© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

werden. LINCK hat für je zwei »eutropische« Substanzen folgende empirische Formel aufgestellt:

$$\frac{K V_1 \cdot D_1}{M_1} = \frac{R \cdot K V_2 \cdot D_2}{M_2},$$

welche für polymorphe Körper übergehen soll in $K V_1 \cdot D_1 = R \cdot K V_2 \cdot D_2$.

Hierin bedeutet D die Dichtigkeit, M das Molekulargewicht K V das Krystallvolumen, R eine einfache rationale Zahl. Nun erhebt sich die Frage, ob die eventuelle Gültigkeit dieser Formeln unabhängig ist von der Wahl der Coordinatenaxen bei schiefaxigen Substanzen.

Der Quotient $\frac{K V}{K V'}$ eines Krystalls ist nach obigem dann rational, wenn die Längen der K V' liefernden Axen durch bestimmte trigonometrische Funktionen mit denen der K V bildenden Axen verknüpft sind. Nimmt man nun an, dass der Werth R der LINCK'schen Formeln für irgend zwei Körper dann rational würde, wenn man für die eine derselben gewisse Kantenschnitte a b c als Axen wählte und für a eine rationale Zahl, sagen wir eins, annähme.

Bei Substitution der Axe a durch die neue $a' = J$, wo J eine irrationale Funktion von a, ist wie oben bewiesen

$$\frac{1 \cdot b \cdot c \sqrt{\ldots}}{J \cdot b \cdot c \sqrt{\ldots}} = \text{rational};$$

nun kennen wir aber die geforderten Axen a b c nicht, wählen z. B. statt ihrer empirisch a' b c und benutzen a' als Maassstab, dann ist

$$\frac{J \cdot b \cdot c \sqrt{\ldots}'}{\frac{b}{J} \cdot \frac{c}{J} \sqrt{\ldots}'} = J^3$$

natürlich im allgemeinen ein irrationaler Werth.

Mithin genügt bei schiefaxigen Substanzen höchstens je ein einziges Axensystem der LINCK'schen Formel und dieses könnte stets nur empirisch gefunden werden.

Die Lockerung des Krystallgebäudes von Zeolithen unter dem Einfluss von Salzsäure.

Von **F. Rinne** in Hannover.

Mit 6 Figuren.

Hannover, mineralogisch-geologisches Institut der Technischen Hochschule.

Bekanntermassen werden Zeolithe, wie Heulandit, Brewsterit, Desmin, Harmotom, Phillipsit, Chabasit, Natrolith, Analcim u. a. durch Salzsäure unter Hinterlassung eines Rückstandes von pulveriger

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

oder schleimiger Kieselsäure zersetzt. »Kieselgallerte« liefern z. B. die letztgenannten beiden Mineralien, Kieselpulver die vor ihnen aufgeführten.

Benützt man für diese Versuche Spaltblättchen oder Schliffe, so verläuft der chemische Process, im Falle sich colloidale Kieselsäure bildet, wie vorauszusehen, derart, dass die Gestalt der verwandten Blättchen nicht erhalten bleibt; es entsteht ein schleimiges Häutchen ohne bestimmte Form. Hingegen werden Platten von Heulandit, Brewsterit, Desmin, Harmotom, Phillipsit, Chabasit durch Salzsäure umgeändert, ohne dass die Blättchen ihre krystallographische Umrahmung verlieren. Ihr Winkelmass ist gegenüber dem der angewandten Zeolithe, soweit erkennbar, nicht geändert. Dass die Umwandlung indess nicht ganz ohne mechanische Beanspruchung stattfand, deuten zahllose, mikroskopische, maschige Sprünge an, welche die Platten in meist unregelmässiger Weise[1] durchziehen, und die beim Auslaufen in den Rand der Blättchen sie hier und da fein gekerbt erscheinen lassen.

Am widerstandsfähigsten erwiesen sich bei diesen Versuchen Spaltblättchen von Heulandit und Brewsterit, sowie unmittelbar zu benutzende Krystalltäfelchen des Desmins. Leichter zerfallend zeigten sich schon die Schliffe, die von Harmotom, Phillipsit und Chabasit für die Untersuchung hergestellt werden mussten, wohl weil ihre Festigkeit offenbar beim Schleifen durch entstehende Spältchen bereits gelitten hatte, möglicherweise aber auch weil die benutzten Chabasite und besonders Phillipsite mit Salzsäure Rückstände lieferten, die sich, wie mir schien, in ihrem Zusammenhalt schon dem Kieselschleim etwas näherten, wie er z. B. aus Natrolith entsteht.

So kann man also einen Gegensatz aufstellen zwischen dem in sich zusammenhängenden Absatz, den Heulandit, Brewsterit, Desmin, Harmotom, auch noch Chabasit und Phillipsit liefern, und dem schleimigen Rückstand, den man aus Natrolith oder Analcim erhält.

Macht man sich ein Sinnbild von diesen Vorgängen, so lässt sich sagen, dass die Salzsäure, indem sie aus den Bautheilen alle basischen Bestandteile herauslöst und nur Kieselsäure bestehen lässt, das Krystallgebäude des Zeoliths lockert. Diese Lockerung des Gefüges kann zu einer derartigen Schwächung des Baues führen, dass ein bedeutendes Erweichen und ein Verfliessen des mit

[1] Bei Benutzung von Desminplättchen nach dem seitlichen Pinakoid zeigen die Präparate ziemlich regelmässig ein System von Rissen etwa parallel zu den benachbarten Prismenkanten oder ein wenig steiler geneigt, während die Zertheilung der zwischen diesen Parallelrissen liegenden Streifen in Maschen unregelmässiger verläuft. Da in Folge der Zwillingsbildung vier Kanten nach dem Prisma auf $\infty P\infty$ (010) einschneiden, kommt somit durch die erwähnten Maschensysteme eine Theilung der Blättchen in vier, an die vier Prismenkanten sich anschliessende Bezirke zu Stande.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Wasser sich sättigenden Gebildes statt hat, wie man es eben z. B. im Falle des Natroliths oder Analcims beobachtet, die Kieselgallerte liefern. Andernfalls ist diese Schwächung nicht so bedeutend, dass solch freiwilliges Zerfliessen vor sich geht, ja die Standfähigkeit des aus dem Zeolithgebäude abgeleiteten Kieselsäurebaues ist, wie besonders Heulandit, Brewsterit, Desmin, auch Harmotom zeigen, oft noch recht bedeutend.

Glüht man die durch Salzsäure aus Zeolithen erhaltene Kieselsäure, so geht sie durch Wasserverlust in SiO_2 über. Auch bei dieser Veränderung bewahren die erhaltenen Blättchen ihren Zusammenhang, und auf die Weise sind somit künstliche Pseudomorphosen von SiO_2 z. B. nach Heulandit, Brewsterit oder Desmin leicht herzustellen. Die trockenen Kieselpräparate sind weiss, gewiss in Folge der Risse und wegen porigen Aufbaues. Durch Hineinlegen in Oel kann man sie aufhellen.

Im Hinblick auf die oben angestellten Erwägungen war es mir von Interesse, die optischen Eigenschaften der in Rede stehenden Kieselbildungen zu studieren[1] und hierbei die Aufmerksamkeit besonders auf die Frage zu richten, ob sich in dem zwar gelockerten aber nicht eingestürzten Gebäude Anklänge an die Verhältnisse der unberührten Zeolithsubstanz auffinden lassen.

Im Falle ein völliges Zerfliessen der entstehenden Kieselsäure eintritt, also ihren Theilchen keine gesetzmässige Lagerung mehr zukommt, kann von einem solchen Anklang natürlich nicht mehr die Rede sein. Die Kieselgallerten erweisen sich optisch isotrop. Beim Glühen der Substanz, die dabei wasserärmer und schliesslich wasserfrei wird, kommt es zu unregelmässigen Zusammenziehungen, die innere Spannungen und demzufolge flecken- und streifenförmige Polarisationserscheinungen zu Wege bringen, wie man sie ja auch bei den natürlichen Opalen beobachtet. Bei den gut zusammenhaltenden Kieselpräparaten hingegen bemerkt man in der That regelmässige Polarisationserscheinungen. An den wasserhaltigen Produkten sind letztere zwar in Folge nur noch äusserst schwacher Doppelbrechung nicht sonderlich auffällig, bei Benutzung des Gypsblättchens vom Roth 1. Ordnung indes nicht zu übersehen. Glühen der Präparate verursacht eine Kräftigung der Polarisationswirkung und bringt entsprechend besser studirbare Objekte zu stande.

Geht man von Desmin[2] aus, so erhält man eine SiO_2-Pseudomorphose mit optischen Verhältnissen, wie sie schematisch in Fig. 1

---

[1] Die optische Beschaffenheit des Heulandit- und Desminkiesels sind von mir bereits früher (N. Jahrb. 1896, I, S. 139 und 1897, I, S. 41) erwähnt.

[2] Es wurden klare Täfelchen des Desmins von Naals-Oe, Far-Oer, benutzt. Die Umwandlung wurde, wie auch bei den übrigen Zeolithen, meist bei der Wärme des Wasserbades vorgenommen. Die Erhitzungsdauer betrug an 40—50 Stunden, um sicher zu sein, dass der chemische Process zu Ende geführt war.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

angedeutet sind. Die Auslöschungsrichtungen sind aus der Figur zu ersehen. Im convergenten Lichte erkennt man in allen Sektoren der feldergetheilten Blättchen das Interferenzbild um eine negative Mittellinie bei grossem Winkel der optischen Axen. Zum Vergleich

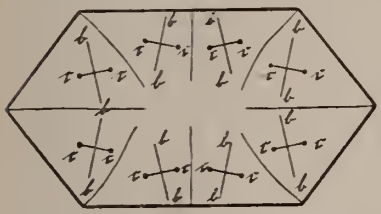

Fig. 1.
SiO_2, aus Desmin hergestellt.

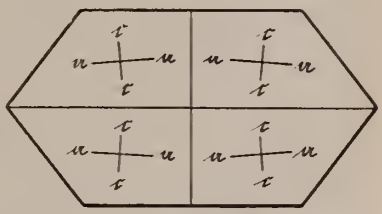

Fig. 2.
Desmin, Tafel nach dem seitlichen Pinakoid.

diene Fig. 2, welche einen unversehrten Desmin optisch kennzeichnet. Stellt man sich das nämliche chemische Produkt aus einem Heulandit-Spaltblättchen dar[1], so ist es mit nicht unwesentlich anderen optischen Eigenschaften ausgestattet, wie Fig. 3 erkennen lässt.

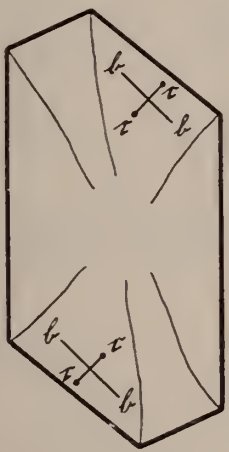

Fig. 3.
SiO_2 aus Heulandit hergestellt.

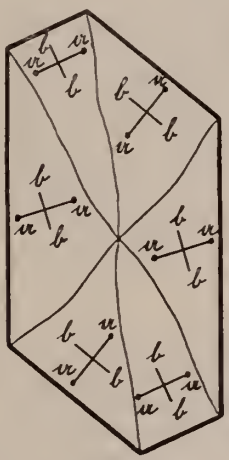

Fig. 4.
Heulandit, Spaltblättchen nach dem seitlichen Pinakoid.

Man findet eine von der des Desmins abweichende Feldertheilung. Indess wie die Sektorenbildung sich bei dem Desminkiesel an die Desmingestalt schliesst, so ist es beim Heulanditkiesel bezüglich

[1] Verwandt wurde Heulandit vom Berufjord, Island.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

der Heulanditform der Fall. Mit Ausnahme des an das Doma sich schliessenden Sektors ist die Doppelbrechung in der Richtung der Plattennormale sehr schwach. Die Lage der Auslöschungsrichtungen war daher nur in dem erwähnten Felde leidlich gut zu bestimmen[1]. Im convergenten, polarisirten Lichte erscheint auch bei den aus Heulandit erhaltenen Pseudomorphosen das Interferenzbild um eine negative Mittellinie. Der Axenwinkel ist aber viel kleiner als bei Desmin, ja ausgenommen auf dem an das Doma sich schliessenden Sektor war kaum eine Oeffnung des dunklen Kreuzes beim Drehen des Präparats zu beobachten, was die erwähnte, sehr geringfügige Doppelbrechung, die im parallelen, polarisirten Lichte auf den betreffenden Feldern beobachtet wird, erklärt. Weiterhin muss vermerkt werden, dass Feldertheilung nur erscheint, wenn auch das Heulanditspaltblättchen solche aufwies, wie es bei dem in Fig. 4

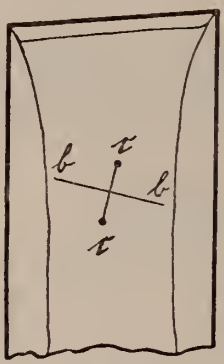

Fig. 5.
SiO_2, aus Brewsterit hergestellt.

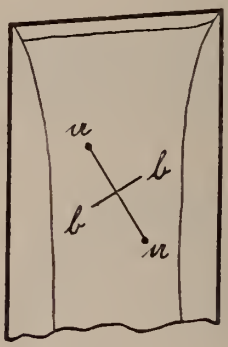

Fig. 6.
Brewsterit, Spaltblättchen nach dem seitlichen Pinakoid.

schematisch dargestellten der Fall ist. Benutzt man ein ganz aussen von einem Heulandit abgespaltenes Blatt, das, wie bekannt, keine solche Sektoren zeigt, so erweist sich auch das aus ihm dargestellte SiO_2-Präparat entsprechend einheitlich und zwar im parallelen, polarisirten Lichte sehr schwach doppelbrechend mit Auslöschungsrichtungen, die etwa denen des Domensektors in Fig. 3 entsprechen. Im convergenten, polarisirten Lichte erscheint auch hier unverkennbar

[1] Man erkennt die Sektorengrenzen bei Heulandit gelegentlich ganz gut im gewöhnlichen Lichte an dem verschiedenen Grade des Durchscheinens der Felder. Der Basissektor ist gegenüber den anderen klarer.

Beim Desminkiesel sieht man oft deutlich trübere, weissliche Zonen, die sich mit nach aussen etwas büschelig verbreitertem Verlauf an den einstigen Zwillingsgrenzen des Desmins (Fig. 2) hinziehen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

das Interferenzbild um eine negative Mittellinie mit kleinem Winkel der optischen Axen.

Beim Brewsteritkiesel hat man ein Bild, das wiederum abweicht von dem, welches die aus Desmin oder Heulandit dargestellten SiO_2-Präparate aufweisen. Man findet das aus einer Spaltplatte hergestellte Kieselblättchen mit einer Feldertheilung versehen (Fig. 5), wie sie dem chemisch unberührten Brewsterit (Fig. 6) in seinem Sektorenaufbau entspricht. Im convergenten, polarisirten Lichte erkennt man auf den chemisch verwandelten Spaltblättchen, wie beim Desmin- und Heulanditkiesel, das Interferenzbild um eine negative Mittellinie, und zwar mit einem sehr kleinen Winkel der optischen Axen in den Seitenfeldern und mit etwas grösserem in dem Centralsektor. Wie bei Heulandit ist das Erscheinen der Felder bedingt durch das Vorhandensein solcher Felder im chemisch unberührten Mineral. Sie finden sich in breiter Entwicklung, wie sie in Fig. 5 gezeichnet sind, nur in Spaltblättchen aus dem Krystallinnern.

Anschliessend an diese Untersuchungen wurden entsprechende an Harmotom, Chabasit und Phillipsit ausgeführt. Der Harmotom[1] lieferte Kieselpräparate, die, insbesondere nach dem Glühen, noch deutliche Wirkung auf das polarisirte Licht erkennen liessen. Schliffe nach dem seitlichen Pinakoid zeigten, wie Harmotom selbst, aber in sehr grosser Abschwächung der Doppelbrechung, Feldertheilung, und zwar eine Abweichung der im stumpfen β-Winkel gelegenen mittleren optischen Elasticitätsaxe von jeweils etwa 5° zur Axe a. Schnitte nach der Basis des Harmotoms lieferten sehr schwach doppelbrechende Kieselblättchen, an denen sich die anscheinend zur Axe a parallele Lage der Richtung der in der Plattenebene grösseren optischen Elasticität wahrnehmen liess.

Noch weniger Wirkung auf polarisirtes Licht zeigten Kieselpräparate, die aus Schnitten nach dem Stamm-Rhomboeder von Chabasit angefertigt wurden[2]. Immerhin liess sich auch hier noch die Wiederkehr der optischen Zweitheilung bei der SiO_2-Pseudomorphose erkennen, wie sie für den Chabasit bekanntermassen charakteristisch ist.

Die aus Phillipsit[3] hergestellten Präparate näherten sich, wie mir schien, vor dem Glühen in ihrer Consistenz bereits etwas der Kieselgallerte, und in optischer Hinsicht erwiesen sich diese Kieselsäure- bezw. (nach dem Glühen) SiO_2-Pseudomorphosen als isotrop.

Beim Ueberblick der erwähnten Verhältnisse ergiebt sich, dass die Umwandlung von Zeolithen in Kieselsäure zum Theil, so bei Natrolith und Analcim, ein Produkt ohne bestimmte Form liefert. Es übt keine Wirkung auf das polarisirte Licht aus, weil für das Bestehen von Doppelbrechung massgebende

---

[1] Von St. Andreasberg, Harz.
[2] Material von Rübendörfl bei Aussig, Böhmen.
[3] Von Richmond, Australien.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Richtungsunterschiede in ihm als colloidaler Substanz nicht vorhanden sind. Anderseits liefern Heulandit, Brewsterit, Desmin, Harmotom unter Erhaltung der Krystallform Kieselsäure (bezw. nach dem Glühen SiO_2), der man auf Grund der beobachteten optischen Verhältnisse gesetzmässige Richtungsunterschiede zuschreiben muss.

Zur Erklärung erscheinen die Thatsachen von Bedeutung, dass die unter dem Einfluss von Salzsäure aus den erwähnten Zeolithen entstandenen SiO_2-theilchen Reste der Silikattheilchen des ursprünglichen Minerals sind, und ferner dass der Zusammenhalt dieser Resttheilchen noch gut gewahrt ist. Hiernach erscheint das Bestehen einer für optische Richtungsunterschiede massgebenden Struktur in diesen künstlichen Pseudomorphosen auch wohl verständlich, ebenso der Umstand, dass die optischen Eigenschaften des Produktes die erwähnten Anklänge an die Verhältnisse des Ausgangsmaterials zeigen. Unter sich weichen die Kieselpräparate in ihrem Aufbau nicht unwesentlich von einander ab, je nachdem z. B. Heulandit, Brewsterit oder Desmin das Ausgangsmaterial war. Also liegt hier der sehr bemerkenswerthe Fall vor, dass die nämliche Substanz (SiO_2) verschiedene physikalische Eigenschaften aufweist je nach ihrer Herstellung aus verschiedenen Körpern.

Den Uebergang zum optisch strukturlosen Kieselschleim liefern die aus Chabasit und besonders Phillipsit herzustellenden Kieselpräparate. Der Zusammenhalt ist hier anscheinend bereits recht locker. Bei Phillipsit insbesondere sind die Theilchen bereits der Art gelagert, dass keine optischen Differenzen nach verschiedenen Richtungen wahrgenommen wurden.

Man könnte die in Rede stehenden Verhältnisse auch in anderer Art umschreiben, und vermerken, dass den aus Zeolithen hergestellten SiO_2-theilchen »an sich« keine Doppelbrechung zukommt, letztere vielmehr beim Heulandit-, Brewsterit- etc. -Kiesel zu den secundären optischen Verhältnissen gehört, die vielen Körpern mit sog. optischen Anomalien gewissermassen übergeprägt sind. Im Hinblick darauf, dass z. B. Glas durch Zug und Druck doppelbrechend wird und darauf, dass der molekulare Verband der Theilchen in isomorphen Mischungen regelmässige Spannungen und damit Polarisationswirkungen hervorruft, könnte man auch die Doppelbrechung des aus Desmin, Heulandit etc. hergestellten Siliciumdioxyds als auf secundären Umständen beruhend sich vorstellen und annehmen, dass die Bautheile unter dem Einfluss regelmässiger Spannungen stehen, die in Folge der noch kräftigen Verkettung der Theilchen in dem zwar gelockerten, aber noch in sich zusammenhaltenden Gebäude vorhanden sind.

Das »normale« aus Zeolithen hergestellte SiO_2 würde dann in den aus Phillipsit erhaltenen Pseudomorphosen vorliegen oder auch, aber ohne Formerhaltung, in der Kieselgallerte, die z. B. aus Natrolith entsteht.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Eine andere Deutung der optischen Wirksamkeit der erwähnten Zeolithkiesel könnte darin bestehen, dass noch Reste eines Zeolithsilikats angenommen würden, welches, entsprechend seiner nur noch geringfügigen Menge, ein schwaches Durchschimmern einer dem Silikat zugehörigen optischen Struktur durch die entstandene, isotrop anzunehmende Hauptmasse veranlassen würde. Dagegen spricht indess der Umstand, dass die erwähnten optischen Eigenarten, auch bei sehr dünnen Präparaten, nach sehr lange währendem, gut 50-stündigen Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbade nicht verschwanden und ebenso beim vielfach wiederholten Kochen in Salzsäure sich nicht änderten, wohingegen die Umwandlung der Zeolithe in die in Rede stehenden Substanzen in heisser Salzsäure sich bereits nach ein paar Stunden vollzogen hatte. Lang andauernde Versuche wurden in der Hinsicht mit Heulandit- und Desminkiesel gemacht, die wegen ihres vortrefflichen Zusammenhaltes hierfür besonders geeignet sind.

Schliesslich spricht gegen die Annahme eines Silikatrestes in den Kieselpräparaten die Wahrnehmung, dass in ihnen bei der chemischen Analyse keine basischen Bestandtheile nachgewiesen wurden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1902

Band/Volume: 1902

Autor(en)/Author(s): Rinne Friedrich

Artikel/Article: Die Lockerung des Krystallgebäudes von Zeolithen unter dem Einfluss von Salzsäure. 594-601