Menge sich einheitlich verhält, und muß daher in der empirischen Formel der Zeolithe separat geschrieben werden:



Die Eigenschaft einiger Zeolithe (z. B. des von G. Friedel untersuchten Chabasits), unter Temperatureinfluß eine Komponente ihrer komplexen Molekel ohne Zerstörung des Molekularbaus abzugeben und sie wiederum aufzunehmen, ist allerdings keine exklusive Eigenschaft der wasserhaltigen Alumosilikate. Man kann sie leicht z. B. an kohlensaurem Kalzium beobachten. Erhitzt man nämlich die künstlich dargestellten Aragonitnadeln über 400° C., so gehen sie, wie bekannt, in Kalzitsubstanz über, ohne dabei ihre Form, Durchsichtigkeit und Homogenität zu verändern; nur ihre optische Orientierung wird anders, indem die Auslöschungsschiefe gegen ihre Länge jetzt 52°, resp. 38° statt 90° beträgt. Durch weiteres vorsichtiges Erhitzen bis zur Rotglut können wir aus den feinen Kalzitnadeln die CO<sub>2</sub>-Moleküle verjagen. Ihre frühere Form und Homogenität sind dabei unverändert geblieben, sie wurden aber isotrop. Fügt man jetzt zu diesen CaO-Pseudomorphosen ein wenig (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zu, so gehen sie sofort in die stark doppelbrechenden, einheitlichen Kalzitstäbchen mit schiefer Auslöschung über. Die CO<sub>2</sub>-Moleküle sind jetzt an ihre frühere Stelle zurückgekehrt<sup>1)</sup>. Gerade so verhalten sich auch die H<sub>2</sub>O-Moleküle in entwässertem Chabasit.

Verhalten gegen 2N-Salzsäure. F. Rinne<sup>2)</sup> hat zuerst die merkwürdige Eigenschaft des Heulandits konstatiert, wonach seine Blättchen, in Salzsäure gekocht, wasserhaltige SiO<sub>2</sub>-Skelette liefern. Diese sind homogen, schwach doppelbrechend und zeigen eine optische Orientierung, welche von der des ungeätzten Minerals stark abweicht. Ähnlich verhalten sich Desmin, Harmotom und Brewsterit; alle geben kristallinische Kieselsäure-Skelette,

<sup>1)</sup> Näheres über den Vorgang siehe „Kosmos“, B. XXXII (1907) S. 492, Lemberg (poln.).

<sup>2)</sup> N. J. f. M. 1896, I, S. 139.

deren optisches Verhalten aber jedesmal von dem des Mutterminerals verschieden ist<sup>1)</sup>.

Vollständige Analogie zeigt nun auch der Stellerit. Seine nach (010) geschliffenen Blättchen erfahren, in heiße 2N-Salzsäure getaucht, in 1—2 Stunden sehr tiefgreifende innere Veränderungen. Ihre Form bleibt zwar unverändert, aber sie werden ganz farblos und wasserhell, ihr Doppelbrechungsvermögen sinkt stark, indem die lebhaften Interferenzfarben von Rot I. Ordnung oder von Grün II. Ordnung in Grauweiß I. Ordnung übergehen. Die optische Orientierung hat sich auch gründlich verändert. Die Elastizitätsachse  $a$

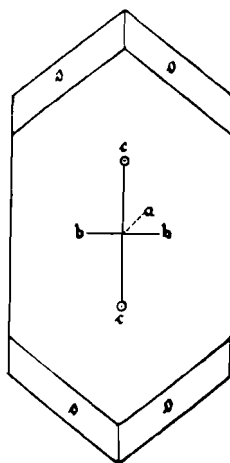


Fig. 3.

wird jetzt  $c$ , die vorige Normale  $b$  jetzt durch die erste negative Mittellinie  $a$  ersetzt, die Achsenebene geht von (010) in die Querfläche (100) über (vergl. Fig. 3),  $2V_a$  ist groß.

Diese Orientierung ist wiederum ganz abweichend von dem optischen Verhalten der  $\text{SiO}_2$ -Skelette, die Rinne aus dem Heulandit, Desmin und Brewsterit erhalten hat.

Daraus scheint hervorzugehen, daß jeder Zeolith eine besondere Kieselsäure liefert. Dieses Ergebnis, das noch durch weitere, alle Zeolithe umfassende Beobachtungen nachgeprüft werden muß, scheint manches theoretische Interesse zu bieten.

Indem ich die nähere Beleuchtung dieser Frage mir vorbehalte, möchte ich hier nur die allgemeinen Bemerkungen über das Ver-

<sup>1)</sup> F. Rinne. Zentralbl. f. M. 1902, S. 600.



halten der Zeolithe gegen verdünnte (etwa 1—2 N) Salzsäure kürzlich zusammenfassen.

Die bisherigen Beobachtungen haben gezeigt, daß die Wirkungsweise der Salzsäurelösung auf die Zeolithe wesentlich von ihrer chemischen Zusammensetzung und in erster Linie vom Wert  $n$  in der allgemeinen Formel (S. 356) abhängig ist.

1. Zeolithe, die als Derivate von Alumokieselsäuren mit  $n = 2$  oder 3 betrachtet werden können (z. B. Thomsonit, Natrolith etc.), lösen sich in verdünnter Salzsäure vollständig auf. Ihre Kieselsäure geht in Lösung in kolloidaler Form über und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung als Gallerte aus.

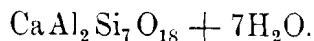
2. Die Zeolithe mit  $n = 4$  verhalten sich gegen Salzsäure verschieden je nach dem Charakter ihrer Metallionen. Im Fall des Ca-Ions (z. B. in Laumontit) löst sich der Zeolith vollständig auf, wie in der ersten Gruppe. Wird das zweiwertige Wasserstoffion ( $H_2$ ) durch Natrium ersetzt (wie z. B. im Analzim), so geht in die Lösung nur ein Teil Kieselsäure über, während der andere Teil isotrope Skelette bildet. Soweit mir bekannt ist, lösen sich bei Behandlung des Analzims mit heißer 2N-Salzsäure  $1\frac{1}{2}$  Moleküle  $SiO_2$ , während  $2\frac{1}{2}$  Mol. isotrope durchsichtige Skelette bilden.

3. Zeolithe mit  $n = 5$  sind in ihrer chemischen Zusammensetzung noch ungenügend bekannt. So schreibt man die empirische Formel des Chabasits oder des Phillipsits einmal mit  $Si_5$ , das andere Mal mit  $Si_4$ . Aus dem Chabasit von der Tatra habe ich isotrope  $SiO_2$ -Skelette erhalten. Vom Phillipsit berichtet Rinne, daß er ihm auch isotrope  $SiO_2$ -Skelette gegeben hat. Dieses Verhalten spräche eher für  $Si_5$ , als für  $Si_4$ .

4. Alle bisher näher geprüften Zeolithe, in deren Formel  $n > 5$ , geben doppelbrechende  $SiO_2$ -Skelette mit bestimmter optischer Orientierung, so z. B. Desmin, Heulandit, Brewsterit, Stellerit und auch der unlängst von mir geprüfte Ptilolith ( $Si_{10}$ ) von den Komandor-Inseln.

### Zusammenfassung.

Der neue Zeolith—Stellerit — ist ein Alumoheptasilikat von Kalzium, dessen Wassergehalt sieben Molekülen entspricht:



Kristallsystem: rhombisch,  $a : b : c = 0.98 : 1 : 0.761$ .

Beobachtete Formen:  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{210\}$ .

Habitus der Kristalle: tafelförmig nach (010).

Spaltbarkeit: (010) ausgezeichnet, (100) deutlich, (001) weniger deutlich.

Härte:  $3\frac{1}{2}$ —4. Spezifisches Gewicht: 2.124.

Ebene der optischen Achsen (010). Erste negative Mittellinie  $z$

$$\gamma = 1.495, \quad \alpha = 1.484, \quad (\beta = 1.49).$$

$$2V_a = 43\frac{1}{2}^\circ (Na); \quad \rho < v.$$

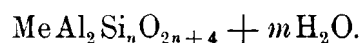
Der Wassergehalt des Stellerits ist konstant und nur wenig von dem Wasserdampfdruck der Atmosphäre abhängig. Unter Einfluß der steigenden Temperatur gibt er wie andere Zeolithe kontinuierlich Wasser ab.

Die Wasserabsorptionsfähigkeit des entwässerten Stellerits ist um vieles kleiner als die des Chabasits. Nur wird hier das bei 120—125° C. entfernte Wasser (im Betrage von  $2H_2O$ ) leicht aus der Luft absorbiert. Das bei höheren Temperaturen ausgetriebene Wasser kehrt nur teilweise zurück. Das bis 400° C. erwärmte Mineral verliert seine Absorptionsfähigkeit.

Unter Einfluß von heißer 2N-Salzsäure liefert der Stellerit — ähnlich wie der Desmin u. a. — kristallinische, doppelbrechende  $SiO_2$ -Skelette von eigener optischer Orientierung: Achsenebene (100), I. negative Mittellinie  $y$ .

Das Verhalten der Zeolithe gegen Salzsäure hängt von der Atomanzahl von Silizium in der Molekel ab.

Die empirischen Formeln der Zeolithe sollen auf Grund des einheitlichen Verhaltens ihres ganzen Wassergehaltes folgendermaßen geschrieben werden:



Aus dem Mineralog. Institut der Jagell. Universität zu Krakau.