

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

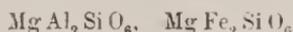
### Zur Frage nach der Zusammensetzung der Pyroxene.

Von C. Doelter.

G. TSCHERMAK stellte 1871 die Theorie auf, daß tonerdehaltige Pyroxene aus den Silikaten:



und den sesquioxidhaltigen Silikaten:



bestehen, daher Ca kleiner als Mg plus Fe ist.

Diese Anschauung wurde dahin von mir und anderen erweitert, daß auch die Sesquoxydsilikate  $\text{Ca Al}_2\text{SiO}_6$  und  $\text{Ca Fe}_2\text{SiO}_6$  vorhanden sein können und daß manchmal, wie in den Fassaiten, ein Überschuß von  $\text{Ca SiO}_3$  vorhanden ist, während A. WAMM wieder einen Überschuß von  $\text{Mg SiO}_3$  nachwies.

Komplizierter sind die natronhaltigen Pyroxene. In diesen finden sich die Silikate  $\text{Na AlSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{Na FeSi}_2\text{O}_6$ , welche ja sichergestellt sind. Es gibt aber auch Pyroxene, in welchen für diese letzteren Silikate nicht genügend Kieselsäure vorhanden ist, so daß man sich gezwungen sah, auch noch die Silikate  $\text{Na Al}_2\text{SiO}_6$  bzw.  $\text{Na Fe}_2\text{SiO}_6$  anzunehmen. Diese erweiterte TSCHERMAK'sche Theorie enthält so viel Faktoren, daß die Berechnungen nicht leicht sind.

C. F. RAMMELSBERG nahm die damals unwahrscheinliche Anschauung an, daß die Silikate  $\text{RSiO}_3$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gemengt seien, während A. KNOP Aluminate  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  und  $\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$  annahm. Wie letzterer bereits bemerkt, ist dann der Unterschied zwischen der Theorie G. TSCHERMAK's und RAMMELSBERG's mehr ein theoretischer, da das Silikat  $\text{Mg Al}_2\text{SiO}_6$  zerlegt werden kann in  $\text{Mg SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

H. E. BOEKE hat die RAMMELSBERG'sche Anschauung wieder neuerdings aufgestellt und durch statistische Daten gestützt.

Die neuerlichen Berechnungen von G. TSCHERMAK zeigen, daß seine Forderung, daß bei Tonerde-Angiten  $\text{Mg} > \text{Ca}$ , in sehr vielen Analysen erfüllt ist.

Dagegen hat vor kurzem F. ZAMBONINI<sup>1</sup> ebenfalls Berechnungen durchgeführt, welche seiner Ansicht nach zeigen, daß die Berechnung nicht den TSCHERMAK'schen Ansichten, wonach

<sup>1</sup> F. ZAMBONINI, Atti R. Accad. Napoli. 16. (1914.)

Ca < Mg + Fe sein muß, entspricht. Er stellt folgende Hypothese auf:

Die Angite bestehen aus:

1. Metasilikaten  $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3$ .
2. Aluminaten und aus  $\overset{\text{III}}{\text{R}}\overset{\text{III}}{\text{R}}_2\text{O}_4$  oder  $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3 \cdot n \overset{\text{III}}{\text{R}}\overset{\text{III}}{\text{R}}_2\text{O}_4$ .
3. dem Silikat  $\overset{\text{III}}{\text{R}}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  oder aus  $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3 \cdot n \overset{\text{III}}{\text{R}}(\text{SiO}_3)_3$ .

Letzteres läßt sich auch als  $\overset{\text{III}}{\text{R}}\overset{\text{III}}{\text{R}}_2(\text{SiO}_3)_4$  auffassen, wenn  $n = 1$  ist. Diese Hypothese ist jedoch, wenn sie auch den Berechnungen entsprechen sollte, eine ziemlich komplizierte, wenn auch zugegeben wäre, daß diese Verbindungen selbständig existieren, bezw. nachgewiesen sind. Dagegen nimmt F. ZAMBONINI für die rhombischen Pyroxene an, daß sie bestehen aus:

1.  $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3$ .
2.  $\overset{\text{III}}{\text{R}}\overset{\text{III}}{\text{R}}_2\text{O}_4$  oder  $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3 \cdot n \overset{\text{III}}{\text{R}}\overset{\text{III}}{\text{R}}_2\text{O}_4$ .
3.  $\overset{\text{III}}{\text{R}}(\text{SiO}_3)_2$  oder  $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3 \cdot n \overset{\text{III}}{\text{R}}_2(\text{SiO}_3)_3$ .

Doch bemerkt er, daß die dritte Komponente bisher in den rhombischen Pyroxenen nicht in Betracht kommt. Diese Hypothese ist jedenfalls nicht einfacher als die von G. TSCHERMAK, sie ist auch nicht nachgewiesen.

### Prüfung auf hypothetische Komponenten.

Diese kann nach folgenden Methoden durchgeführt werden:

1. Berechnung der Analysen auf Grund der Annahme solcher isomorpher Komponenten, welche dieselbe Valenzsumme zeigen (Methode von G. TSCHERMAK).
2. Künstliche Darstellung der hypothetischen Komponenten.
3. Statistische Methode und Projektion vermittelt des GIBBS'schen Dreiecks (Methode von O. BOEKER).
4. Studium der entsprechenden Schmelzkurven, wobei sich die vermutete Verbindung in der Schmelzkurve durch eine Erhöhung anzeigt.

Jede dieser Methoden kann bis zu einer gewissen Grenze zu einem Resultat führen, aber bei Vorkommen von mehreren Komponenten wird eine einzige Methode meistens nicht zum Endziele führen. Es hat eben jede dieser Methoden für sich allein eine gewisse Unsicherheit. Am besten ist jedenfalls die Prüfung nach allen genannten Methoden, doch erweist sich leider auch dies nicht in allen Fällen als durchführbar.

Fehler der Analysen. — Es ist begreiflich, daß nicht alle Analysen als gleichwertig angesehen werden können. Es hat sich dies namentlich in älteren Zeiten, z. B. bei der Diskussion

der Plagioklasanalysen und Epidotanalysen, gezeigt, aus welcher hervorgegangen ist, daß die sorgfältigen Analysen von E. LUDWIG gegenüber den fehlerhaften von A. LASPEYRES und C. F. RAMMELSBERG allein imstande waren, die richtige Formel zu ergeben.

Indessen gibt es von den fraglichen Mineralien immerhin genügend gute Analysen, da in den letzten Jahrzehnten so viele gute Methoden ausgearbeitet worden sind, daß das individuelle Moment bereits eine geringe Rolle spielt. Daß man, wie G. TSCHERMAK<sup>1</sup> mit Recht bemerkt, Schüleranalysen nicht als gleichwertig mit Analysen geübter Analytiker stellen kann, braucht nicht weiter ausgeführt werden. Ebenso ist es wohl allgemein anerkannt, daß, wie G. TSCHERMAK ausführt, gerade bei Augit viele Kristalle durch Einschlüsse verunreinigt sind, daher den Analysen reiner Kristalle nicht gleichwertig sein können.

Nur ist die Ausscheidung von Analysen immer mit Schwierigkeiten verbunden, da ja nicht in allen Fällen über die Analysenmethode, über den Gang der Analyse und über die etwaigen Verunreinigungen Mitteilungen von verschiedenen Autoren gemacht wurden.

Auch können Analysen von demselben Fundort, auch wo exakte Analysen vorliegen, gewisse Unterschiede zeigen, da ja Einsprenglinge oft eine abweichende Zusammensetzung zeigen und als im Gestein befindliche auch an demselben Fundort sich gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung zeigen können.

Eine Berechnung von Analysen, wofern es sich nicht um zwei oder drei oder mehr Komponenten von bekannter Formel handelt, sondern bei welchen nur die eine der Komponenten in reinem Zustande bekannt ist, bietet naturgemäß Schwierigkeiten, welche sich bei zunehmender Zahl der Komponenten vergrößert.

Eine Berechnung, welche bei zwei Komponenten, die bekannt sind, wie bei den Plagioklasen, mit größter Präzision durchgeführt werden kann, wird sogar bei drei bekannten Komponenten schon minder sicher sein. Ist aber unter solchen eine unbekannte, hypothetische Komponente, so kann immer nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gerechnet werden. Nimmt man weitere hypothetische Komponenten, so wächst die Unsicherheit mit der Anzahl derselben.

Überblickt man die Analysen und deren Berechnung bei vielen Silikaten, so kommt man im allgemeinen zu dem Resultate, daß verschiedene Forscher, von ganz entgegengesetzten Ansichten ausgehend, immer eine gewisse Anzahl von Analysen für ihre Ansicht anführen können und daß die Berechnungen dieser ihre Ansicht stützen. Ich verweise nur auf die verschiedenen Ansichten über Turmalin.

<sup>1</sup> G. TSCHERMAK, dies. Centralbl. 1915. p. 225; 1916. p. 1.

Aber selbst wenn die Berechnung eine einfache ist, wie bei Chlorit, wo nach G. TSCHERMAK nur zwei Komponenten zugegen sind (die allerdings wieder in vier zerfallen, da MgO durch FeO vertreten werden kann), lassen sich noch verschiedene Möglichkeiten anstellen.

Einfacher liegt die Sache z. B. bei Granat, wo es sich um Substitutionen von CaO, MgO, FeO oder  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  handelt, wo außerdem die Komponenten im reinen Zustande bekannt sind. Hier ist, wie bei den Plagioklasen, Epidoten und anderen einfachen Fällen, eine genaue Berechnung möglich.

Wo es sich aber um hypothetische Silikate handelt, muß bei Gegenwart einer größeren Zahl solcher starke Unsicherheit eintreten.

Was speziell die Pyroxene anbelangt, so hat nenerdings G. TSCHERMAK ausgeführt, daß eine Anzahl von Analysen seiner Hypothese entspricht, wie schon oben erwähnt. Viele Berechnungen von Angitanalysen, wie die von P. MERIAN, O. MANN, PICCINI, C. DOELTER und vielen anderen ausgeführten, beziehen sich auf Untersuchungen, bei welchen die Analytiker diese unter Annahme der erweiterten TSCHERMAK'schen Theorie durchführten. Durch diese Erweiterung konnte die Berechnung einwandfrei durchgeführt werden. Es gibt aber auch eine Anzahl von Analytikern, welche betonen, daß auch auf diese Art die Berechnung mit der Theorie nicht stimmt. Es scheint gerade bei alkalihaltigen Pyroxenen, welche G. TSCHERMAK und H. E. BÖCKE in ihren letzten Ausführungen nicht berücksichtigt haben, die Schwierigkeit groß. So sah man sich veranlaßt, auch das weitere, vielleicht recht unsichere Silikat  $Na_2Al_2SiO_6$  einzuführen, um die Berechnung vornehmen zu können.

F. ZAMBONINI hat zuletzt eine große Anzahl von Pyroxenanalysen berechnet und kommt zu einem entgegengesetzten Resultate als diejenigen Forscher, welche, wie ich, die erweiterte TSCHERMAK'sche Theorie angenommen hatten. Er verwirft auf Grund seiner Analysenberechnungen die alte ursprüngliche Theorie G. TSCHERMAK's völlig, und stellt die oben p. 186 erwähnte Theorie auf.

Daraus ist wohl ersichtlich, daß die Berechnung derselben Analysen von verschiedenen Forschern sehr verschieden gedeutet werden kann. Die Berechnungsmethode allein kann daher heute nicht unbedingt als entscheidend gelten.

Die Darstellung der Analysen durch die Dreiecksprojektion hat große Vorteile, weil sie gestattet, den Zusammenhang der Bestandteile in den einzelnen Analysen zu überblicken, woraus sich Schlüsse auf die Mischbarkeit ergeben. Man wird daher diese Methode nicht entbehren können. Es sei aber bemerkt, daß ein Fehler derselben oder eine Schwäche darin besteht, daß in der Dreiecksprojektion nur drei Bestandteile in die Rechnung einbezogen

werden können und daß z. B. H. E. BOEKE<sup>1</sup> nur auf CaO, MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Rücksicht nimmt, daß dagegen FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unberücksichtigt bleiben, während wieder F. ZAMBONINI CaO und MgO zusammenzieht. Es scheint aber bei manchen derartigen Gruppen, gerade bei Pyroxen und auch bei Chlorit, ein Zusammenhang zwischen dem Reichtum an Sesquioxyden und an Eisenoxydul zu bestehen, welcher bei Anwendung dieser Methode nicht ausgedrückt werden kann. So habe ich bei den genannten beiden Gruppen die Wahrnehmung gemacht, daß die sesquioxydreichen Chlorite und auch die Pyroxene viel Eisenoxydul enthalten. Dies dürfte, wenn man die statistische Methode in Anwendung bringt, nicht vernachlässigt werden.

Es sind gerade im Pyroxen die wichtigsten Bestandteile FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht immer in Rechnung gebracht worden, was ich als einen Fehler betrachte.

Die synthetische Methode, d. h. Darstellung der aus der Analyse berechneten hypothetischen Komponenten, ist jedenfalls eine der besten. Gelingt es, die aus den Analysen nach der TSCHERMAK'schen Methode berechneten theoretischen Komponenten darzustellen, so wird ein Einwand gegen ihre Existenz wohl hinfällig sein. Würde z. B. das Silikat MgAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> herstellbar sein, so wäre die früher erwähnte Berechnungsweise wohl als nahezu sichere zu bezeichnen. Leider ist dies in vielen Fällen nicht möglich. Es fragt sich nun, ob die Fehlversuche zur Darstellung derartiger Komponenten dazu berechtigen, diese Komponenten als überhaupt nicht existierende zu betrachten. Meiner Ansicht nach ist dies nicht gerechtfertigt, wie einige Beispiele zeigen.

An der Existenz des Silikates Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, dem reinen Grossularsilikat, kann, wie aus den Analysen hervorgeht, nicht gezweifelt werden. Auch ist die Verbindung synthetisch von A. GORGEV dargestellt worden. Sie ist aber aus reinem Schmelzfluß nicht herstellbar, und gelang es G. A. RANKIN<sup>2</sup>, welcher das System CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> untersuchte, nicht, das betreffende Silikat herzustellen, weil dasselbe bei seinem Schmelzpunkte unstabil ist. Ebenso gelang es ihm nicht, den Gehlenit darzustellen, wohl aus demselben Grunde.

Dies zeigt, daß die Nichtherstellung aus dem Schmelzfluß keinen Beweis abgeben kann für die Nichtexistenz der betreffenden Verbindung.

Ferner zeigen die Synthesen, daß manche Silikate rein nicht herstellbar sind, wohl aber, wenn eine Beimengung oft nur in geringer Menge isomorpher Bestandteile vorliegt. Viel wichtiger als

<sup>1</sup> H. E. BOEKE, Zeitschr. f. Krist. 53. 445 (1914) und dies. Centralbl. 1915. 422.

<sup>2</sup> G. A. RANKIN, Zeitschr. f. anorg. Chem. 92. 213 (1915)

die Schlüsse aus negativen Resultaten ist die Erprobung in diesem speziellen Falle, ob es möglich ist, den sog. Bisilikaten von der Formel  $R\text{SiO}_3$  die Sesquioxyde  $R_2\text{O}_3$  in variablen Mengen beizumengen und daraus Pyroxene darzustellen.

Es würde sich also um die Frage handeln, ob Tonerde und Eisenoxyd in den Silikaten  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$  oder in dem als Doppelsalz betrachteten Diopsidsilikat  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  löslich sind und bis zu welcher Grenze dies der Fall ist. Dasselbe Studium müßte auch mit  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  angestellt werden, da, wie wir sahen, diese Verbindung von A. KNOP und neuerdings von F. ZAMBONINI angenommen wurde. Es ist auch möglich, daß die letztere Untersuchung von größerem Werte ist, da doch aus den letzten Berechnungen von G. TSCHERMAK zu schließen ist, daß bei natronfreiem im allgemeinen  $\text{Ca} < \text{Mg} + \text{Fe}$  ist.

Die Versuche von E. FIXEK und von VERA SCHUMOFF-DELEANO haben aber ergeben, daß das Diopsidsilikat imstande ist, bis ca. 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu lösen.

Das Studium der Schmelzkurven ist dagegen nicht von Belang: allerdings müßte der Theorie nach jede Verbindung auf der Schmelzkurve ersichtlich sein. Die nähere Betrachtung der bisher untersuchten Schmelzdiagramme von zwei und auch von drei Komponenten zeigt aber, daß manche Verbindungen in dem Schmelzdiagramm nicht erscheinen, und zwar aus dem früher angeführten Grunde, weil sie instabil sind. So erscheint der Akermanit nicht in dem Schmelzdiagramm  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , welches von L. DAY<sup>1</sup> und Mitarbeitern untersucht wurde. Auch die Verbindung  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  zerfällt.

Man kann daher aus der Nichtbemerksbarkeit einer Verbindung in der Schmelzkurve daraus nicht den Schluß ziehen, daß diese überhaupt nicht existenzfähig sei.

### Zusammenfassung.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Hypothese G. TSCHERMAK's bei sehr vielen Analysen zutrifft. Doch ist dies auch bei der mir weniger wahrscheinlichen Hypothese von F. ZAMBONINI der Fall. Selbstverständlich müssen auch die Analysen mit der Hypothese von C. F. RAMMELSBURG, bezw. H. E. BOEKE, auflösbar sein, weil sich ja die TSCHERMAK'schen Silikate in  $R\text{SiO}_3 + R_2\text{O}_3$  auflösen lassen.

Daraus möchte ich schließen, daß ein Beweis für die eine oder andere Hypothese sich auf dem Wege der Rechnung nicht mit Sicherheit erbringen läßt und daß es sich nur um einen größeren oder geringeren Grad von Wahrscheinlichkeit handeln kann.

<sup>1</sup> L. DAY und Mitarbeiter, TSCHERMAK's Min. Mitt. 26, (1906.)

Ich halte es daher nicht für berechtigt, wenn sowohl H. E. BOEKE als auch F. ZAMBONINI aus ihren Berechnungen und statistischen Aufstellungen den Schluß ziehen, daß die TSCHERMAK'sche Theorie erledigt sei. Tatsächlich sind Hunderte von Analysen nach der von mir erweiterten Theorie berechnet worden. Allerdings gilt dafür das oben Gesagte.

Andererseits läßt sich wegen der vorhin angeführten Gründe auch kein wirklicher Beweis für diese Theorie erbringen, weil die betreffenden Silikate nicht hergestellt werden konnten.

Da einerseits die Mischbarkeit von  $MgSiO_3$  mit  $CaMgSi_2O_6$  von E. T. ALLEN und P. WHITE erwiesen war und andererseits die auf meine Initiative angestellten Versuche von E. FIEK und dann namentlich von V. SCHUMOFF-DELEANO den Beweis erbracht haben, daß das Diopsidsilikat imstande ist, bis ca. 15% Tonerde zu binden, so ist auch die zweite Anschauung, wonach  $R_2O_3$  sich in fester Lösung befindet, möglich.

## Beobachtungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten reinen Schmelzen.

Von R. Nacken in Tübingen.

Mit 6 Textfiguren.

Durch direkte Messung der Temperatur eines in seiner reinen unterkühlten Schmelze wachsenden Kristallpolyeders konnte ich<sup>1</sup> zeigen, daß im Innern des Kristalls und damit auch auf den ihn allseitig umgebenden, wachsenden Flächen die Temperatur des Schmelzpunkts nicht erreicht wird. Hierzu dienten 1—2 cm im Querschnitt messende Kristalle, in deren Mitte die Lötstelle eines Thermoelementes angebracht war. Sie wurden in die unterkühlten Schmelzen eingetaucht und sich selbst überlassen. Würde bei dieser Anordnung auf den Flächen, die den schwebend wachsenden Kristall allseitig umgeben, Schmelztemperatur geherrscht haben, so hätte sich diese auch im Innern einstellen müssen, zumal die Drähte des Thermoelementes dünn waren und die Kristalle beträchtlich. Es stellte sich dagegen eine niedrigerere Temperatur ein, die mit verstärkter Unterkühlung sank, woraus geschlossen werden konnte, daß die wachsenden Flächen Schmelztemperatur nicht besaßen.

<sup>1</sup> R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min. etc. 1915. II, 133 f.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1917

Band/Volume: [1917](#)

Autor(en)/Author(s): Doelter Cornelius

Artikel/Article: [Zur Frage nach der Zusammensetzung der Pyroxene. 185-191](#)