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

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Zur chemischen Konstitution von Silikaten.

Von B. Gossner in Tübingen.

Die chemische Konstitution eines Stoffes bestimmen, heißt die Art der Beteiligung der ihn zusammensetzenden Atome in seinem zugehörigen Molekularzustand angeben. Die endgültige Bestimmung setzt die Überführung in diesen Zustand voraus; gemäß der Definition von Molekül und gemäß der Tatsache, daß das individuelle Molekül in Übereinstimmung mit der Avogadro'schen Hypothese nur in Gas- oder Lösungsform nach außen, d. h. durch Wirkungen auf anders geartete Stoffe, sich zeigt, erhält man Einblick in seinen Bau nur durch die eben in diesen Zuständen allein möglichen Größebestimmungen (Molekulargewicht) oder stufenweisen baulichen Veränderungen (Synthese und Analyse), welche zunächst Beziehungen zu einfacheren, mit größerer Sicherheit in ihrer Konstitution bekannten Molekülen liefern und schließlich mehr oder weniger sicher die Verteilung der Atome in Einzelmolekül zu erschließen gestatten.

Solange der Stoff im Kristallzustand sich befindet, ist die Wirkung des individuellen Moleküls nach außen verdeckt oder aufgehoben. Es ist nur noch in gewissem Sinne eine Art physikalischer Analyse möglich, mit Hilfe der Röntgenstrahlen. Diese physikalische Analyse hat aber bis jetzt hinsichtlich der molekularen Beschaffenheit des Stoffes im Kristallzustand keine allgemeineren Anhaltspunkte im Sinne der Molekularchemie geliefert: im Gegenteil kommt hiernach im Kristall dem einzelnen Atom eine größere Individualität zu als dem einzelnen Molekül im Sinne der Avogadro'schen Hypothese.

Da, wo man das individuelle Molekül gewissermaßen greifbar antrifft, im Gaszustand oder in Lösung, zeigt es eine besonders charakteristische Eigenschaft, nämlich die Erscheinung, daß es auf seinesgleichen abstoßend wirkt. Anziehende Kraft übt unter allen Umständen das Einzelatom aus. In dieses wird man darum nicht nur bei der Molekülbildung, sondern auch bei der Kristallbildung die bindenden Kräfte zu verlegen haben. Beide Vorgänge erhalten dadurch eine gewisse Gleichwertigkeit. Gemäß ihrem chemischen Charakter und den üblichen Vorstellungen über Valenz vereinigt

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

sich eine einfache Zahl von Atomen zu einem Molekül; unter anderen äußeren Bedingungen erfolgt eine ähnliche Vereinigung zu einem Kristall von der gleichen, verhältnismäßigen Zusammensetzung. Bei beiden Vorgängen kommt offenbar der räumlichen Anordnung der kleinsten Elementarbestandteile (Elektronen) des Atoms eine ganz besondere Bedeutung zu.

Bei der Molekülbildung ist die Mannigfaltigkeit der Verbindungsmöglichkeiten (Gesetz der einfachen Proportionen) begrenzter als bei der Kristallbildung. Die sog. Wertigkeit erscheint als Ausdruck für die Grenzsetzung. Isomorphe Mischkristalle, echte Kristallwasserverbindungen, echte Doppelsalze weisen darauf hin, daß im Kristallbau die stoffliche Mannigfaltigkeit eine Erweiterung erfahren kann. Die Vorstellungen über den Bau eines Stoffes im Einzelmolekül vermögen eine Erklärung einer solchen Vereinigung eines Komplexes von Atomen nicht zu liefern. Wir werden darum durch die Existenz solcher Komplexe darauf hingewiesen, daß im gewöhnlichen Einzelmolekül nur ein Teil der Atomkräfte nach außen erkennbar wirksam ist, daß bei der regelmäßigen Einordnung zum Kristall erst sich die Gesamtheit dieser Kräfte geltend macht. Über die Mannigfaltigkeit im Molekülindividuum hinaus vermag eine weitere Vereinigung der Stoffe stattzufinden.

Aus diesem Grunde ist auf Stoffe, welche nur vom Kristallzustand aus, nicht aber im Molekularzustand der analytischen Untersuchung zugänglich gemacht werden können, die Anwendung molekularer Vorstellungen nicht ohne weiteres zulässig. Bei gewöhnlichen, echten Doppelsalzen z. B. wird eine solche Vorstellung erst auf die einzelnen Spaltungkomponenten angewandt.

Körper der eben geschilderten Art, welche nur vom Kristallzustand aus, also ohne Isolierung des Einzelmoleküls, der analytischen Untersuchung zugänglich sind, stellen die natürlichen, kristallisierten Silikate in ihrer überwiegenden Mehrzahl dar. Als erschwerend kommt hier noch dazu die ungewöhnliche Kompliziertheit in den Verbindungsverhältnissen, deren Ursache z. T. in Wirkungen der Isomorphie erkennbar ist.

Sehen wir von diesen letzteren zunächst ab, dann ergeben sich nach unseren Darlegungen zwei Möglichkeiten der Deutung der Zusammensetzung eines Silikates.

Der erste Weg beruht auf der Annahme der Identität der chemischen Zusammensetzung des fraglichen Silikates im Kristallzustand mit dem entsprechenden Einzelmolekül. Diese Annahme setzt eine hohe Kompliziertheit dieses Einzelmoleküls voraus, welches dann für sich allein beim Übergang in den Kristallzustand beteiligt ist, in ähnlicher Weise, wie etwa die einzelnen Bestandteile der NaCl-Moleküle aus einer Lösung beim Übergang in den Kristallzustand sich in den neuen Bau mit seiner besonderen Lagerung der Atome einfügen. Dieser erste Weg ist bisher vorwiegend

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

begangen worden; er hat zu den zusammenfassenden Formeln geführt, welche man in üblicher, mehr oder weniger abweichender Art in den verschiedenen Lehrbüchern antrifft.

Das Verfahren setzt einige Annahmen über die Art der chemischen Bindung voraus, welche mit unseren sonstigen Kenntnissen vom Verhalten der fraglichen Bestandteile, soweit ihr Molekülzustand in Betracht kommt, nur schwer zu vereinbaren sind.

Eine solche Annahme sind salzartige Verbindungen von SiO_2 und Al_2O_3, in welchen das erstere als säurebildendes, das letztere als basenbildendes Oxyd beteiligt sein soll (z. B. in $(SiO_4)_3Al_2Ca_3$, in Si_3O_8AlK). Will man diesen Standpunkt einnehmen, dann ist man gezwungen, eine starke Zunahme der dabei in Frage kommenden Affinitäten mit der Temperatur anzunehmen; für die gewöhnliche Temperatur gelten sie wohl als gering. Für das Einzelmolekül, d. h. nicht notwendig auch im Gleichgewicht Kristall—Einzelmolekül, scheint aber die Regel zu bestehen, daß der Zerfall in Teilkomplexe mit steigender Temperatur gefördert wird. Die Annahme solcher silikatischer Moleküle, mit gerade entgegengesetztem Verhalten, erscheint daher höchst unwahrscheinlich. Sind aber die angenommenen Formeln nicht gleichzeitig auch für ein wirklich existierendes Einzelmolekül geltend, dann besteht keine Berechtigung, die Zusammensetzung des Kristalls durch diese molekulare Schreibweise zum Ausdruck zu bringen. Resultiert die Zusammensetzung erst als Folge der beim Kristallisationsprozeß auftretenden, nach obigem erweiterten Bindungskräfte, dann würde diese Schreibweise ein falsches Bild der Zusammensetzung des Stoffes im Sinne molekularer Vorstellungen geben. Bei einem echten Doppelsalz oder einer echten Kristallwasserverbindung bringt man diese Unterschiede in der Bindung der Atome auch bereits durch eine besondere Form der Darstellung zum Ausdruck. Ein Versuch, aus einer Analyse des Kristalls eine Formel für ein zugehöriges Molekül abzuleiten, würde den Tatsachen widersprechen. Die gleiche Schlußfolgerung für einen komplexen Silikatkristall führt notwendig zu ähnlichen, außergewöhnlich komplizierten Formeln für Einzelmoleküle, zu welchen in der übrigen Chemie Analoga nicht existieren. Die langen Ketten von aneinandergereihten C-Atomen der organischen Chemie sind etwas anderes als die salzartig angenommenen Verbindungen der Silikatchemie.

Eine weitere Schwierigkeit bei den Versuchen, für den Kristall die komplizierte individuelle Molekülformel aufzustellen, bereiten Silikate, in welchen im Sinne dieser Auffassung Radikale wie $-Al=O$ oder $-Al(OH)_2$ für ein solches Molekül anzunehmen sind. Diese Auffassung gründet sich auf die Erscheinung der Hydrolyse. Diese Hydrolyse nimmt aber auch mit der Temperatur rasch zu, so daß bei unseren Stoffen es sehr wahrscheinlich erscheint, daß sie im Zustande des Moleküls schon bald, insbesondere

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

bei den hohen Temperaturen, unter welchen sich viele der hieher gehörenden Silikate gebildet haben, in die einzelnen Hydroxyde zerfallen sind. Dann gesellt sich aber die neue Erscheinung hinzu, daß etwaige Hydroxyde wie SiO_3H_2 oder AlO_2H infolge der hohen Temperatur weiter in Oxyd und Wasser zerfallen. Es erscheint darum nicht sehr wahrscheinlich, daß die OH-Gruppe überhaupt in Bindung mit Al_2O_3 oder auch SiO_2 auftritt, sondern in Bindung an Oxyde, deren zugehörige Hydroxyde bei höherer Temperatur weniger stark dissoziiert sind, etwa $Ca(OH)_2$ oder $Mg(OH)_2$.

Es erscheint also wenig wahrscheinlich, daß solche Molekülindividuen existieren, wie die Analyse eines Silikatkristalls sie ergeben würde, ebensowenig wie Molekülindividuen einer Kristallwasserverbindung im Sinne der üblichen chemischen Bindungslehre angenommen werden.

Somit bleibt nur noch der zweite Weg übrig, nämlich außer den im gewöhnlichen Einzelmolekül nach außen erkennbar wirksamen Atomkräften die Gesamtheit der Kräfte zu benützen, deren Erweiterung sich oben bei der Gegenüberstellung von Stoff im Einzelmolekül und Stoff im Kristallzustand ergeben hat. Vor allem kommt es auf die Tatsache an, daß mehrere kleinere Molekülindividuen im Kristall noch weiter vereinigt sein können; der Begriff des echten Doppelsalzes vermag diese besondere Art der stofflichen Bindung hinreichend zu veranschaulichen.

In der sog. Koordinationstheorie liegt eine ähnliche Auffassung für gewöhnliche Stoffe dieser Art vor. Es ist nicht wesentlich zu wissen, ob derartige Vereinigungen einfacherer Molekülindividuen bereits in der konzentrierten Lösung stattfinden. Bei Silikaten können sie jedenfalls vorerst nur durch ihr Auftreten im Kristall verfolgt werden.

Versuche, die Koordinationstheorie auf die Konstitution der Silikate anzuwenden, hat J. Jakob[1] in größerem Umfang unternommen. Das hauptsächlichste Ergebnis ist die Ableitung komplexer Kieselsäuren für die einfacheren Silikate, von Silikatsalzen bei komplizierterer Zusammensetzung und von Koordinationsverbindungen höherer Ordnung.

Der im folgenden unternommene Versuch, in die Konstitution der Silikate einzudringen, weicht in den Voraussetzungen und damit auch in den Ergebnissen von den eben genannten Versuchen einigermaßen ab. Es soll hier nur gezeigt werden, daß in enger Verbindung mit paragenetischen Verhältnissen eine große Zahl von Silikaten eine einfachste Auffassung ihrer Konstitution in einer Art von Kristallverbindungen zuläßt. Ihre Deutung im Sinne einer spezielleren Theorie möge unterbleiben.

[1] Helv. Chim. Acta. 1920. 3. 669. — N. Jahrb. f. Min. etc. 1921. I. -257-.

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

Wir fassen zwecks Aufstellung der leitenden Prinzipien unsere Darlegungen in folgendem zusammen:

Molekulare Individuen, wie sie die chemische Analyse eines Silikatkristalls bei der Annahme eines bestimmten einzelnen Moleküls erfordern würde, existieren nicht. Es reicht die Annahme einer geringen Zahl kleiner silikatischer Molekülindividuen aus, um zum Aufbau eines komplizierteren Silikats im Kristallzustand zu gelangen. Diese Moleküle sind aber in besonderem Maße befähigt, beim Übergang in den Kristallzustand sich zu vereinigen in ganz ähnlicher Weise, wie das bei der Auskristallisation eines echten Doppelsalzes oder bei der Kristallisation einer echten Kristallwasserverbindung geschieht.

Die Frage nach der Art der komplexen Natur der entstehenden Kristallkörper wird hiebei nicht weiter berührt. Es wird also zum Unterschied von den Darlegungen von Jakob die Frage etwaiger komplexer Kieselsäuren nicht erörtert. Es soll nur gezeigt werden, daß bei Annahme einer verhältnismäßig kleinen Anzahl einfacher, molekularer Verbindungen für viele Silikate eine einfache Deutung der komplizierten Zusammensetzung eines Kristalls möglich ist.

Solche einfache Moleküle, die im Kristallgebäude eines komplizierten Silikates nach der Art der echten Doppelverbindungen sich vereinigen können, sind SiO_3Na_2, SiO_3Ca, SiO_3Mg, $SiO_2 . Al_2O_3$. Es sind also Kieselsäureverbindungen, welche leicht im Kristallzustand aus dem Schmelzfluß zu erhalten sind. Über ihre Konstitution seien weitere Annahmen unterlassen, besonders etwa über die Konstitution von $SiO_2 . Al_2O_3$ (Sillimanit) oder des weiteren einfach zu erhaltenden Komplexes $SiO_3Ca . SiO_3Mg$ (Diopsid). Treten die Bestandteile des Wassers im Silikatkristall auf, so sind hydroxylhaltige Moleküle im Bestand anzunehmen, zunächst $Ca(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$, in einzelnen, unten noch näher bezeichneten Fällen AlO_2H und AlO_3H_3, zwei Stoffe, welche ebenfalls in wohl kristallisiertem Zustand (Hydrargillit und Diaspor) bekannt sind. Freie kristallisierte Kieselsäure, etwa SiO_3H_2, ist nicht bekannt, wohl aber Verbindungen vom Formentypus Si_2O_5KH, eine Verbindung, deren Kristalle noch bei hohen Temperaturen existenzfähig sind.

Unvollständige Gleichgewichtseinstellungen werden bei der Kristallisation solcher gemischter Schmelzen sehr häufig sein. Bei gewöhnlichen, aus wässeriger Lösung zu erhaltenden Doppelsalzen hat J. H. van't Hoff solche Verzögerungen deutlich gemacht; sie steigern sich rasch bei Zunahme gewisser Eigenschaften, z. B. der Zahl der Wertigkeiten. Bei der Darstellung der Silikate aus Schmelzen scheint die häufige Unterkühlung (z. B. Si_3O_8AlK), vielleicht auch die Tatsache, daß man oft nur einfachere Bestandteile (Schmelzen von Granat) erhält, zu dieser Eigenschaft in Beziehung zu stehen.

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

Wenn wir im folgenden für Albit etwa die Schreibweise $SiO_3Na_2 . [SiO_2 . Al_2O_3] . 4SiO_2$ gebrauchen, so ist dessen Beständigkeit gegenüber Wasser nicht etwa ein größerer Widerspruch hiegegen wie die übliche Schreibweise Si_3O_8AlNa. Auch das letztere Molekül ist als Einzelmolekül sicher gegenüber Wasser ebenso leicht angreifbar. Schutz dagegen verleiht ihm erst der Kristallzustand. Den gleichen Schluß gewährt die Form auch der obigen Doppelverbindung. Als Molekülindividuen sind beide Körper in gleicher Weise durch Wasser zerlegbar. Daß der erstere Komplex auch im Kristallzustand wie das letztere Molekül beständig ist, enthält keinen Widerspruch gegen diese Auffassung. Es bietet offenbar allgemein bei komplizierten zusammengesetzten Silikatkristallen der Kristallbau einen besonderen Schutz, so daß das Gleichgewicht Kristall—Einzelmolekül und darauf die Zersetzung durch Wasser nur sehr langsam sich einstellt.

Eine besondere Eigenschaft solcher komplexer Silikatkristalle scheint nun eine gewisse Fähigkeit zu sein, andere nicht gerade ganz nahe verwandte Stoffe in geringer, im allgemeinen nicht sehr großer Menge in ihren Aufbau nach der Art von Mischkristallen in sich aufzunehmen. Am deutlichsten ausgeprägt erscheint diese Erscheinung bei den Zeolithen, mit der bekannten Erscheinung der kontinuierlichen Änderung der Zusammensetzung durch Austausch der Basen und des kontinuierlich veränderlichen Wassergehalts. Wir werden dieselbe unten in Verbindung setzen mit einer ähnlichen Erscheinung des etwas schwankenden SiO_2-Gehalts im Nephelin (SiO_4AlNa). Auch bei einfacheren doppelsalzartigen Verbindungen wurde ähnliches beobachtet. Es sind das solche Doppelsalze oder Stoffe ähnlicher Art, welche in ihrer Kristallform die innigste Beziehung zu einer oder auch beiden Komponenten aufweisen. Es sind dies z. B. die Stoffe $SiO_2 . ZrO_2$ (Zirkon), $CO_3Ca . CO_3Mg$ (Dolomit), $CO_3Ca . CO_3Ba$ (Alstonit), $(SO_4)_2K_3Na$ (Glaserit). Vor allem bei Alkali-Kalksilikaten scheint die Zusammensetzung einem Wechsel unterliegen zu können, welcher wohl Ähnlichkeiten mit Änderungen durch isomorphe Mischkristallbildung aufweist, mit diesen aber doch nicht ganz auf dieselbe Stufe gesetzt werden kann. Diese Erweiterung der Mischkristallbildung scheint bei Silikaten allgemeiner anzunehmen zu sein. Hier soll von einer solchen Auffassung jedoch nur Gebrauch gemacht werden, soweit sie durch allgemeinere Beziehungen begründet werden kann. Die allgemeine Verwendung des Prinzips ist zu verwerfen, solange solche Beziehungen fehlen. Es erscheint die Annahme wohl begründet, daß manchmal auftretender Überschuß an SiO_2 oder ein geringer H_2O-Gehalt auf diese Weise seine Erklärung finden wird.

Bei der Auffindung der einfacheren Komplexe in einem Silikatkristall können zwei Hilfsmittel Andeutungen liefern. Die ältere Auffassung der Silikate suchte ihre Begründung hauptsächlich in

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

den Umbildungen, welche nach dem geologischen Befund das fragliche Silikat unter gewissen Umständen erlitten hat. Dieses Verfahren scheint eher zu falschen als zu richtigen Schlußfolgerungen zu führen. Denn bei der Umbildung, z. B. von Andalusit zu Muscovit, kommt der ursprüngliche Silikatbestand unter veränderte Gleichgewichtsbedingungen. Diesen entsprechend erfolgt die Umstellung auf den neuen Silikatbestand. In welcher Form die vom ersten Silikat übernommenen Stoffe anfänglich vorhanden waren, ist für den neuen Stoff gleichgültig. Ob Andalusit oder Sillimanit oder Disthen oder ein entsprechendes Gemenge von SiO_2 und Al_2O_3, immer wird sich Muscovit bilden, wenn nur die für die Bildung dieses Stoffes noch weiter notwendigen Bestandteile zum entsprechenden Gleichgewicht zusammentreten.

Aussichtsreicher scheint es, allgemeiner aus Beziehungen der Paragenese auf den stofflichen Bestand eines komplexen Silikatkristalls zu schließen, sobald man die Auffassung nicht verwirft, daß ein solcher Stoff aus einfacheren Molekülindividuen sich zusammensetzt. Die vergleichende Paragenese vermag dann einigen Einblick in die Art dieser einfacheren Bestandteile zu geben, sobald sie mit einiger Wahrscheinlichkeit in mehreren, einander begleitenden Silikaten anzunehmen sind.

Ein Beispiel sei zur Erläuterung angeführt. Es ist die Gruppe der Kalk-Tonerdesilikate. Den einzigen Komplex, welcher zu kongruentem Schmelzen gebracht werden kann und welcher offenbar unter mannigfachen wechselnden Bedingungen leicht zustande kommt, stellt der Anorthit dar. Wir schreiben ihn in der Form $SiO_3Ca \,.\, [SiO_2 \,.\, Al_2O_3]$, ohne besonderen Wert darauf zu legen, damit endgültig die wirkliche Konstitution festzusetzen. Die Paragenese eines solchen Komplexes mit Quarz ist in Gesteinen regelmäßig; eine solche mit Korund[1] wird angegeben; eine solche mit Wollastonit erscheint nicht ganz eindeutig. Bei Überschuß an Kalk, also in Paragenese mit Calcit, tritt Anlagerung kalkreicher Silikate auf, zunächst

$$[SiO_3Ca \,.\, [SiO_2 \,.\, Al_2O_3]] \,.\, SiO_4Ca_2 \quad \text{Kalktongranat.}$$

dann

$$3\,[SiO_3Ca \,.\, [SiO_2 \,.\, Al_2O_3]] \,.\, 4\,SiO_4Ca_2 \,.\, Ca(OH)_2 \quad \text{Vesuvian.}$$

Im Zoisit

$$3\,[SiO_3Ca \,.\, [SiO_2 \,.\, Al_2O_3]] \,.\, Ca(OH)_2$$

hat sich bei gleichzeitiger Paragenese mit Quarz noch das Molekül $Ca(OH)_2$ angelagert, während bei

$$SiO_2 \,.\, [SiO_3Ca \,.\, [SiO_2 \,.\, Al_2O_3]] \,.\, Ca(OH)_2 \quad \text{Prehnit}$$

die gleichzeitige Paragenese mit Quarz und Calcit den Vorgang der Anlagerung verständlich erscheinen läßt.

---

[1] Nach Hintze, Handbuch der Mineralogie.

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

Im folgenden soll nun versucht werden, inwieweit sich die Hypothese, die komplexen Silikate als Additionsverbindungen einfacherer Moleküle darzustellen, auf eine größere Anzahl von Fällen anwenden läßt. Es wird sich dabei vor allem ergeben, daß eine Zusammenfassung mehrerer Silikate in größeren Gruppen besonders deutlich in Erscheinung treten wird.

Gruppe Kaolin—Serpentin. Kaolin und Pyrophyllit ergeben sich zunächst als Additionsverbindungen von SiO_2 mit AlO_2H (Diaspor), bezw. AlO_3H_3 (Hydrargillit), und zwar

$$2SiO_2 . AlO_2H \text{ Pyrophyllit,}$$
$$2SiO_2 . AlO_2H . AlO_3H_3 \text{ Kaolin}^1.$$

Stellt man die beiden Stoffe durch die zugehörigen Punkte im Dreiecksdiagramm mit SiO_2, AlO_2H, AlO_3H_3 in den Ecken dar, so ist für beide Mineralien vor allem die Paragenese mit Quarz veranschaulicht. Für Kaolin wird auch die Paragenese mit freier Tonerde (Korund, Naxos) angegeben.

Serpentin und Talk erscheinen ebenfalls als Additionsverbindungen dreier einfacherer Moleküle, nämlich

$$[SiO_2 . SiO_3Mg] . 2Mg(OH)_2 \text{ Serpentin.}$$
$$2[SiO_2 . SiO_3Mg] . Mg(OH)_2 \text{ Talk.}$$

Die Veranschaulichung im Dreiecksdiagramm mit SiO_2, SiO_3Mg, $Mg(OH)_2$ in den Ecken zeigt dann, daß für Serpentin zuerst die Paragenese mit $Mg(OH)_2$ (bezw. CO_3Mg), für Talk jene mit Quarz in Betracht kommt. Letzteres Mineral findet sich vorwiegend neben Quarz oder auch neben CO_3Mg. Die Paragenese zweier verschiedener Pseudomorphosen von Speckstein — nach Quarz und nach Magnesit (oder Dolomit) von Göpfersgrün — läßt erkennen, daß bei der Bildung von Speckstein Quarz und Magnesit gleichzeitig als Bodenkörper aufgezehrt wurden. Damit sind die geologischen Möglichkeiten der Talkbildung angedeutet. Er kann durch Metamorphose eines SiO_2-haltigen, dolomitischen Gesteins entstehen oder aus Dolomit bei Zufuhr silikatischer Lösungen. Am wenigsten wahrscheinlich erscheint, daß saure Gesteine wie der begleitende Granit in hydrothermaler Nachwirkung Magnesiumsalz-Lösung zugeführt und zur Einwirkung auf Quarz gebracht haben.

Gruppe Sillimanit—Cordierit. Der Komplex $SiO_2 . Al_2O_3$ erscheint bekanntlich in drei verschiedenen Formen. Die Tatsache, daß er einerseits regelmäßig aus dem Schmelzfluß bei hoher Erstarrungstemperatur im Kristallzustand (Sillimanit) erhalten wird, andererseits als erste Bildung in schwach metamorphen Gesteinen (Chiastolithschiefer von Gefrees) offenbar eine niedrigere Bildungs-

[1] Lawsonit, $SiO_3Ca . [SiO_2 . AlO_2H . AlO_3H_3]$ und Karpholit, $SiO_3Mn . [SiO_2 . AlO_2H . AlO_3H_3]$ erscheinen als ähnliche hydrothermale Bildungen wie Kaolin; Karpholit kommt auch von Zinnerzlagern.

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

temperatur hat, weist ihm nicht nur eine leichte Möglichkeit der Bildung zu, sondern auch einen sehr weiten Temperaturbereich hiefür.

Auch paragenetische Gründe weisen darauf hin, daß er in einer großen Zahl von Silikaten wieder erscheint. Wir schreiben, abgesehen von Sillimanit, Disthen und Andalusit

$$3[SiO_2 . Al_2O_3] . Al_2O_3 \quad \text{Dumortierit.}$$
$$[SiO_2 . Al_2O_3] . MgO \quad \text{Prismatin, Kornerupin.}$$
$$SiO_2 . [SiO_2 . Al_2O_3] . 5[Al_2O_3 . MgO] \quad \text{Sapphirin.}$$
$$SiO_2 . 3[SiO_2 . Al_2O_3] . 2[Al_2O_3 . FeO] \quad \text{Staurolith.}$$

Das erstgenannte Mineral ist in Paragenese mit Korund beobachtet; bei Sapphirin geht der hohe Gehalt an Al_2O_3 und MgO parallel mit einer Spinellparagenese. Prismatin wurde ohne Quarz als Begleiter beobachtet, daher freies MgO, während Kornerupin neben Gedrit und Sapphirin festgestellt wurde. Prismatin und Kornerupin scheinen in MgO-armen Gesteinen nur dann möglich zu sein, wenn es örtlich gleichzeitig zu einer größeren Verarmung an Kieselsäure kam.

Beim Staurolith läßt der H_2O-Gehalt einige Unsicherheit bestehen, so daß die angenommene Formel als vorläufig zu betrachten ist. Nach dieser wäre das Wasser als Beimengung in der Art eines Mischkristalls zu deuten. Auch bei anderen Bestandteilen, besonders für SiO_2, ist bei diesen Mineralien vielleicht die im oben (p. 518) angedeuteten Sinne bei komplexen Silikaten erweiterte Mischkristallbildung in Betracht zu ziehen.

In diese Gruppe ist nun auch der Cordierit zu stellen wegen seiner Paragenese mit der Mehrzahl der eben genannten Mineralien und vor allem mit Andalusit: dazu gesellen sich dann noch Enstatit und Spinell. Sehr einfach wäre die Formel

$$2\left[[SiO_2 . Al_2O_3] . SiO_3Mg\right] . SiO_2$$

mit H_2O wieder in der oben gedeuteten Art von Mischkristallbildung. Im Dreiecksdiagramm, mit den genannten Komponenten in den Ecken, kann man den zugehörigen Punkt ohne weitere Erläuterung auffinden. Nach den natürlichen paragenetischen Verhältnissen hat sich Cordierit bei gleichzeitiger Sättigung an Quarz gebildet.

Die Formel läßt nahe Beziehungen zur Konstitution der Kalk-Alkalisilikate erkennen, wie aus Späterem ersichtlich ist.

Nimmt man für den H_2O-Gehalt eine molekular-chemische Bindung an, dann bleibt nur die Annahme talkähnlicher Komplexe, wie etwa

$$4[SiO_2 . Al_2O_3] . 2[SiO_2 . SiO_3Mg] . \left[2[SiO_2 . SiO_3Mg] . Mg(OH)_2\right],$$

womit auch die den beiden Mineralien gemeinsame Paragenese mit Quarz in Übereinstimmung wäre.

Bei Mangel an SiO_2 entsteht Mg = Granat,

$$\left[[SiO_2 . Al_2O_3] . SiO_3Mg\right] . SiO_4Mg_2.$$

Diese Art der Darstellung ist noch begründet durch die unten zu erörternden Beziehungen des Kalk-Tongranates.

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

Auch für eine Anzahl von Sprödglimmern erscheint der Komplex $SiO_2 . Al_2O_3$ in hohem Grade wahrscheinlich, so daß sich folgende einfache Zusammenstellung ergibt:

$2[SiO_2 . Al_2O_3] . Ca(OH)_2$ Margarit.
$[SiO_2 . Al_2O_3] . Fe(OH)_2$ Chloritoid.
$SiO_2 . [SiO_2 . Al_2O_3] . Fe(OH)_2$ Ottrelith; dazu noch
$[SiO_2 . Al_2O_3] . 2Mg(OH)_2$ Amesit.

Für die Mehrzahl ist die Paragenese mit Diaspor und Korund, für alle jene mit Quarz charakteristisch.

Gruppe der Alkali- und Kalksilikate. Zunächst seien Nephelin, Leucit, Albit und Anorthit in Betracht gezogen. Für sie ergeben sich bei Anwendung unserer Annahmen sehr ähnliche Formeln, nämlich

$SiO_3Na_2 . [SiO_2 . Al_2O_3]$ Nephelin.
$SiO_3K_2 . [SiO_2 . Al_2O_3] . 2SiO_2$ Leucit.
$SiO_3Na_2 . [SiO_2 . Al_2O_3] . 4SiO_2$ Albit.
$SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]$ Anorthit.

Nephelin und Anorthit weisen in dieser Schreibweise gewisse nähere Analogien auf. Diesen parallel laufen Ähnlichkeiten im physikalischen Verhalten. Beide Stoffe zeigen bekanntlich, in gewissem Gegensatz zu Leucit und noch mehr zu Albit, scharfe Schmelzvorgänge; sie schmelzen dabei auch kongruent. Bei Leucit war bisher der Schmelzpunkt nicht zu bestimmen; die Erscheinungen beim Albit sind wohl hinreichend bekannt. In obiger Schreibweise würde sich die Erscheinung außergewöhnlich starker Verzögerungen leicht erklären, durch Abspalten der Komponente SiO_2, möglicherweise gleichzeitig mit inkongruenter Schmelzung, und unter Bildung gemischter Schmelzen, in welchen Verzögerungserscheinungen, z. T. infolge von Schmelzpunktserniedrigung bei Zunahme der Viskosität, gesteigert erscheinen.

Nephelin und Anorthit erleiden nach dem geologischen Befund leichter sog. sekundäre Umbildungen, einerseits in Zeolithe, sodalithartige Mineralien, andererseits in Skapolith, Epidot. Bei unserer Auffassung lassen sich diese Umbildungen in einfacher Weise in der Hauptsache als Additionsvorgänge darstellen. In der Tat erscheinen die beiden Komplexe von Nephelin und Anorthit gegenüber den beiden anderen in gewissem Sinne ungesättigt. Es vermögen sich offenbar noch andere Stoffe anzulagern, beim Nephelin z. B. SiO_2, zunächst in geringer Menge in der Art eines Mischkristalls, entsprechend dem SiO_2-Überschuß im natürlichen Nephelin, dann aber in einfachen molekularen Verhältnissen bis zum Albitbestand.

In Sodalith-Mineralien lagert sich $NaCl$, Na_2SO_4 in einfachem Verhältnis an, in Zeolithen SiO_2 und H_2O. Besonders das Zeolith-Wasser mit seinem besonderen Verhalten scheint eine erweiterte

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

Mischkristallbildung bei solchen Silikaten zu beleuchten. Überschuß von SiO_2 im Nephelin, kontinuierliche Veränderungen des H_2O-Gehaltes der Zeolithe, Wechsel in deren Zusammensetzung durch Basenaustausch scheinen die gleiche Ursache zu haben, welche in obigen Konstitutionsformeln einigermaßen angedeutet ist.

Der Anorthit vermag nur noch H_2O oder basische Bestandteile, aber gewöhnlich kein SiO_2 mehr zu addieren und unterscheidet sich dadurch beträchtlich vom Nephelin. Mischkristallbildung mit diesem ist darum verschwindend; sie erstreckt sich vielmehr auf den ebenfalls an SiO_2 gewissermaßen gesättigten Albit, hier allerdings unter Bildung einer kontinuierlichen Mischungsreihe. Auch an den Alkali-Zeolithen zeigt sich, daß die Mischbarkeit begrenzt ist, sobald weniger SiO_2 vorhanden ist. Vereinigt sich andererseits der Anorthitrest mit H_2O, so ist seine Aufnahmefähigkeit für Natronsilikat ebenfalls herabgesetzt (siehe unten Chabasit, Desmin usw.).

In welch einfacher Weise eine große Anzahl von Silikaten durch Addition aus den beiden Stoffen Nephelin und Anorthit sich ableiten, zeigt folgende Zusammenstellung:

	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . 2CaO$	Gehlenit[1].
3	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . Ca(OH)_2$	Zoisit.
3	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . CaO$	Mejonit.
	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . SiO_4Ca_2$	Granat.
3	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . Ca(OH)_2 . 4SiO_4Ca_2$	Vesuvian.
	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . Ca(OH)_2 . SiO_2$	Prehnit.
	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . 4H_2O$	Chabasit.
	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . SiO_2 . 3H_2O$	Skolezit.
	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . 3H_2O$	Desmin.
oder	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . 4SiO_2 . 6H_2O$	
	$[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . 2SiO_2 . 4H_2O$	Laumontit.

Ferner:

3	$[SiO_3Na_2 . [SiO_2 . Al_2O_3]] . 2NaCl$	Sodalith.
	$[SiO_3Na_2 . [SiO_2 . Al_2O_3]] . SiO_2 . 2H_2O$	Natrolith.
	$[SiO_3Na_2 . [SiO_2 . Al_2O_3]] . 2SiO_2 . 2H_2O$	Analcim.

Quarz neben Analcim wird angegeben, neben Natrolith anscheinend nicht. Desmin und Laumontit neben Quarz ist eine häufige Paragenese; auch Skolezit ist auf Klüften quarzreicher Gesteine anzutreffen.

---

[1] Die Verbindung $[SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]] . CaO$ könnte nach der Paragenese dem Guarinit zugrunde liegen.

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

Etwaige isomorphe Mischkristalle konnten in dieser Übersicht außer acht gelassen werden.

Im Grenzfalle scheinen sich, solange nicht auch H_2O in Betracht kommt, nicht mehr als vier weitere Moleküle anzulagern, entsprechend der beim Albit sich ergebenden Zahl von vier SiO_2-Molekülen [1].

Gerade die vorliegende Gruppe erscheint als besonders geeignet, einerseits für die Erläuterung unserer grundsätzlichen Annahme, andererseits um darzutun, daß der eingeschlagene Weg einige Aussicht bietet, zum Ziele zu führen.

Der Versuch wurde noch auf andere Silikate ausgedehnt, z. T. mit Erfolg, auch bei noch komplizierteren Silikaten. Doch sei von weiteren Mitteilungen abgesehen. Es sei noch erwähnt, daß Amphibol, Biotit, Zinnwaldit ein wenig befriedigendes Ergebnis liefern.

Berücksichtigt seien nur noch kalihaltige Silikate von komplexer Zusammensetzung und pneumatolytischer Bildungsart.

Es kann als bekannt zunächst angeführt werden, daß auf künstlichem Wege Silikate wie $Si_2O_5K_2$, Si_2O_5KH dargestellt wurden und daß insbesondere auch H-haltige Verbindungen dieser Art noch bei hohen Temperaturen unzersetzt bleiben; $KHSi_2O_5$ z. B. schmilzt bei 515° noch unzersetzt (Niggli).

Mit Hilfe einer solchen Verbindung, allerdings für sich nicht dargestellt, mit dem Stoffe $Si_2O_6KH_3$, abgeleitet von der Säure SiO_3H_2, wollen wir einige Versuche, die Zusammensetzung gewisser Mineralien herzuleiten, unternehmen.

Beim Muscovit würde die Zusammensetzung $2[SiO_2 . Al_2O_3] . Si_2O_6KH_3$ einigen guten Analysen recht nahe kommen. Ein geringer Mehrbetrag der zweiten Komponente würde den SiO_2-Gehalt wenig ändern, jenen von Al_2O_3 herabsetzen und jenen von K_2O und H_2O erhöhen.

Gruppe Chondrodit—Phlogopit. Beide Mineralien erweisen sich in körnigen Kalken als paragenetisch. Würde sich die Annahme für Muscovit als richtig erweisen, dann hätten wir die einfache Zusammenstellung:

$2SiO_4Mg_2 . MgF_2$ . . . . . Chondrodit,
$2[2SiO_4Mg_2 . MgF_2] . 2[SiO_2 . Al_2O_3] . Si_2O_6K_2H_2$ Phlogopit.

Auch hier dürften die Schwankungen, zunächst des SiO_2-Gehalts, auf Rechnung des sauren Alkalisilikat-Anteils zu setzen sein. Aber auch in der engeren Chondroditgruppe existiert eine Mannigfaltigkeit von ähnlichen Verbindungen, welche sich hier wiederholen könnte.

[1] Für Petalit ergibt sich auf diesem Wege $[SiO_3Li_2 . SiO_2 . Al_2O_3]$ $6SiO_2$; Lithiumsilikat besitzt das größte, Calciumsilikat das geringste Vermögen der Anlagerung von SiO_2.

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

Für Lepidolith läßt sich eine analoge Formel unter Berücksichtigung der Paragenese mit Topas $SiO_2 . 2AlF_3 . 2[SiO_2 . Al_2O_3]$ ableiten.

Die Pyroxengruppe verdient noch Erwähnung. Enstatit SiO_3Mg und Diopsid $SiO_3Ca . SiO_3Mg$ weisen offenbar die gleiche Beziehung in kristallographischer Hinsicht auf wie die oben angedeuteten Fälle $SO_4K_2 - (SO_4)_2K_3Na$, CO_3Mg-Dolomit usw. Durch Versuche ist außerdem weitgehende Mischkristallbildung der beiden Stoffe festgestellt (Bowen).

Paragenetische Beziehungen, Pyroxen neben Anorthitbestand, scheinen darauf hinzudeuten, daß in tonerdereicheren Augiten der Anorthitkomplex im Silikatkristall vorhanden ist. Wir nehmen den vergrößerten Komplex

$$3[SiO_3Mg . SiO_3Ca] . [SiO_3Ca . [SiO_2 . Al_2O_3]]$$

an, für diesen ein ähnliches Verhältnis zum einen Teilkomplex $SiO_3Mg . SiO_3Ca$, wie bei letzterem zu SiO_3Mg; dann ist zunächst eine gewisse kristallographische Beziehung beider Silikate, Diopsid und Augit, erklärlich. SiO_3Mg bildet nun, wie bei $SiO_3Mg . SiO_3Ca$, in ziemlichem Umfange mit dem größeren Komplex isomorphe Mischungen. Nach einzelnen Berechnungen erscheint auf diese Weise die Zusammensetzung tonerdereicher Augite recht verständlich. Bei tonerdehaltigem Diopsid ist vielleicht umgekehrt eine geringe Beimengung des Gesamtkomplexes, oder vielleicht auch nur des anorthitischen Teils, zum Diopsidkomplex anzunehmen.

Die eben an Silikaten dargelegte Auffassung über die Konstitution von Kristallen mit komplizierter Zusammensetzung beruht also auf einer gewissen Gegensätzlichkeit der Stoffe im Molekülzustand und der Stoffe im Kristallzustand. Im Kristall erscheinen die begrenzteren molekularen Bindungskräfte des Molekülindividuums nicht als die bestimmende Eigenschaft. Eine Atomanordnung in einem Kristall bedingt noch nicht, daß auch ein Molekülindividuum mit derselben Zusammensetzung existiert. Die Vereinigung unserer Einzelmoleküle in einem Kristall (doppelsalzartige Verbindungen) ist eine häufige Erscheinung. Für Silikate scheint sie in besonderem Umfang charakteristisch zu sein.

Eine weitere Gruppe von Stoffen, deren Kristallkonstitution auf der gleichen Grundlage zu deuten ist, dürften sulfidische Verbindungen sein. Bereits Kristalle von der Zusammensetzung FeS_2, $CoAs_2$, $AuTe_2$ sind als Molekülindividuen kaum anzunehmen; es sind wohl nur im Kristallzustand existierende Komplexe; eine molekulare Schreibweise ohne weitere Beifügung ist daher kaum gerechtfertigt. Die sog. Sulfosalze sind ähnlich den Silikaten bei der Deutung der Konstitution zu zerlegen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1921

Band/Volume: 1921

Autor(en)/Author(s): Gossner B.

Artikel/Article: Zur chemischen Konstitution von Silikaten. 513-525