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

Synthetische Versuche zur Pyroxengruppe.

Von **Vera Schumoff-Deleano** (Wien).

Mit 3 Textfiguren.

In dem II. Band des Handbuches der Mineralchemie hat C. Doelter auf p. 533 eine dankenswerte Zusammenstellung von Pyroxenanalysen gegeben [1]. Es ergibt sich, daß unter 300 Analysen kaum 20 existieren, die einen Tonerdegehalt von mehr als 10 % besitzen. Am reichsten an Tonerde sind die alkalireichen Pyroxene (bis 10 % Alkali), da in ihnen das Silikat $NaAlSi_2O_6$ enthalten ist. Ähnliches gilt für das Eisensesquioxyd. Abgesehen von den ägirinhaltigen Pyroxenen, die auch Alkali ($NaFeSi_2O_6$) enthalten, ist der Gehalt an Fe_2O_3 zumeist ein geringer. In den alkalihaltigen Augiten wird der Gehalt von 17 % erreicht, während die alkalifreien Pyroxene nur 8—12 % Fe_2O_3 aufnehmen können.

Eine andere Frage ist die, ob großer Tonerdegehalt neben großem Eisengehalt möglich ist. C. Doelter berechnete die Analysen und fand, daß nur in den seltensten Fällen ein hoher Gehalt beider Sesquioxyde vorkommt. In einem Augit der Vulkane von Cap Verden fand C. Doelter z. B. neben 16,97 % Tonerde 15,37 % Eisenoxyd. Im allgemeinen zeigen Pyroxene mit sehr hohem Tonerdegehalt einen niedrigeren Gehalt an Eisenoxyd und umgekehrt.

Einige wenige Diopside existieren, die vollständig Fe-frei sind; ihr Tonerdegehalt reicht bis etwa 7 % (Augite von Bathurst und Amity, New York). Der von C. Doelter analysierte Augit von Praya (Cap Verden) enthält mit 14,01 % Al_2O_3 nur 2 % Fe_2O_3 [2]; umgekehrt enthält der von A. Knop analysierte Augit aus dem Phonolith von Oberschaffhausen neben 13,23 % Fe_2O_3 nur 0,53 % Al_2O_3.

C. Doelter hält es für möglich, die Tonerdeaugite als der Formel $n(CaMgSi_2O_6) \cdot Al_2O_3$ entsprechend aufzufassen [3]. E. Fixek stellte Mischungen von Diopsid mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 her und erhielt homogene Schmelzen bis etwa 10 % Al_2O_3 [4]. G. Tschermak [5] hatte auf Grund der Analysen von Rammelsberg die Ansicht ausgesprochen, daß der tonerdehaltige Augit als Mischkristall von $Ca(Mg, \ddot{Fe}, Mn)Si_2O_6$ (Diopsid in weiterem Sinne) und des hypothetischen Silikates $(Mg, \ddot{Fe}, Mn)(Al, \overset{\cdots}{Fe})_2SiO_6$ aufzufassen sei.

[1] C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. 2. 4. 533.

[2] C. Doelter, Tscherm. Min.-petr. Mitt. 5. 230. (1883.)

[3] C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. 2. 586.

[4] E. Fixek, ebenda. 586.

[5] G. Tschermak, Min. Mitt. 1871. 30. — Beilage des Jahrb. k. k. geol. R.A. 21.

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

F. Zambonini[1] hat Berechnungen ausgeführt, welche seiner Ansicht nach zeigen, daß der Ca-Gehalt nicht kleiner als der Mg- und Fe-Gehalt sein muß.

Auf Grund späterer Analysen mußte man aber allmählich eine große Zahl von isomorphen Silikaten heranziehen, um die chemische Natur dieser Pyroxene richtig deuten zu können[2]. Bei Tonerdezusatz in Form des Silikates $MgAl_2SiO_6$ muß der prozentische Gehalt der Pyroxene an Kalk kleiner werden gegenüber dem von Magnesia[3]; bei viel Tonerde kann sich ein Teil der Tonerde auch mit dem Kalk verbinden und Kalkaluminate bilden. Die Tschermak'sche Ansicht verlangt also, daß in den Pyroxenanalysen der Gehalt an Mg größer sei als im theoretisch reinen Diopsid. C. F. Rammelsberg[4] meinte, daß die Tonerde mit den Metasilikaten von Ca, Mg, Fe eine isomorphe Reihe bilde. J. Morozewicz[5] ist der Ansicht, daß der Gehalt des Silikates MeR_2SiO_6 in den Pyroxenen desto größer ist, je mehr Oxyde vom Typus R_2O_3 das Magma enthält, und daß die Tonerde in den Pyroxenen nur die Rolle eines unbeständigen und zufälligen Bestandteiles spiele. Das Magma ist an Tonerde übersättigt, wenn der Überschuß derselben als Spinell oder Korund zur Ausscheidung kommt. J. Morozewicz wie früher schon C. Doelter[6] stellte auch Schmelzen mit bis 73 % des Silikates MeR_2SiO_6 her und erhielt Kristalle mit einer sehr kleinen Auslöschungsschiefe auf (010) mit ca. 8°.

C. Doelter und E. Dittler[7] versuchten das hypothetische Silikat $MgAl_2SiO_6$ rein darzustellen; es gelang ihnen zwar, durch Sinterung rhombische Prismen mit aufgesetztem Doma zu erhalten, aber aus dem Schmelzflusse schied sich neben Glas nur Spinell aus. Bei 1400° (Sinterung) kristallisiert neben Spinell noch ein zweites Silikat von geringerer Lichtbrechung, das in feinen, zwillingslamellierten Nadeln (γ' in der Längsrichtung) mit gerader Auslöschung in der Schmelze erscheint: es scheint folgende Reaktion stattzuhaben: $2MgAl_2SiO_6 = MgO . Al_2O_3 + MgAl_2Si_2O_8$ (Magnesia-Anorthit).

H. E. Boeke[8] wählte, um die Konstitution der Pyroxene zu untersuchen, neuerdings die von Gibbs eingeführte Tetraederdarstellung mit den Komponenten SiO_2, CaO, MgO ($\ddot{F}eO$) und

[1] F. Zambonini, Atti R. Accad. Napoli. 16 (1914).
[2] C. Doelter, Tscherm. Min.-petr. Mitt. 283. 1877.
[3] G. Tschermak, l. c.
[4] C. F. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie. I. 1875. 408.
[5] J. Morozewicz, Tscherm. Min.-petr. Mitt. **18**. 105.
[6] C. Doelter, N. Jahrb. f. Min. etc. 1884. II. 51.
[7] C. Doelter und E. Dittler, Über einige Mineralsynthesen. K. Akad. d. Wissensch. Wien. Math.-naturw. Kl. **121**. Abt. I. 1912.
[8] H. E. Boeke, Zeitschr. f. Krist. u. Min. **53**. 445. 1914.

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

Al_2O_3 (Fe_2O_3) und trug die Analysen der in Frage kommenden Augite als Raumpunkte in das Tetraeder ein. Als Resultat sprach H. E. Boeke die zuerst von Rammelsberg geäußerte Ansicht aus, daß der tonerdehaltige monokline Augit im wesentlichen ein Mischkristall der Komponenten SiO_2, CaO, (Mg, Fe) O und (Al, Fe)$_2O_3$ ist, dessen Sättigungsgrenze in der Tetraederdarstellung ein sehr kleines Raumfeld in Gestalt einer keilförmig abgeflachten Birne ergibt, deren Längsrichtung in der Verbindungslinie Diopsid—Enstatit liegt. Nur wenige Analysen entsprächen nach H. E. Boeke der Tschermak'schen Annahme, und die Wahl des Silikates (Mg, Fe) (Al, Fe)$_2$ SiO_6 als Augitkomponente wird deshalb von H. E. Boeke abgelehnt.

G. Tschermak[1] hält der Boeke'schen Anschauung entgegen, daß die von Boeke versuchte Darstellung aus mehreren Gründen weniger geeignet sei zur Klärung der Konstitutionsfrage als die von Tschermak gewählte Rechenmethode. Der Nachweis der Existenz des Tschermak'schen Silikates $MgAl_2SiO_6$ ist vornehmlich deswegen nicht zu erbringen, weil die für die Berechnung notwendigen Prämissen einen voreingenommenen Standpunkt enthielten, der überdies noch durch die Aufnahme der alkalihaltigen Augite wesentlich beeinflußt wird. Ohne zu dem einen oder anderen Standpunkt von vornherein Stellung zu nehmen, soll im folgenden versucht werden, auf experimentelle Grundlage gestützt, der Lösung dieser interessanten Frage näherzukommen. Mehrere Tatsachen helfen uns über die ersten Schwierigkeiten hinweg: der mißlungene Versuch einer synthetischen Darstellung des künstlichen Silikates $MgAl_2SiO_6$ und der entsprechenden Calciumverbindung, die erfolgreichen Versuche über die Herstellung fester Lösungen, sowie der Nachweis natürlicher Mineralien von demselben Konstitutionscharakter. Außerdem ist untersucht worden, inwieweit die Silikate $\alpha CaSiO_3$ und $MgSiO_3$ Tonerde aufnehmen können; bei letzterem Silikat tritt aber noch sehr viel leichter als beim $\alpha CaSiO_3$ eine Spaltung in Spinell und Sillimanit ein.

Angeschlossen wurden vergleichende Versuche über die schon von J. Morozewicz studierte Löslichkeit des Spinells und Enstatites. Es ist bekannt, daß Silikate imstande sind, kleinere Mengen von H_2O, SiO_2 oder Al_2O_3 aufzunehmen und eine homogene, kristallisierte Masse zu bilden. Beispiele sind das Nephelinsilikat, das Kieselsäure in fester Lösung aufzunehmen vermag, ferner bildet das Kalkmetasilikat feste Lösungen mit dem Orthosilikat des Kalkes, auch kann Tonerde in fester Lösung aufgenommen werden wie im Tricalciumsilikat, Enstatit vermag bis zu 5% Diopsid aufzulösen, die Löslichkeit von $CaSiO_3$ in Diopsid geht bis zu 3%. Vom Tricalciumsilikat ist ferner bekannt geworden, daß es durch

[1] G. Tschermak, dies. Centralbl. 1915. p. 225; 1916. p. 1.

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

kleine Mengen Tonerde, die es in fester Lösung aufnimmt, erst existenzfähig und volumenbeständig wird[1]. Noch viele andere Beispiele über feste Lösungen von Silikaten mit Oxyden sind bekannt geworden. Um festzustellen, welche Menge Al_2O_3 und Fe_2O_3 der Diopsid aufzunehmen imstande ist, ohne daß sich beide Komponenten gesondert ausscheiden, wurden mehrere Versuche ausgeführt:

I.

1. Diopsid mit 4,5 % Al_2O_3.

Das im Kohleofen hergestellte Kristallisationsprodukt enthält mehrere bis 2 mm große Kristalle, die nach der c-Achse entwickelt sind und in Schnitten parallel (010) eine Auslöschungsschiefe $c\gamma$ zwischen 40—45° erkennen lassen. In Schnitten ⊥ zur optischen Achse gewahrt man ferner positiven Charakter der Doppelbrechung. Die Lichtbrechung der Kristalle, nach γ' gemessen, beträgt die des Jodmethylens.

Man erkennt aus dem großen Werte für $c\gamma$, daß die Schmelze nicht mehr aus reinem Diopsid besteht, sondern daß der Pyroxen Tonerde aufgenommen hat. Die Schmelze ist homogen erstarrt und enthält nahezu kein Glas. Die Kristalle sind nun nicht mehr langleistenförmig, sondern mehr kurzprismatisch mit terminalen Begrenzungsflächen nach {111}, ähnlich wie bei Diallag: der Diallag besitzt einen größeren Gehalt an Oxyden vom Typus R_2O_3 als der Diopsid, so daß die Kristalle der Schmelze als diallagähnliche Pyroxene bezeichnet werden können.

Unter der Annahme, daß ein Teil der Tonerde lockerer an das Diopsidmolekül gebunden ist als der Rest, wurden einige chemische Versuche ausgeführt. Bei einer oberflächlichen Prüfung der Pyroxenschmelze mit Natronlauge zeigte sich nämlich, daß immer nur ganz kleine Mengen Tonerde in Lösung gehen. Es wurde versucht, mit Hilfe von Ätznatronlösung eine wenigstens teilweise Trennung der Tonerde vom Diopsid durchzuführen. Diopsid ist in $\frac{1}{1}$-Normallauge beträchtlich löslich, wenn man das durch das 0,25 mm-Maschensieb gesiebte Pulver 2 Stunden am Wasserbad behandelt. Die Kristallbruchstücke sind oberflächlich stark angeätzt, und im Filtrat erhält man Magnesia und Kalk. Mehrere Versuche wurden ausgeführt, bis in der Konzentration 20 g auf 1 l ($\frac{1}{2}$ normal) eine geeignete Lösung gefunden wurde, die den reinen, Al_2O_3-freien Diopsid langsam angreift, aber die zweite Komponente, das Glas, leicht löst.

Ca. 0,5 g Schmelze wurden mit 50 cm³ Lösung digeriert. Die Behandlung mit $\frac{1}{2}$ n Natronlauge ergab 0,54 % Tonerde.

[1] E. S. Shepherd und G. A. Rankin, l. c.

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

Die Analyse des Rückstandes[1] war:

SiO_2	49,69
Al_2O_3	3,50
CaO	25,98
MgO	19,28
	98,45

Die Zusammensetzung der Schmelze entspricht ungefähr der eines Diallages[2]; nur enthält der natürliche Pyroxen ca. 3 % Fe_2O_3, auch ist der Kieselsäuregehalt etwas höher, 51,45 % gegenüber 49,69 % der Schmelze.

2. Diopsid mit 9 Gew.-% Al_2O_3.

Die Schmelze enthält in einer kleinkörnigen Grundmasse große Augitkristalle mit 40—45° Auslöschung gegen γ. Es ist kein Glas zur Ausscheidung gekommen. Die Behandlung mit $\frac{1}{2}$ n Natronlauge ergab 0,37 % Tonerde.

Die Analyse des Rückstandes ergab:

SiO_2	47,40
Al_2O_3	8,50
CaO	22,56
MgO	19,88
Summe	98,34

Die Analyse des Rückstandes zeigt Ähnlichkeit mit dem von T. St. Hunt analysierten eisenfreien Augit von Bathurst[3], dessen optische Eigenschaften sich denen eines Basaltaugites nähern. U. d. M. erkennt man größtenteils unzersetzten Pyroxen, der von der Lauge nur oberflächlich schwach korrodiert wurde; die schmalen Glasleisten, die die Kristalle umgaben, wurden aufgelöst.

3. Diopsid mit 15 % Tonerde.

50 g Diopsid wurden mit 15 % Tonerde im Kohleofen zu einem Glase geschmolzen, das Glas gepulvert und im elektrischen Senkröhrenofen 4—5 Stunden langsam kristallisieren gelassen. Da die optische Untersuchung ergab, daß neben Kristallskeletten noch Glas vorhanden war, wurde danach durch ca. 14 Stunden von neuem erhitzt und ein glasfreies Produkt erhalten, das u. d. M. folgende Eigenschaften zeigte: Neben Kristallskeletten, die die zum Schluß verfestigte Zwischenmasse bilden, finden sich kleine rhombische Leisten von gerader Auslöschung und γ' in der Längsrichtung. Die Lichtbrechung dieser Kristallprismen, nach γ' gemessen, war 1,584. Es hatte sich ein Silikat gebildet, das neben

[1] Der Rückstand wurde u. d. M. geprüft und bestand aus unzersetztem Diopsid.

[2] Diallag von Syssert (Ural). E. Mattirolo und E. Monaco, R. C. R. Acc. Torino 1884 und Zeitschr. f. Krist. 9, 581, 1884.

[3] T. St. Hunt, Journ. f. prakt. Chem. 62, 496, 1854.

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

dem Pyroxen auskristallisiert war. Dieses Silikat ist das früher beschriebene, aus zwillingslamellierten Nadeln bestehende, anorthitähnliche Mg Al-Silikat[1].

4. Diopsid mit 17% Al_2O_3.

Von dieser Mischung wurde vorerst ein Vorrat von ca. 30 g im Kohleofen angefertigt und das entstandene Glas fein gepulvert; einige Gramm davon wurden im elektrischen Senkröhrenofen und im Fourquignonofen nach dem Schmelzen einer möglichst langsamen Abkühlung unterworfen.

Neben Glas erkennt man u. d. M. diallagähnliche Pyroxene: kurzprismatische Kristalle mit terminaler Endigung, verwachsen mit einem Aggregat langer, γ' in der Längsrichtung zeigender Nadeln von gerader Auslöschung und einer Lichtbrechung $> 1,66$; die parallel verwachsenen Nadeln besitzen auch geringere Doppelbrechung gegenüber den größeren Pyroxenkristallen. Es handelt sich offenbar um Enstatit, der sich z. T. aus den Bestandteilen des Diopsides gebildet hatte.

Die Auslöschung der Augitkristalle ist eine größere als bei reinem Diopsid. Auf (010) gegen die Spaltrichtung nach (110) gemessen ergibt sich im Durchschnitt ca. 41°. Trotzdem das Produkt bereits Inhomogenität erkennen läßt, wurde eine Trennung auf chemischem Wege versucht. Wie später erörtert werden wird, vermag auch der Enstatit mit Tonerde feste Lösungen zu bilden; da eine Trennung beider Pyroxene sich nicht durchführen ließ, so bedeutet die folgend angeführte Analyse die chemische Zusammensetzung des vom Glase getrennten Rückstandes, bestehend aus rhombischem und monoklinem Pyroxen. Vorversuche ergaben, daß die Konzentration der Lauge auf $\frac{1}{4}$ der Normalität herabgesetzt werden mußte, sollte der kristallisierte Rückstand ziemlich unversehrt erhalten bleiben. Die Analyse des Rückstandes war:

SiO_2	46,72
Al_2O_3	15,31
CaO	22,11
MgO	17,18
Summe	101,32

Die Analyse zeigt, daß Augit ca. 15% Tonerde aufnehmen kann; bei höherem Gehalt an Tonerde entsteht ein Gemenge von Enstatit, Klinoenstatit und Anorthit neben viel Glas. Bei 20% Tonerdezusatz entsteht bei rascher Abkühlung auch das hexagonale Kalksilikat und Sillimanit. Von der oben bestimmten Grenzzahl aufwärts gelingt es auch bei langsamer Abkühlung nicht mehr, homogene Tonerdeaugite zu erhalten.

---

[1] C. Doelter und E. Dittler, Über einige Mineralsynthesen. Kais. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-naturw. Klasse. **121**. 1912.

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

Die obige Zahl — 15 % — bezieht sich sonach schon auf ein Gemenge von Diopsid und Enstatit; doch dürfte das reine Diopsidsilikat bei entsprechend langsamer Abkühlung diese Menge Tonerde noch aufnehmen können, was in der Natur sicher der Fall ist. Die Schmelzpunkte 1200° und 1220° im Diagramm beziehen sich auf ein solches Gemisch von reinem Diopsid mit 15 % Tonerde, das im elektrischen Ofen nach 24stündiger Abkühlung erhalten werden konnte.

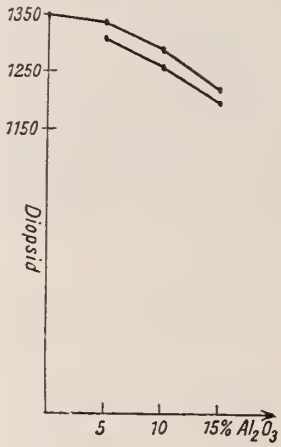

Fig. 1.

Die Kurven des Diagrammes zeigen ein stetes Fallen der das Intervall begrenzenden Punkte und deuten auf feste Lösungen; da Schmelzen mit mehr als 15 % Tonerde inhomogen sind, so wäre die Lücke sehr groß; sie reicht wahrscheinlich bis zur reinen Tonerdekomponente, die bei 2020° schmilzt. Ein eutektisches Gemisch ist nicht realisierbar. Interessant ist ein Vergleich der beiden folgenden Schmelzen:

1. $MgSiO_3$ + 40 Mol.-% Al_2O_3 und
2. $MgSiO_3$ + 50 Mol.-% Al_2O_3.

Wenn man ca. 40 g der beiden Schmelzen im Kohleofen kristallisieren läßt, so erhält man bei 2 dasselbe Produkt wie oben beschrieben: Spinell und Glas. Das Gemenge 2 entspricht auch tatsächlich theoretisch dem hypothetischen Silikate $MgAl_2SiO_6$. Verringert man die Tonerdemenge um nur 10 %, so bildet sich neben Spinell und Glas auch Enstatit. Aus einer Schmelze von 1 Mol. MgO + 1 Mol. SiO_2 kann sich also Enstatit nur solange ausscheiden, als die Tonerdemenge nicht über 40 % beträgt im Verhältnis zum Gesamtgewichte. Schmilzt man $MgAl_2SiO_6$ im Kohleofen, so erhält man neben Spinell nur Glas, das aus SiO_2 besteht. Das aus Spinell bestehende Produkt des Kohleofens wurde feinst gepulvert und unter Zusatz von etwas MoO_3 (als Kristallisator) durch mehrere Stunden einer Temperatur von 1400—1450° ausgesetzt; es war stark zusammengesintert und bestand u. d. M. neben noch größtenteils vorhandenem Spinell aus sehr viel schwächer lichtbrechenden (n etwas $< 1{,}47$), die Zwischenräume zwischen den Spinellkristallen ausfüllenden schwach doppelbrechenden Kristallblättchen mit der Orientierung α parallel der Längsrichtung. Die auf der Basis liegenden Blättchen sind isotrop: Tridymit, der sich leicht in dem Temperaturbereich von 870—1470°[1] aus dem Glase bilden konnte.

[1] Cl. N. Fenner. Zeitschr. f. anorg. Chem. 85. 157. (1914.)

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

Wir erhalten demnach zusammenfassend folgendes Ergebnis:

Die Verbindung $MgAl_2SiO_6$ ist an und für sich unstabil. Möglicherweise entsteht sie bei langandauernder Erhitzung unter dem Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Komponente MgO (Sinterung), doch scheint sich hiebei nach den Versuchen von C. Doelter und E. Dittler eher Mg-Anorthit zu bilden. Oberhalb 1400° erhält man Spinell und Glas. Und erhitzt man dieses Gemisch auch noch so lange Zeit unter der Sintertemperatur und im feinstgepulverten Zustande, so bleibt die eine Komponente dieselbe, während das Glas zu Tridymit wird. Vielleicht ist es möglich, daß das Silikat $MgAl_2SiO_6$ bei Anwesenheit von Wasserdampf stabil wird. Versuche hierüber wären noch durchzuführen.

II.

1. Diopside mit Zusatz von Eisenoxyd.

Die Diopside verändern mit Aufnahme des Hedenbergitsilikates $CaFeSi_2O_6$ ihre optischen Eigenschaften. Nach G. Tschermak nimmt die Auslöschungsschiefe $c\gamma$ mit der Zunahme des Eisengehaltes zu; ebenso steigt die Größe des wahren Achsenwinkels um die positive Mittellinie.

Es wurden drei Versuche ausgeführt, die den Zweck hatten, zu untersuchen, wie sich Mischungen von Diopsid mit reinem Eisenoxyd verhalten.

Erst neuerdings ist von W. E. Ford[1] gezeigt worden, daß das Eisenoxydul auf die physikalischen Eigenschaften (Größe des Achsenwinkels, Achsenebene, Auslöschungsschiefe) der Hornblenden größeren Einfluß ausübt als das Eisenoxyd[1]. Nur bei den glaukophanähnlichen Hornblenden wirkt in gleicher Weise auch das Eisenoxyd. Tonerde vergrößert nach F. J. Wiik[2] die Werte für die Auslöschungsschiefe; doch wurde diese Theorie von W. E. Ford und anderen bekämpft.

a) Schmelzen mit Fe_2O_3.

Es wurden drei Schmelzen mit 5, 10 und 15 % Fe_2O_3 hergestellt. Die Schmelzen waren zwar nicht vollständig homogen auskristallisiert, da immer etwas metallisches Eisen ausreduziert war, doch war von dem Pyroxen ein großer Teil des Eisens aufgenommen worden.

Die Schmelzen waren kleinkörnig auskristallisiert, die größten Pyroxenkristalle zeigte die Schmelze mit 15 % Fe_2O_3, in der eine größere Anzahl Schnitten nach der Basis sich vorfand.

---

[1] W. E. Ford, Zeitschr. f. Krist. **54**. 15 (1914); auch G. Tschermak, Min. Mitt. (1871) 17 und St. Kreutz, Tscherm. Mitt. **27**. 250 (1908).

[2] F. J. Wiik, Zeitschr. f. Krist. **7**. 79 (1883).

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

Schmelzpunktsbestimmungen wurden nicht ausgeführt, weil die Produkte nicht vollkommen homogen waren. U. d. M. zeigte sich eine Zunahme der Auslöschungsschiefe $c\gamma$ bis 45° bei den eisenreichsten Kristallen.

2. Diopside mit beiden Sesquioxyden.

Eisenoxyd und Tonerde werden zusammen nur z. T. vom Diopsid aufgenommen, und es tritt bei größerem Oxydzusatz fast stets eine Aufspaltung des Pyroxens ein, so daß die Bildung des Silikates $RO . R_2O_3 . SiO_2$ ermöglicht wird. Schon C. Doelter beobachtete, daß in einer Mischung von 68 proz. Diopsid, 7 proz. Tonerde und 25 proz. Eisenoxyd Plagioklas (Anorthit) entsteht. Die Tonerde verbindet sich leicht mit Kieselsäure und Kalk, die dem Diopsid entzogen wird, zu triklinem Feldspat[1]. Noch leichter geschieht dies, wenn an Stelle von Diopsid eine Kalk-Magnesia-Kieselsäuremischung im Oxydverhältnis 1 : 1 : 2 mit Tonerde zusammengeschmolzen wird.

Die CO_2- und H_2O-hältigen Mischungen der Silikate des Kalkes, der Magnesia und des Eisens wurden in folgenden Gewichtsverhältnissen im Kohleofen geschmolzen:

12,80 g $CaSiO_3$
15.84 g $MgSiO_3$
1,75 g $FeSiO_3$
mit 2,78 g Al_2O_3
und 0,92 g Fe_2O_3

entsprechend einem Pyroxen der Zusammensetzung:

$8\,CaSiO_3 . 8\,MgSiO_3 . FeSiO_3$
$+$ 15 Mol.-% Al_2O_3
5 Mol.-% Fe_2O_3.

Man erhält ein graugefärbtes Glas, das im Fourquignonofen durch 12 Stunden umkristallisiert wurde und u. d. M. ein Gemenge darstellt, das neben Magnetit und Enstatit auch schiefgetroffene Schnitte von Olivin enthält. Diopsid war nicht auskristallisiert.

Es wurde nun synthetisch ein Pyroxen (nach einem Pyroxen von Löbau in Sachsen) hergestellt, dessen chemische Zusammensetzung folgende war:

SiO_2	45,18
Al_2O_3	8,48
Fe_2O_3	6,21
FeO	5,75
CaO	23,26
MgO	11,63
	100,51

[1] C. Doelter. l. c. 57.

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

Dieser Pyroxen enthält neben viel Tonerde auch beträchtliche Mengen Eisenoxyd; aus dem Schmelzfluß erhält man auch bei verhältnismäßig langsamer Abkühlung keinen Pyroxen, sondern neben viel Magneteisen kleine Körner von Olivin und Feldspat.

Es zeigt sich also, daß Pyroxene mit gleichzeitig viel Eisen und Tonerde im Schmelzflusse recht unbeständig sind.

III. Feste Lösungen von α-$CaSiO_3$ mit Tonerde.

Das α-Kalksilikat ist optisch einachsig (hexagonal) mit sehr kleinem Achsenwinkel $2E = 0-8^0$ und optisch positivem Charakter der Doppelbrechung. Die Doppelbrechung beträgt 0,025—0,035.

Es vermag nach A. L. Day und E. T. Allen kleine Quantitäten von Kalk und Kieselsäure aufzunehmen und feste Lösungen mit dem Orthosilikat zu bilden [1].

In dem von E. S. Shepherd und G. A. Rankin aufgestellten Dreistoffsystem $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ [2] bilden die im folgenden beschriebenen Mischungen feste Lösungen und fallen in der Dreiecksprojektion in das Existenzfeld von α-$CaSiO_3$. Es schien wünschenswert, die optischen Verhältnisse und die Schmelzpunkte der dem reinen Kalksilikat nahestehenden Mischungen α-$CaSiO_3 + Al_2O_3$ zu prüfen und sie in Zusammenhang zu bringen mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung.

Stellt man Mischungen von α-Kalksilikat bis zu einem Gehalt von 15 Gew.-% an Tonerde her, so erhält man stets wieder die α-Form mit ihren charakteristischen Eigenschaften. Nur in der Schmelze 3 (α-Kalksilikat mit 15 % Al_2O_3) ließen sich wegen der Kleinheit der Kristalle konoskopische Untersuchungen nicht mehr durchführen; doch sind auch diese Kristalle homogen.

Die Kristalle sind optisch einachsig, optisch positiv und die mittlere Lichtbrechung von derselben Größenordnung wie die tonerdefreie Form ($n = 1,636$). Bei Tonerdezusatz verringert sich die Lichtbrechung in der 3. Dezimale bis auf $1,633 \pm 0,001$. Auffallend ist, daß das bei der reinen $CaSiO_3$-Form häufig auftretende Öffnen des Kreuzes bei Tonerdezusatz verschwindet.

Kleine, glasfreie Proben wurden auf ihre Schmelzbarkeit im C. Doelter'schen Heizmikroskop untersucht und im Platinschälchen erhitzt.

[1] A. L. Day und Mitarbeiter, Tscherm. Min.-petr. Mitt. **26.** 169 (1907).

[2] E. S. Shepherd und G. A. Rankin, Zeitschr. f. anorg. Chemie. **71.** 19 (1911).

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

Tabelle (Fig. 2).

$CaSiO_3$	mit 5 % Al_2O_3	mit 10 % Al_2O_3	mit 15 % Al_2O_3
Schmelzbeginn	1340°	1310°	1280°
Ende des Schmelzens .	1360°	1340°	1320°

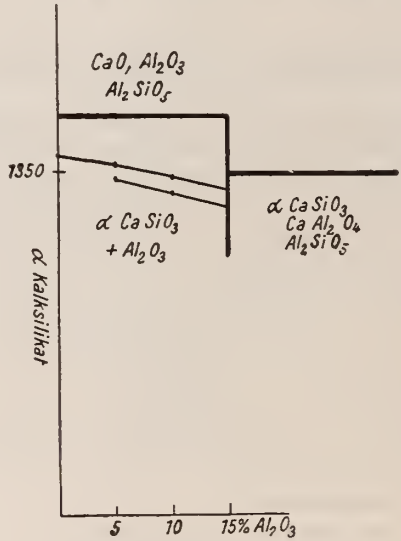

Fig. 2.

Das Hervortreten eines deutlichen Schmelzintervalles in Verbindung mit der optischen Homogenität der auskristallisierten Produkte deutet auf feste Lösungen der beiden Komponenten.

Setzt man mehr als 15 Gew.-% Tonerde hinzu, so erhält man neben dem Kalksilikat auch kleine, ziemlich stark doppelbrechende Nädelchen, die in Monobromnaphthalin ($n = 1{,}658$) eben verschwinden. Die optische Orientierung $c = \gamma$ und die gerade Auslöschung deuten auf Sillimanit, der sich neben etwas Kalkspinell bildet.

Löslichkeitsversuche:

Das hexagonale Kalksilikat wird von $\frac{1}{1}$ n Natronlauge ziemlich stark angegriffen[1]. Mit $\frac{1}{20}$ n Lauge ist die Löslichkeit, wenn man die feingepulverte Schmelze am Wasserbad eine Stunde behandelt, folgende:

Im Filtrat:	SiO_2	2,52
	CaO	2,02

[1] C. Doelter und E. Dittler, l. c. 10.

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

Die tonerdehältigen Schmelzen sind merkwürdigerweise weniger angreifbar als das reine Kalksilikat; möglicherweise spielt hier die kürzere oder längere Abkühlungsdauer eine Rolle. Es wurde deshalb darauf geachtet, den Ofen bei allen Versuchen in gleicher Weise abzukühlen (1 Stunde Abkühlungsdauer). Mit $\frac{1}{20}$ n NaOH, je eine Stunde am Wasserbad behandelt, fanden sich:

	$CaSiO_3$		
	5 Gew.-% Al_2O_3	10 Gew.-% Al_2O_3	14 Gew.-% Al_2O_3
	100 cm³ Filtrat enthielten:		
SiO_2	1.16	0.58	1.34
Al_2O_3	0,65	0,66	0.15
CaO	0,56	0.56	0.23
	Im ausgewaschenen Rückstand:		
SiO_2	47.42	44,06	43.50
Al_2O_3	4.35	9,92	13.60
CaO	48.26	47.51	43.25
	100.03	101.49	100.35

Die Versuche zeigen, daß bis nahezu 14 % Tonerde vom Kalksilikate als feste Lösung zurückgehalten werden können, und ferner daß die Tonerde nicht nur locker gebunden am Silikat hängt. Oberhalb 1400° sind feste Lösungen nur als Glas bei rascher Abkühlung stabil. Unter 1350° bei größerem Tonerdezusatz bilden sich die neuen Komponenten Kalkspinell und Sillimanit.

IV. Über die Löslichkeit des Enstatites und des künstlichen Spinells und feste Lösungen des Enstatites mit Al_2O_3.

Das Verhalten des Enstatites der Meteoriten gegen Säuren wurde von Maskelyne geprüft[1]; es gehen in Lösung von:

1. Enstatit, Bustee, nach 16stünd. Digestion mit 1 HCl + 1 aq. 7.78 %
2. „ „ „ „ „ „ 1 HCl + 20 „ 9.41 „

Der Enstatit (1) enthielt ursprünglich:

SiO_2	57,60
MgO	40,64
Fe_2O_3	1,44
K_2O	0,39
Na_2O	0.91
	100,98

Enstatit (2) enthielt nur 0,48 Fe_2O_3. Der Enstatit wird nicht zersetzt, sondern gelöst, d. h. in der Lösung finden sich alle Bestandteile des Enstatites wieder.

[1] In E. Cohen. Meteoritenkunde. Stuttgart 1894.

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

Es wurde auch versucht, in einem Gemenge von Spinell und Enstatit eine Trennung der beiden Mineralien mit Salzsäure vorzunehmen. J. Morozewicz hat schon darauf hingewiesen, daß die Unlöslichkeit des Spinells in Säuren ein relativer Begriff sei und daß man von ihr nur im Vergleich mit anderen Mineralien (Silikaten), die sich in Säuren leichter zersetzen, reden kann[1]. Eisenfreier Mg-Spinell sollte sich in starker Salzsäure überhaupt nicht lösen — wenigstens hat J. Morozewicz auf diese Weise die Trennung von natürlichem Korund und Spinell von anderen Mineralien durchführen können —, es ist aber durchaus nicht gleichgültig, ob natürlicher oder künstlicher Spinell verwendet wird. Versuche nach dieser Richtung zeigen sogar, daß das Kunstprodukt immer rasch schon von verdünnter Salzsäure angegriffen wird.

In einem Gemenge, das aus Mg-Spinell und Kieselsäureglas bestand und nach dem Schmelzen mit Wasser abgeschreckt wurde (0,3845 g), fanden sich nach 1stündiger Behandlung mit $\frac{1}{4}$ n HCl (100 cm^3) 24 % gelöst. Im eingedampften Filtrat fand sich viel Magnesia und Tonerde neben wenig Kieselsäure des Glases. Auch nach Verdünnung der Säure auf $\frac{1}{10}$ n gingen noch 20% in Lösung.

Bei langsamer Abkühlung einer reinen Spinellschmelze ergibt sich ein etwas anderes Resultat; mit $\frac{1}{2}$ n HCl eine Stunde am Wasserbad behandelt geht kein Spinell in Lösung, und das Resultat von J. Morozewicz wird bestätigt.

J. Morozewicz isolierte natürlichen rhombischen Pyroxen mit konzentrierter Ätznatronlauge, während sich bei unseren Versuchen zeigte, daß der künstliche Enstatit von der Lauge sehr rasch angegriffen wird[2]. Die synthetisch hergestellten tonerdehältigen Enstatite wurden im feingepulverten Zustand (Sieb von 0,25 mm Maschenweite) von verdünnter Natronlauge gelöst. Erst wenn man mit der Konzentration auf $\frac{1}{20}$ der Normallösung herabgeht, ist die Löslichkeit eine so geringe, daß ein Vergleich der verschiedenen Tonerdeenstatite durch die chemische Analyse ermöglicht wird.

Versuch: ca. 0,5 g natürlicher Bronzit von Kraubath und künstlich hergestellter Enstatit wurde eine Stunde lang am Wasserbad mit 100 cm^3 $\frac{1}{20}$ n HCl behandelt. Von der Lösung abgegossen und bis zur Entfernung der sauren Reaktion gewaschen, wurde das Pulver vorerst u. d. M. untersucht und als Bronzit bezw. Enstatit erkannt.

Nachdem der Rückstand u. d. M. auch noch Flocken von amorpher Kieselsäure zeigte, die durch Wasser nicht auswaschbar

[1] J. Morozewicz, Tscherm. Min.-petr. Mitt. 18. 32 (1899).
[2] J. Morozewicz, Tscherm. Min.-petr. Mitt. 18. 110 (1899).

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

waren, wurde das feine Pulver längere Zeit mit warmer 2 % Sodalösung behandelt, wobei noch Kieselsäure in Lösung ging, ohne daß eine Magnesiaabgabe aus dem Enstatit erfolgt wäre.

In den Filtraten beider Minerale fand man:

	Enstatit natürlicher	Enstatit künstlicher (Al_2O_3- u. Fe_2O_3-frei)
Al_2O_3 und Fe_2O_3 . .	0,36	—
MgO	4,25	5,60
SiO_2	2,91	3,59

Aus den Zahlen geht hervor, daß der Enstatit gelöst und nicht zersetzt wird, und daß das künstlich hergestellte Produkt leichter in Lösung geht als das natürliche Mineral.

In dem Enstatit-Tonerde-Gemenge wurde der Versuch gemacht, die vom Pyroxensilikat aufgenommene Tonerde quantitativ zu ermitteln.

Das durch das 0,25 mm-Maschensieb geschüttelte Gemenge wurde vorerst eine Stunde mit $\frac{1}{20}$ n $NaOH$ am Wasserbade in der Wärme behandelt, wobei 0,23 % SiO_2 neben einer Spur Tonerde in Lösung gingen. Da der Rückstand n. d. M. noch Spuren von Glas enthielt, so wurde, ohne die Konzentration der Lauge zu erhöhen, 2 Stunden einwirken gelassen; es zeigte sich, daß dann auch der Enstatit stark angegriffen wird, weshalb die obige Einwirkungsdauer von 1 Stunde beibehalten wurde.

Von $\frac{1}{20}$ n Natronlauge wird Enstatit kaum angegriffen. Oberflächlich erscheinen die Kristalle zwar etwas angeätzt, doch ist in dem wässerigen Auszug derselben höchstens eine Spur Mg nachzuweisen.

1. Enstatit mit 5 Mol.-% Tonerde: Die Schmelze war gut kristallisiert und bestand nur aus Enstatit (rhombische Form), der die gesamte Tonerde aufgenommen hatte.

0,5031 g dieses Enstatites wurde wie oben 1 Stunde mit $\frac{1}{20}$ n Natronlauge am Wasserbad behandelt. Der Rückstand bestand aus guterhaltenen Enstatitkristallen. Das Filtrat enthielt nur 0,33% SiO_2, dagegen ließ sich keine Tonerde und nur Spuren von Magnesia nachweisen.

2. Enstatit mit 10 Mol.-% Al_2O_3: 0,4971 g Schmelze gaben:

SiO_2	0,36
Al_2O_3	0,30
MgO	Spur

Der gewaschene Rückstand gab für 0,4016 g:

SiO_2	52,26
Al_2O_3	9,88
MgO	38,38
Summe . . .	100,52

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

Es war demnach nahezu die ganze Tonerde vom Enstatit aufgenommen worden.

3. Enstatit mit 15 Mol.-% Al_2O_3: 0,4863 g Schmelze gab nach der Behandlung mit $\frac{1}{20}$ n Natronlauge:

SiO_2	0,27
Al_2O_3	0,26
MgO	Spur
Summe . .	0,53

Der Rückstand (0,3815 g) enthielt:

SiO_2	47,39
Al_2O_3	14,91
MgO	37,54
Summe . .	99,84

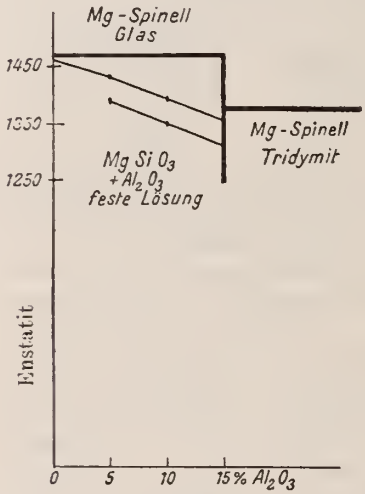

Fig. 3.

Es zeigt sich, daß der Enstatit ebenso wie das α-Ca-Silikat bis 15 % Tonerde in Form fester Lösung aufnehmen kann ohne besondere Änderung seiner optischen Eigenschaften und seiner Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Säuren und Basen. Der Schmelzpunkt wird aber (Fig. 3) ziemlich stark herabgedrückt von 1450° auf 1350° der 10 % Mischung. Es ergibt sich daraus, daß natürliche Verbindungen, die einfache Oxyde beigemengt enthalten, einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen müssen als die reinen Kunstprodukte, wie es tatsächlich und oft beobachtet wurde.

Herrn Hofrat Prof. Dr. C. Doelter und Herrn Dozenten Dr. Dittler danke ich herzlichst für die Unterstützung, die sie mir während der Arbeit angedeihen ließen.

Die chemischen Analysen habe ich im II. chemischen Institut der k. k. Universität Wien ausgeführt; Herrn Assistent Dr. Carl Mayr bin ich für seine tatkräftige und sachkundige Hilfe zu besonderem Dank verpflichtet.

Wien, Mineralogisches Institut der Universität.

ZOBODAT - 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): Schumoff-Deleano Vera

Artikel/Article: Synthetische Versuche zur Pyroxengruppe. 290-304