

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Zur chemischen Konstitution von Silikaten.

(2. Mitteilung.)

Von **B. Gossner** in Tübingen.

Mit 2 Textfiguren.

In der ersten Mitteilung (dies. CBl. 1921. No. 17. 513) wurde dargelegt, daß die Existenz von Molekelindividuen, wie sie die Analyse eines Silikatkristalles bei der Annahme der Gleichwertigkeit des Kristallbestandes mit einem bestimmten Molekül ergibt, wenig wahrscheinlich ist. Wesentlich einfacher erscheinen die Beziehungen in der Auffassung, daß die Konstitution der Silikate jener von sog. Doppelverbindungen gleichzusetzen ist. Die beiden ersten Glieder der vierten Gruppe des natürlichen Systemes der Elemente erscheinen gegenüber den übrigen ausgezeichnet. Kohlenstoff ragt hervor durch die große Mannigfaltigkeit echter Molekelindividuen (organische Verbindungen), an deren Aufbau nach höchst einfachen molekularchemischen Grundgesetzen er beteiligt ist. Silicium besitzt eine gleichwertige Fähigkeit nicht. Dagegen ist sein Dioxyd gegenüber den Oxyden aller anderen Elemente dadurch ausgezeichnet, daß es sich mit anderen Stoffen ebenfalls in höchst mannigfaltiger Weise, aber doch nach recht einfachen Gesetzen zu einer großen Zahl von Verbindungen zu vereinigen vermag. Diese Verbindungen kennt man aber bis jetzt nur im Kristallzustand. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß der zugehörige Molekülzustand existiert. Darum entspricht es nicht den Tatsachen, wenn man die Konstitution des chemischen Bestandes dieser Kristalle ausschließlich mit Hilfe der üblichen molekularchemischen Vorstellungen zu deuten versucht. Der chemische Bestand eines Silikatkristalles ist nach seiner Konstitution auf eine Stufe mit Doppelsalzkristallen zu stellen. Die besondere Eigenschaft des Siliciums ist also die Fähigkeit seines Dioxydes, in größter Mannigfaltigkeit Doppelverbindungen einzugehen. Bei keinem anderen Elemente kennt man eine ähnliche Menge derartiger Komplexe.

Von diesem Standpunkte aus, der die Folge einer Gegenüberstellung von Molekelindividuum einerseits und Atomanordnung im Kristalle andererseits ist, sind die bisherigen molekularen Konstitutionsformeln abzulehnen. Sie haben die Silikatchemie kom-

plizierter gemacht, als sie tatsächlich erscheint. ähnlich wie es früher bei Doppelsalzen und Komplexverbindungen der Fall war, solange man sie im Sinne der strengen Valenzvorstellungen zu deuten versuchte.

Ob die Koordinationstheorie das richtige Bild von der Konstitution der Silikate liefert, scheint mir ebenfalls noch nicht sicher gestellt. Sie bezieht sich in der ursprünglichen Anwendung in erster Linie wohl auch auf tatsächlich existierende komplexe Einzelmolekel, welche schon in Lösung bestehen und erkannt werden können (z. B. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$). Ihre Anwendung auf die Silikate ist darin hypothetisch, daß sie stillschweigend die Annahme enthält, die mutmaßlichen Komplexe derselben bestünden auch im Molekularzustand. Die Formeln werden Molekülformeln und damit ebenfalls kompliziert, wie bei der ursprünglichen Auffassung der Silikate.

Die Anwendung der Theorie auf echte Doppelsalze (z. B. $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) enthält eigentlich schon stillschweigend eine wesentliche Erweiterung, nämlich die Anschauung, daß wir auch über die chemische Konstitution im Kristall etwas auszusagen wissen. Und doch scheint es, daß gerade bei diesen Doppelsalzen erst die Bedingungen, welche einen Kristall erzeugen, auch die Vereinigung zweier (oder mehrerer) Molekelindividuen nach einfachen Verhältnissen bewirken. Dementsprechend hat auch bei den sog. echten Doppelsalzen die Koordinationstheorie sich nicht in dem Umfang fruchtbar erwiesen wie bei den eigentlichen Komplexverbindungen. Es hätte, um ein Beispiel zu nehmen, wenig Zweck, für den stofflichen Bestand eines Kainitkristalles die erweiterte Valenzlehre anzuwenden, nachdem dieser Bestand wahrscheinlich gar nicht als einzelnes Gesamtmolekül existiert. Dagegen hat sich eine Konstitution des Kainites ergeben aus den Bedingungen der Bildung des Kristalles. Nach MEYERHOFFER hat Kainit mindestens zwei Bildungstemperaturen; er ist ein „tetragenes Doppelsalz.“ Auch die Art der Spaltung eines solchen Kristalles, in vorliegendem Fall bei 76, bzw. 85° und Anwesenheit gewisser weiterer Salze, führt zu dem Ausdruck $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ für die Zusammensetzung des Kristalles.

Eine solche Schreibweise ist eigentlich keine Konstitutionsformel im chemischen Sinne, denn sie bezieht sich nicht, wie diese auf ein Molekelindividuum, sondern auf eine Vereinigung solcher im Kristallbau, eine Vereinigung, die anscheinend an diesen Kristallzustand gebunden ist und sich in Verbindung mit der Entstehung des Kristalles vollzieht.

Nach dem Verhalten der Silikate ist es höchst wahrscheinlich, daß sie Doppelverbindungen ähnlicher Art wie echte Doppelsalze von der Form des Kainites sind. Ihre Komponenten ergeben sich darum auf ähnlichem Wege, d. h. aus den Bildungsbedingungen oder, nachdem diese meist durch den Versuch nicht verwirklicht

wurden, aus den paragenetischen Beziehungen. Diese Komponenten scheinen einfacher Art zu sein, so daß ihre Zahl im Silikatkristalle ziemlich groß wird.

Der eigentliche salzartige Charakter der Silikate ist damit von untergeordneter Bedeutung als Grundlage der Konstitution geworden. Die röntgenometrisch bestimmte Struktur des Olivins veranlaßte CH. BERNDT¹, dem Minerale auch eine Konstitution im ähnlichem Sinne zuzuschreiben, indem die übliche Formel SiO_4Mg_2 die Verschiedenartigkeit von O-Atomen im Kristallbau nicht zu deuten gestattet.

Für unsere Auffassung ist bestimmend, daß die Vereinigung der Komponenten im wesentlichen als Kristallisationswirkung erscheint, also in Lösung der größere Komplex nicht anders existiert als derjenige eines echten Doppelsalzes.

Angesichts der großen Zahl der auf diese Weise vereinigten Komponenten werden die Formelbilder zunächst nur sehr wenig darstellen. Jedoch scheint eine Vereinfachung dadurch möglich zu sein, daß gewisse Gruppen mit großer Regelmäßigkeit in vielen Silikaten wiederkehren.

Durch eine solche Zusammenfassung gelingt es, die „Formeln“ ganzer Gruppen von Silikaten auf verhältnismäßig einfache Typen zurückzuführen, wie dies in der ersten Mitteilung z. B. für die Hauptmasse der Kalk-Aluminiumsilikate geschah. Sind die paragenetischen Beziehungen durchsichtig genug, dann hat das so gewonnene Bild der Darstellung der Zusammensetzung eines Silikatkristalles einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, insofern es überhaupt zulässig ist, bei solchen „Kristallverbindungen“ von einer Konstitution in einem gewissen chemischen Sinne noch zu sprechen. Zweckmäßiger wäre es wohl, nicht von einer Konstitution des Silikatkristalles, sondern von seinem stofflichen „Bauplan“ zu reden. Bei mangelhafter Kenntnis der paragenetischen Beziehungen kann vielleicht die Aufstellung des grundsätzlichen Bauplanes eines Silikatkristalles etwas unsicher werden.

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, für zwei umfangreiche Gruppen von Silikaten den mutmaßlichen Bauplan zu ermitteln.

System $[\text{SiO}_2, \text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}]$: Magnesium-Aluminiumsilikate (Fig. 1).

Sämtliche Magnesium-, bzw. Aluminium-Magnesiumsilikate, einschließlich derjenigen, welche die Bestandteile des Wassers enthalten, lassen sich in ihrer Zusammensetzung höchst einfach darstellen, wenn man als einfachere Komponenten $[\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{SiO}_2, \text{SiO}_3\text{Mg}]$ und MgO , bzw. bei wasserhaltigen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zugrunde legt.

¹ Abhandl. d. math.-phys. Kl. d. sächs. Akad. d. Wissensch. 1921. 38.

Man erhält die Mengen dieser Komponenten, wenn man zunächst mit Al_2O_3 die zugehörige Menge SiO_2 zum Komplex $[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ vereinigt und dann den Rest SiO_2 mit MgO im Verhältnis des Komplexes $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}]$. Die dritte Komponente ist dann die noch bleibende Menge MgO (im Fall wasserhaltiger Silikate als $\text{Mg}(\text{OH})_2$

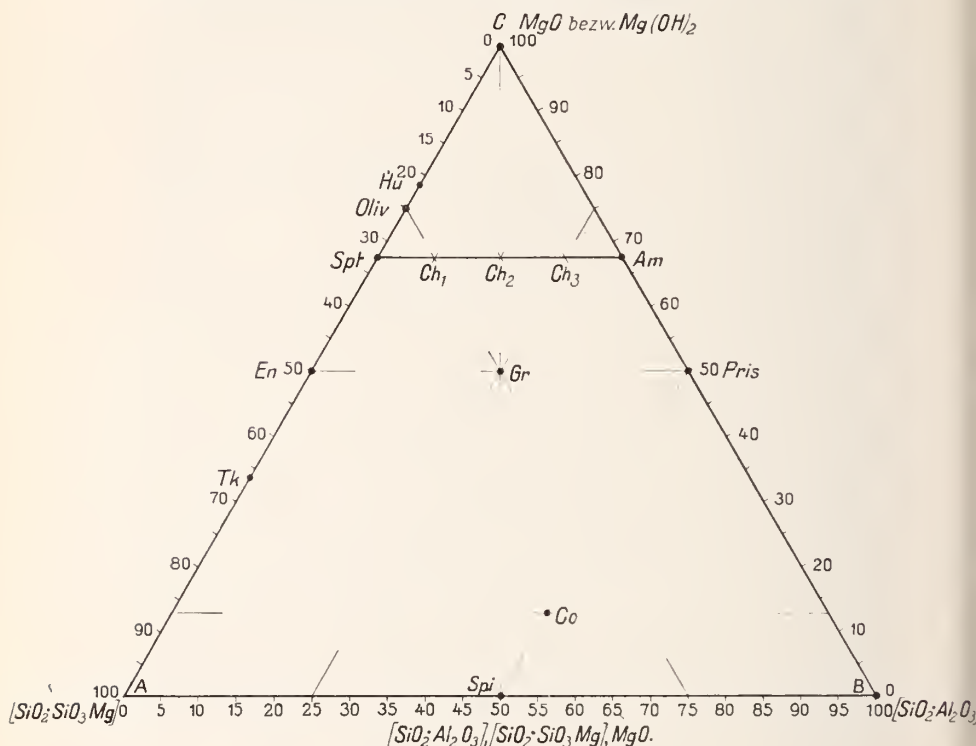


Fig. 1. Mg-Al-Silikate.

- Oliv = $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot 3\text{MgO}$ Forsterit,
 En = $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot \text{MgO}$ Eustatit,
 Spt = $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ Serpentin,
 Tk = $2[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ Talk,
 Hu = $3[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot 3\text{MgO}$ Humit,
 Am = $[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ Amesit,
 Pris = $[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{MgO}$ Prismatin,
 Gr = $[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot [\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot 2\text{MgO}$ Magnesiagranat,
 Co = $4[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot 3[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ Cordierit,
 Ch = Chlorit, und zwar $\text{Ch}_1 = 1\text{Spt} + 1\text{Am}$, $\text{Ch}_2 = 3\text{Spt} + 1\text{Am}$,
 $\text{Ch}_3 = 1\text{Spt} + 3\text{Am}$,
 Spi = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ Spinell (+ Quarz).

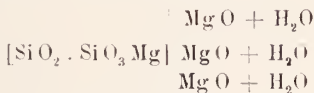
zu nehmen). In Fig. 1 sind alle Gemenge dieser Komponenten in der üblichen Weise durch Dreieckskoordinaten dargestellt, wobei die Molekülsumme gleich 100 gesetzt ist.

Die Figur bedarf keiner weiteren Erläuterung. Die hervorgehobenen Punkte bedeuten jene Mineralien, deren Zusammensetzung durch die zugehörigen Abschnitte auf den Koordinaten ausgedrückt ist.

Chondrodit und Klinohumit wurden weggelassen; sie würden sich ähnlich wie Humit in bekannter Weise an Olivin als Doppelsalze desselben mit Magnesiumfluorid anschließen. Doch verdient ihr Wassergehalt, ebenso wie jener des Cordierites, noch Erwähnung. Dieser Gehalt ist sehr gering. Andererseits ist aber der Bestand des Silikates schon recht kompliziert. In solchen Fällen sind reichlich Andeutungen dafür vorhanden, daß die Bestandteile des Wassers in der Form einer festen Lösung vorhanden sind. Auch in den vorliegenden Beispielen ist diese Annahme zu begründen. Dann wäre in der Cordieritformel statt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu setzen MgO .

Bei dieser Art der Darstellung finden außer den paragenetischen Beziehungen eine Reihe von Erscheinungen und Vorgängen ihre Erklärung.

Wie sich die Serpentinisierung von Olivin vollzieht, sei kurz durch folgendes Schema angedeutet:



Auch die Tatsache, daß Enstatit (Klinoenstatit) inkongruent schmilzt, findet seine Erklärung. Sein Komplex spaltet sich zunächst in den kieselsäurereichen Bestandteil $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}]$ und in MgO , welches mit weiterem Enstatit Olivin liefert, so daß also eine kieselsäurereichere Schmelze in Berührung mit Kristallen von Olivin entsteht.

Die Isomorphie in der Chloritgruppe findet eine verhältnismäßig einfache Erklärung. Die Komplexe Spt und Am unterscheiden sich nur in SiO_3Mg , bzw. Al_2O_3 . Diese Vertretung hat ihr Analogon in der bekannten Beziehung zwischen Geikielith (TiO_3Mg) und Eisenglanz, bzw. Korund. Es ist naheliegend, daß in einem vergrößerten Komplex diese Gleichwertigkeit auch auf SiO_3Mg sich erstreckt. Sie gilt offenbar auch in der Pyroxengruppe, wo $[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{MgO}$ anscheinend gleichwertig ist $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot \text{MgO}$, und ebenso wahrscheinlich auch in der Amphibolgruppe. Die genauere Regel würde lauten: Es kann im Kristallbau eines Silikates bis zu einem gewissen Betrag ein Si-Atom durch ein Al-Atom ersetzt werden, wenn gleichzeitig ein Mg-Atom durch ein Al-Atom ersetzt wird.

Die einzelnen Glieder der Chloritgruppe liegen auf der Geraden Spt—Am.

Es sei nebenbei bemerkt, daß die ganz ähnliche kristallographische Gleichwertigkeit $\text{TiO}_3\text{Mg}(\text{Fe}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ auch die Erklärung des Eintrittes von kleineren Mengen Ti in den Bau gewisser Silikate, wie Melanit (etwa $[\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{SiO}_4(\text{Ca}_2)$), Titanangit, gibt.

In der Granatgruppe sind jedenfalls die beiden isomorph gleichwertigen Komplexe $[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ und $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}]$ nicht in veränderlicher Mischung, sondern in der Form einer Doppelverbindung mit dem konstanten Verhältnis 1:1 vorhanden. Pyrop erscheint nahezu als Doppelsalz von Serpentin und Amesit.

Bei Cordierit möchte es fast scheinen, als ob die isomorphe Vertretung $\text{SiO}_3\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ eine Rolle spielen würde. Das Verhältnis der Hauptkomponenten in der angegebenen Formel ist immerhin ein nicht sehr einfaches. Jedenfalls könnte man seinen chemischen Bestand einfacher ausdrücken durch einen Hauptbestandteil $3[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, wobei ungefähr ein Drittel des Bestandes ersetzt wäre durch $3[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, gemäß der obigen Zusammensetzung $4[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{Mg}] \cdot 2[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (in etwas abgeänderter Schreibweise). Mit den großen Schwankungen in den optischen Konstanten und mit der Paragenese des Mineralen in tonerdereichen Gesteinen (z. B. in Tonschieferhornfelsen) würde diese Auffassung gut im Einklang sein.

System $[\text{SiO}_2, \text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}]$: Kalk—Aluminumsilikate

(Fig. 2).

Die einfachsten Mineralien sind bereits in der ersten Mitteilung behandelt. Es ergab sich, daß in ihrem Bauplan der Anorthitrest wiederkehrt. In der Fig. 2 sind sie dargestellt als Stoffe des Systems $[\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3]$, SiO_2 , CaO [bezw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Dabei ist also wieder mit der gesamten Menge Al_2O_3 die entsprechende Menge SiO_2 verbunden. Der Rest SiO_2 bildet dann die zweite Komponente. Als dritte Komponente figuriert CaO , in gewissen Silikaten statt dessen $\text{Ca}(\text{OH})_2$; in den früher mitgeteilten Formeln ist das Nähere ersichtlich. Bei Zeolithen ist der H_2O -Gehalt nicht dargestellt.

Zunächst sei eine Gesetzmäßigkeit in der Zusammensetzung der Kalkzeolithe erwähnt, welche sich bei dieser Art der Darstellung ihres Bestandes ergibt. Je größer die Zahl der mit dem Anorthitrest verbundenen SiO_2 -Moleküle ist, um so größer ist auch die Zahl der H_2O -Moleküle, wie folgende Tabelle zeigt (den wasserfreien Anteil als Anorthit zusammengefaßt):

Lawsonit	=	[Anorthit] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (?),
Skolezit	=	["] $\cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
Laumontit	=	["] $\cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
Heulandit	=	["] $\cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
Stellerit	=	["] $\cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Desmin und Chabasit sind wegen ihres beträchtlichen Na-Gehaltes nicht umgeführt.

Es deutet diese Gesetzmäßigkeit in Verbindung mit dem bekannten Verhalten des Zeolithwassers offenbar darauf hin, daß mit Vergrößerung des Gesamtkomplexes der Raum für die Einlagerung von H_2O -Molekeln in den Gitterbau immer größer wird.

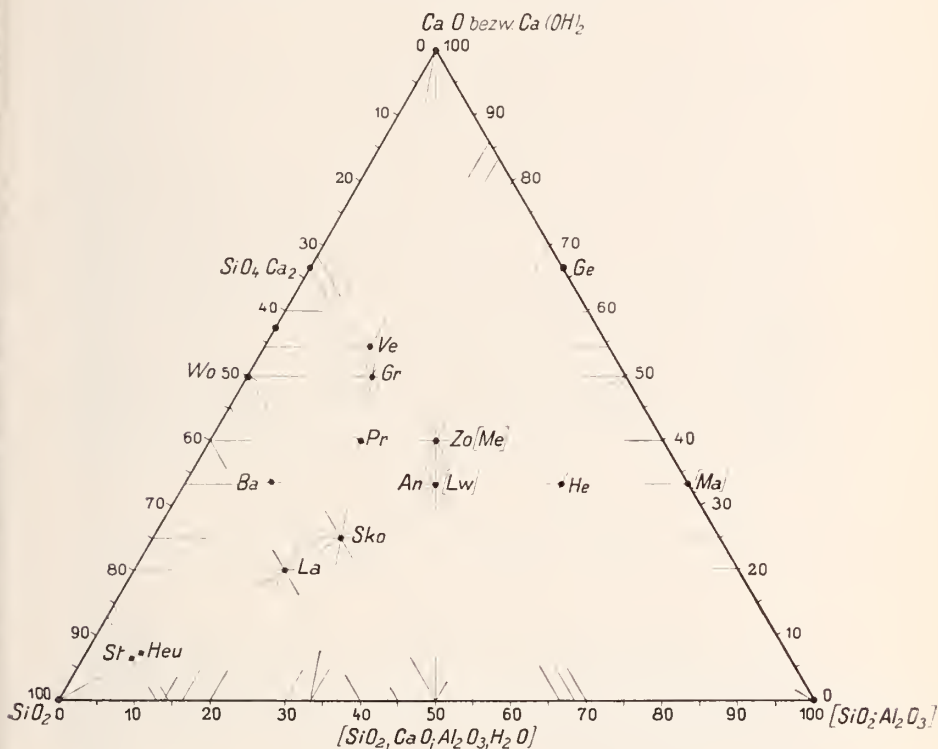


Fig. 2. Übersicht der Ca-Al-Silikate.

Es bedeuten hierbei: Wo = Wollastonit, Ma = Margarit, Ge = Gehlenit, Ve = Vesuvian, Gr = Kalktongranat, Pr = Prenhit, Zo = Me = Zoisit bzw. Mejonit, An = Lw = Anorthit bzw. Lawsonit, La = Laumontit, Sko = Skolezit; ferner, in der früheren Mitteilung noch nicht erwähnt:

- Lw = $SiO_2 \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3] \cdot Ca(OH)_2 \cdot 11_2O$ Lawsonit,
 Ba = $[SiO_2Ca \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3]] \cdot 2SiO_3Ca \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ Bavenit,
 Heu = $[SiO_3Ca \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3]] \cdot 4SiO_2 \cdot 5H_2O$ Heulandit,
 St = $[SiO_3Ca \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3]] \cdot 5SiO_2 \cdot 7H_2O$ Stellerit,
 He = $2[SiO_3Ca \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3]] \cdot Al_2O_3 (?)$ Hellandit.

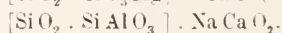
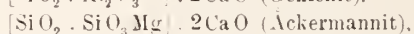
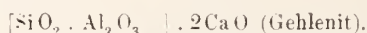
Zur Ergänzung der paragenetischen Beziehungen sei noch nachgetragen, daß die SiO_2 -reichen Zeolithe, Stellerit, Heulandit und Bavenit mit besonderer Häufigkeit neben Quarz, z. B. auch auf Klüften saurer Gesteine, vorkommen, wie es auch in ihrer Lage im Diagramm zum Ausdruck kommt. Produkte überhitzter Lösungen, erscheinen sie ausgeprägt als echte Doppelverbindungen, deren eine Komponente SiO_2 ist.

Lawsonit kommt neben Margarit vor. Sein Komplex ist daher am wahrscheinlichsten $[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vom Prehnitkomplex nur dadurch verschieden, daß letzterer 1 SiO_3Ca mehr und dafür 1 H_2O weniger enthält.

Hellandit ist das einzige Ca-Al-Silikat mit einem Überschuß an dreiwertigen Oxyden, wobei Al_2O_3 stark zurücktritt zugunsten seltener Erden. Es ist nicht möglich, mit einiger Sicherheit Aussagen über die Konstitution zu machen. Gleiches gilt für den im kubischen System kristallisierenden Beckelith, in der Hauptsache $3\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot 2\text{Ce}_2\text{O}_3$.

Die Beziehungen in der Gehlenit-Melilith-Gruppe sind nach den Untersuchungen von FERGUSON und BUDINGTON höchst einfache. Es ist hiebei zwar nur das System

$[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot 2\text{CaO}$ (Gehlenit) — $2\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot \text{MgO}$ Äckermannit in seiner Mischkristallbildung berücksichtigt. Natürlicher Melilith scheint außerdem häufig noch Natrium zu enthalten. Ist dieser Befund richtig, dann liegen der Gruppe folgende isomorphe Komponenten zugrunde:

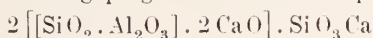


Wie die beiden letzteren Komplexe aus dem ersteren hervorgehen, ist aus bekannten Isomorphiefällen bei Silikaten ersichtlich. Im ersten Komplex besteht die schon bei der Chloritgruppe in ihrer Bedeutung hervorgehobene Gleichwertigkeit $\text{SiO}_3\text{Mg} = \text{Al}_2\text{O}_3$. Deren Bedeutung bei Silikaten ist damit durch ein neues, höchst klares Beispiel erhärtet.

Zum zweiten Fall ist zunächst zu bemerken, daß man sich natürlich an der Schreibweise nicht zu stoßen braucht. Der Eintritt von Na an Stelle von Ca ist durch den im System Albit-Anorthit hinreichend gekennzeichneten Fall der Gleichwertigkeit von $\text{Si} \dots \text{Na} = \text{Al} \dots \text{Ca}$ zu erklären. Der Inhalt dieser Gesetzmäßigkeit ist folgender: In einem Silikatkristall kann ein Al-Atom ersetzt werden durch ein Si-Atom, wenn gleichzeitig ein Ca-Atom ersetzt wird durch ein Na-Atom. Dieser Satz und seine Umkehrung hat eine selten große Bedeutung für die Bildung isomorpher Mischkristalle bei Silikaten. Die einzige vollständige Mischkristallreihe im Bereich der Silikate (Plagioklase) beruht gerade auf ihm. In der Amphibol- und Pyroxenreihe ist er ebenfalls wirksam.

Es sei noch bemerkt, daß die Möglichkeit besteht, wenigstens theoretisch, daß in unserem Komplex auch die zweite Gruppe AlCa noch in gleicher Weise ersetzt würde. Doch ist diese praktisch ohne Bedeutung, da es sich nur um begrenzte isomorphe Vertretung handelt und die Frage nach den reinen Komponenten müßig ist.

Die Zusammensetzung der beiden ersten Komplexe ist 21,9 % SiO_2 , 37,2 % Al_2O_3 und 40,9 % CaO , bzw. 44,1 SiO_2 , 14,7 MgO und 41,2 CaO . Darnach wäre in den alkalifreien Melilithen der Kalkgehalt konstant, SiO_2 würde zunehmen mit steigendem MgO - und abnehmendem Al_2O_3 -Gehalt. Die zweite Art der isomorphen Gleichwertigkeit $\text{AlCa} = \text{SiNa}$ bewirkt natürlich ebenfalls eine Erniedrigung des Al_2O_3 -Gehaltes, was auch in den Analysen zum Ausdruck kommt, ebenso wie die Tatsache, daß nur in diesen Na-haltigen Melilithen auch der Gehalt an CaO niedrigere Werte annimmt. Tatsächlich erkennt man diese Regel, wenn man die bisher vorliegenden Melilithanalysen ansieht. Weniger einwandfrei ist die Deutung der Analysen von Gehlenit. Es bereitet Schwierigkeiten, die größere Zahl von Analysen in dieser Gruppe mit den obigen einfachen Komplexen in Einklang zu bringen und man könnte angesichts der relativen Kleinheit der Komplexe an der Möglichkeit solch weitgehender Mischbarkeit zweifeln. In wesentlich größeren Komplexen aus der Reihe der hier behandelten Mineralien ist diese jedenfalls oft nicht ausgeprägt. Mit dem Komplex

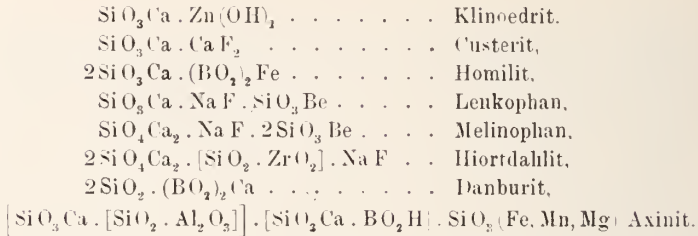


und den entsprechenden in der Mischkristallbildung nach obiger Art gleichwertigen lassen sich einige neuere Analysen befriedigen (Gehlenit von Velardeña nach Wright; Melilith, künstlich, nach Forqu ).

Jedenfalls ist sicher, daß im Komplex der Gehlenit-Melilithgruppe den beiden oben genannten Fällen von Isomorphie eine besondere Bedeutung zukommt. Sie sind ungleich wichtiger für die Mischkristallbildung bei Silikaten als direkte Vertretung $\text{Ca} - \text{Mg}$ oder $\text{Ca} - \text{Na}_2$. Nach unserer Kenntnis vom Verhalten der zweiwertigen Metalle in der Granatgruppe vertreten sich Ca und Mg direkt höchstens innerhalb sehr enger Grenzen. Noch viel weniger ist die Isomorphie $\text{Ca} - \text{Na}_2$ zu erwarten.

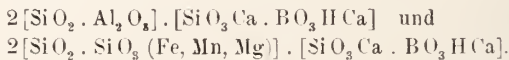
Andere Kalksilikate sind vorwiegend höchst einfach gestaltete Doppelverbindungen von SiO_3Ca , bzw. SiO_4Ca_2 mit anderen einfachen Silikaten oder Stoffen. Von der Amphibol- und Pyroxengruppe soll an dieser Stelle abgesehen werden. Dagegen erhalten wir folgende Tabelle von Ca -haltigen Mineralien:

$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$	Perowskit,
$\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot \text{TiO}_2$	Titanit,
$2\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot \text{MgO}$	�ckermannit,
$\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot \text{BO}_2\text{H}$	Datolith,



Axinit erscheint hier als weitere Vereinigung von 1 Enstatit + 1 Datolith + 1 Anorthit. Ebenso kann er, abgesehen von H_2O , als Vereinigung von Prehnit mit BO_2H und $\text{SiO}_3 (\text{Fe, Mn, Mg})$ aufgefaßt werden und würde dann im Diagramm mit Punkt Pr (+ BO_2H) zusammenfallen. Die Paragenese stimmt dazu; man kennt Axinit neben Wollastonit, neben Datolith und noch mehr neben Zeolithen oder Prehnit als Träger des Anorthitrestes und oft auch neben Asbest.

Auch bei Axinit ist die Möglichkeit einer Wirkung der isomorphen Gleichwertigkeit $\text{SiO}_3 \text{Mg} = \text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. hier vor allem $\text{SiO}_3 \text{Fe} = \text{Al}_2\text{O}_3$, in Betracht zu ziehen. Leider fehlen vorerst Mittel, um festzustellen, ob eine derartige Vertretung vorhanden ist und dann auch insbesondere um festzustellen, in welchem Umfang dieses der Fall sein würde. Vor allem ist die Zahl der gut analysierten Vorkommnisse gering. Die Art von Isomorphie ist aber doch so mannigfaltig in Silikaten wirksam, daß wir den Versuch nicht unterlassen wollen, auf dieser Grundlage die Konstitution des Mineralen zu deuten. Das Ergebnis wäre dabei eine höchst einfache Zusammensetzung des Axinites, nämlich etwa eine isomorphe Mischung der beiden Komponenten



Die obige Formel entspricht dem Verhältnis 1 : 1 der beiden Komponenten. Es läge also im Axinit nur ein kurzes Stück aus der Mitte der Reihe der isomorphen Mischkristalle der beiden unbekannten Hauptbestandteile vor.

Die nach den bisherigen Analysen geltende Konstanz des Verhältnisses 4 Si : 1 B läßt es nicht als wahrscheinlich erscheinen, daß die genannte Art von Isomorphie in größerem Umfang im Axinitkristall wirksam sei. Gegen diese Deutung spricht dann auch die Tatsache, daß in Ca-reichen Silikaten, z. B. im Anorthit, Zoisit, Granat diese Art von isomorpher Vertretung sich nicht geltend macht, trotz Paragenese mit Mg-haltigen Mineralien. Auch die optischen Konstanten scheinen wenig veränderlich zu sein. Darum bleibe es einstweilen bei der oben zuerst angeführten Formel. Dagegen scheint die oben gemachte Anwendung des gleichen Prinzips auf den Cordierit ungleich größere Wahrscheinlichkeit zu haben.

Nach der Übersicht der Ca-Silikate, welche auch nichtsilikatische Komponenten enthalten, erscheint das einfache Calciummetasilikat ganz außerordentlich befähigt, sich mit anderen einfachen Komplexen zu Doppelverbindungen zu vereinigen, im eingangs erläuterten Sinne, d. h. im Phasengleichgewicht Kristall — Lösung (bezw. Schmelze).

Nachtrag. In der ersten Mitteilung ist bei der Formel für Dumortierit BO_2H weggeblieben. Die Zusammensetzung dieses Mineralen ist also, im Einklang mit den paragenetischen Beziehungen zu Andalusit, Sillimanit oder Disthen: $3[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BO}_2\text{H}$. Zu beachten ist ferner die nahe Beziehung zu Cordierit und die Paragenese mit demselben; pegmatitisch außerdem in Paragenese mit Korund.

Ferner: Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, daß die kristallographische Gleichwertigkeit $\text{SiO}_3\text{Mg}(\text{Fe}) = \text{Al}_2\text{O}_3$ auch bei der Zusammensetzung weiterer Mineralien wirksam sein wird. Als solche kämen zunächst Prismatin, Sapphirin, vielleicht auch Staurolith in Betracht. Ihr stofflicher Bestand könnte damit voraussichtlich auf wesentlich einfachere Formeln gebracht werden. Die vorliegenden Analysen reichen für diese Anwendung allerdings nicht aus. Sapphirin z. B. käme sehr nahe einer isomorphen Mischung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ und $3\text{SiO}_3\text{Mg} \cdot \text{MgO}$, etwa im Verhältnis 3:2, bei der Annahme, daß diese Vertretung hier in größerem Umfange stattfinden sollte.

Ein Beitrag zur Altersfrage der Hegan-Basalt-Vulkane.

Von **H. Reck** und **W. O. Dietrich** in Berlin.

(R.) Es ist außerordentlich auffallend, wie stiefmütterlich bisher das Heganvulkangebiet in der Literatur behandelt wurde; um so auffallender, als es nicht nur unmittelbarer Nachbar und naher Verwandter des so eifrig durchforschten Albvulkangebietes ist, sondern auch landschaftlich überaus reizvoll, und dank der vorzüglichen Erhaltung seiner charakteristischen Eruptivformen, einen für deutsche Lande seltenen, eigentümlichen, eben überwiegend vulkanischen Landschaftstypus veranschaulicht. Aber wir kennen in der Tat heute noch weniger von der Physiographie und dem genetischen Mechanismus dieser Vulkane, als wir von dem Bilde ihrer Gesteinssplitter u. d. M. schon seit geraumer Zeit wissen.

Neues Material über die Geologie der Heganvulkane soll eine umfassendere Arbeit in Bälde bringen. Ich muß zum Verständnis des hier Folgenden daraus nur den einen Satz vorwegnehmen, daß

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1922

Band/Volume: [1922](#)

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

Artikel/Article: [Zur chemischen Konstitution von Silikaten. \(2. Mitteilung.\) 129-139](#)