

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Zur chemischen Konstitution von Silikaten.

(3. Mitteilung.)

Von **B. Gossner** in Tübingen.

Natronsilikate.

Zum Albit ist noch nachzutragen, daß die kristallstrukturellen Beziehungen zum Anorthit vielleicht zweckmäßig auch im Bild für die chemische Zusammensetzung zur Darstellung gebracht werden können. Die kristallographische Gleichwertigkeit $\text{Si Na} = \text{Al Ca}$ führt von Anorthit $[\text{Si O}_3 \text{Ca} \cdot \text{Si O}_2 \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3]$ natürlich direkt auch zum Albit $[\text{Si O}_3 \text{Na} \cdot \text{Si O}_2 \cdot \text{Si Al O}_3] = \frac{1}{2} [\text{Si O}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{Si O}_2 \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3] \cdot 4 \text{Si O}_2$. Die erstere Darstellung trägt den kristallographischen Beziehungen Rechnung und sieht sich darum vom chemischen Standpunkte aus etwas eigenartig an. Die letztere ist das Bild der chemischen Verhältnisse, d. h. sie stellt dar, welche Komponenten sich nach der Art echter Doppelverbindungen zum größeren Komplex des Albitkristalles vereinigen.

Eine Prüfung der vorliegenden Analysen des Jadeit ergab, daß dieser kaum als Hauptbestand den Komplex $[\text{Si O}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{Si O}_2 \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3] \cdot 2 \text{Si O}_2$ enthält. Bei den Analysen von CLARKE und MERRILL z. B. bleibt der Gehalt an Na_2O weit hinter der theoretischen Zahl (15,4 % Na_2O) zurück, ohne daß dafür im Sinne der älteren Auffassung nennenswerte Mengen anderer Oxyde, z. B. CaO , als „isomorphe Vertreter“ vorhanden wären. Wir werden weiter unten neue Beispiele sehen, welche dartun, daß in Silikaten einer isomorphen Gleichwertigkeit $\text{Ca} = \text{Na}_2$ keine größere Bedeutung zukommt. Ca wird durch Na vielmehr nur dann in großem Umfang ersetzt, und zwar 1Ca durch 1Na , wenn gleichzeitig für ein Al ein Si eintritt, also im Sinne der kristallographischen Gleichwertigkeit $\text{Al Ca} = \text{Si Na}$. Nimmt man diesen Ersatz im obigen Silikatkomplex vor, dann sinkt der Gehalt an Si O_2 und jener an $\text{Al}_2 \text{O}_3$ steigt. Nun zeigt keine Analyse einen höheren Gehalt an $\text{Al}_2 \text{O}_3$ als der Zusammensetzung des reinen Na -Silikates entspricht; im Gegenteil, dieser Gehalt ist durchweg niedriger. Der prozentische Wert für Si O_2 bewegt sich ziemlich konstant in der Nähe der Zahl 59,4 % Si O_2 für obige Formel.

Aus den bisherigen Analysen läßt sich eine Entscheidung in der Frage der Zusammensetzung des Jadeit nicht treffen, auch dann nicht, wenn man noch die weitere, bei Silikaten geltende

kristallographische Gleichwertigkeit $\text{SiO}_3 \text{Mg} = \text{Al}_2\text{O}_3$ heranzieht. Es sei nur noch erwähnt, daß das ziemlich reine Natronsilikat, welches CLARKE und MERRILL analysierten, sehr nahe ein Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 4 : 3$ und $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 5 : 1$ gaben. Die Frage, ob dem Komplex $[\text{SiO}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot 2 \text{SiO}_2$ die Bedeutung eines selbständigen mineralogischen Körpers zukommt, muß noch offen bleiben. In isomorphen Mischungen spielt sein Äquivalent $[\text{SiO}_3 \text{Na} \cdot \text{SiAl}_2\text{O}_3] = [\text{SiO}_3 \text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ vermutlich eine gewisse Rolle beim gewöhnlichen Augit.

Hier wollen wir uns vorwiegend mit den folgenden Natronsilikaten beschäftigen:

6 $[\text{SiO}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{SiO}_2$ oder	}	. . Nephelin,
3 $[\text{SiO}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{SiO}_2$		
3 $[\text{SiO}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Na}_2\text{Cl}_2$		Sodalith,
3 $[\text{SiO}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$		Nosean,
3 $[\text{SiO}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$ (nebst		
Isomorphie mit Nosean)		Haunyn,
3 $[\text{SiO}_3 \text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot (\text{CO}_2 \text{H})_2 \text{Ca}$		Cancrinit.

Zum Formelbild selbst ist nach den früheren Darlegungen nichts weiter zu bemerken. Dagegen sei besonders erwähnt, daß die Formeln auch tatsächliche Richtigstellungen enthalten, vor allem bei Nosean. Man sieht hieran deutlich die nachteilige und komplizierende Wirkung des Bestrebens, dem Kristallbestande eines Silikates eine einzige Molekularformel zuzuteilen. Um die Analogie der Gruppe zu bewirken, hat man dem Nosean eine Formel zugeschrieben, welche in keiner Weise mit der Gesamtheit der vorliegenden Analysen in Einklang zu bringen ist.

Zur Erläuterung und Begründung ist bei den Gliedern der Tabelle folgendes zu bemerken:

Nephelin. Die Theorie der „festen Lösung“ zur Erklärung des Überschusses an Kieselsäure spielte hier eine besondere Rolle, sei es in der Annahme von eingelagertem SiO_2 oder von albitähnlichem Komplexe. Er war eine Theorie, ad hoc geschaffen, darum unbefriedigend und nicht unbedenklich, einerseits wegen ihrer Answirkung, andererseits deswegen, weil sie mit unserer bisherigen Kenntnis der gegenseitigen Vertretung kristallographisch gleichwertiger Bestandteile nicht im Einklang stand. Selbst bei der Isomorphie Albit-Anorthit wird Atom durch Atom ersetzt. Man verwies auf das Wasser bei Zeolithen. Aber dieser Fall scheint doch wesentlich anders geartet zu sein, mit Rücksicht auf die außerordentlich kleine Masse des H-Atoms gegenüber allen anderen Bausteinen im Silikatkristalle¹. Die beiden obigen Formeln entsprechen konstanter Zusammensetzung, bei Übereinstimmung der Kristallsymmetrie mit einer gewissen Symmetrie im Formelbau.

¹ Zu dieser Frage soll übrigens bald ein Beitrag folgen.

Die Analyse von FOOTE und BRADLEY ist in hinreichender Übereinstimmung mit der ersten Formel, wie man aus folgendem entnehmen kann:

	Analyse	Mol.-Verh.
SiO ₂	44,46	6,7
Al ₂ O ₃	33,11	}
Fe ₂ O ₃	0,96	
K ₂ O	5,61	}
Na ₂ O	16,32	
H ₂ O	0,38	—
	100,84	

Trotzdem ist zu erwägen, ob nicht die zweite, einfachere Formel den Vorzug verdient, obwohl das Molekularverhältnis statt 7 : 3 : 3 in der Analyse 6,7 : 3 : 3 ist. Es ist zu bedenken, daß um 0,84 % zuviel gefunden wurde, ein Betrag, der hauptsächlich in den Alkalien steckt, weil für SiO₂ regelmäßig zu niedrige Werte gefunden werden. Angesichts dieses Mangels ist die Annäherung an obige Formel nicht außer acht zu lassen.

Bemerkt sei, daß die meisten bei HINTZE angeführten Analysen noch höhere Werte für SiO₂ angeben, trotz eines geringen Gehaltes an CaO, welches diesen bei der Art der Vertretung noch mehr herabdrückt; der Al₂O₃-Gehalt ist dagegen fast durchweg niedriger, ebenfalls eine Folge des Eintrittes von AlCa an Stelle von SiNa. Der K₂O-Gehalt bewegt sich meist in der Nähe des oben angegebenen Wertes. Sein Einfluß kann deswegen bei der Vergleichung außer acht bleiben.

FOOTE zieht dann weiter noch die Analysen von MOROZEWICZ in Betracht. Auch diese widersprechen unserer Auffassung nicht. Einige derselben zeigen bei geringem CaO-Gehalt bis zu 0,8 % H₂O, welches anscheinend nicht zum eigentlichen Bestand gehört, dessen Anwesenheit aber die Beweiskraft der Analysen verringert. Andere Analysen gaben bis zu 3 % CaO. Man darf aber bei der Rechnung nicht Ca = Na₂ setzen, weil offenbar auch hier die Gleichwertigkeit AlCa = SiNa wirksam ist. Auch bei der neuen Art der Rechnung bleibt Al₂O₃ : Alkali = 1 : 1, wie man sieht, wenn man z. B. mit Hilfe dieser Gleichwertigkeit Albit Si₃O₈AlNa in Anorthit Si₂O₈Al₂Ca überführt; es ist Al₂O₃ : Na₂O = Al₂O₃ : CaO. Das Ergebnis der exakten Analysen, das Verhältnis Al₂O₃ : Alkali (+ CaO) = 1 : 1, stimmt also auch auf unsere Formel. Dagegen muß mit Eintritt der genannten Isomorphie der SiO₂-Gehalt sinken, wie beobachtet wurde.

Die hier dargelegte Auffassung von der Zusammensetzung des Nephelins braucht keine neue Hypothese. Sie ist dabei nicht schlecht in Übereinstimmung mit dem analytischen Befund. Obige Formel stimmt nun ausgezeichnet zur hexagonalen Form des Nephelins. Sie enthält alle Voraussetzungen, nämlich die gleichartigen Atome in der Sechszahl. Sie gruppieren sich offenbar

gesetzmäßig um die Atome des einzelnen SiO_2 . Die Formel stimmt aber auch sehr gut zu den anderen Typen der Vereinigung des Natriumsilikatkomplexes mit einfachen Salzen.

Nephelin ist also in der Hauptsache obiger Komplex. Bemerkenswert bedeutend ist die isomorphe Vertretung von Na durch K. Der Ca-Gehalt ist gering, aber nicht als Folge der Isomorphie $\text{Ca} = \text{Na}_2$, sondern als Folge der kristallographischen Gleichwertigkeit $\text{SiNa} = \text{AlCa}$. Gegenüber den Plagioklasen ist diese also hier nur wenig wirksam. Ob das mit der Anwesenheit von K oder mit dem ursprünglichen geringeren Ca-Gehalt im Stoffsystem, in welchem das Mineral sich bildete, zusammenhängt, braucht hier nicht weiter erörtert zu werden. N. L. Bowen hat Nephelinmischkristalle mit größerem CaO-Gehalt hergestellt. Ihre zweite Komponente ist nur nicht Anorthit, sondern jedenfalls im Sinne der obigen kristallographischen Gleichwertigkeit zu deuten.

Auffallenderweise ist der Anteil des Kalisilikates ziemlich konstant, nach dem obigen Beispiel 1 K-Silikat : 4,5 Na-Silikat.

Sodalith. Hiezu ist wenig zu bemerken. Es gibt eine Reihe guter Analysen, welche hinreichend genau zur theoretischen Berechnung stimmen. Die Schreibweise Na_2Cl_2 soll natürlich nur die Analogie mit Nosean hervorheben.

Nosean. Unsere Formel ist nun hier grundsätzlich verschieden von den üblichen. Schreiben wir die letzteren in ähnlichem Sinne, dann würde sich ergeben $3[\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$, das ist um $1\text{Na}_2\text{SO}_4$ mehr als in der obigen Tabelle angegeben. Dieses eine Molekül Na_2SO_4 ist aber nur in den Bestand hereingekommen, weil man es zur Herstellung der Analogie und zum Aufbau eines einzelnen Molekülindividuums brauchte. In den Analysen ist es tatsächlich nicht enthalten. Zum Beweise folge eine Gegenüberstellung der Berechnung nach der früheren Formel (I.), nach der richtigen Formel (II.) und einiger Analysen (III.):

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	SO_3	Cl
I.	31,6	27,0	—	27,3	14,1	—
II.	36,2	30,8	—	25,0	8,0	—
III. ¹	36,5	29,4	1,6	23,97	7,13	0,6
	36,7	29,0	1,2	23,3	7,5	0,7
	36,5	28,6	1,0	22,9	7,64	0,76

Dem Nosean kommt also tatsächlich eine andere Zusammensetzung zu als in den üblichen Formeln angegeben ist. Auch die von CLARKE berechnete Formel befriedigt wenig.

In Wirklichkeit ist der Nosean eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung, wie sie unsere Formel angibt. Sie zeigt sehr deutliche Analogie mit der Sodalithformel. Der Gehalt an

¹ No. VI, VII u. XXIV im Handbuch von HINTZE. Es sei noch bemerkt, daß alle übrigen Noseananalysen ähnliche Zahlen aufweisen, insbesondere gleich hohen SiO_2 - und gleich niedrigen SO_3 -Gehalt.

Chlor ist jedenfalls nur sehr gering, ebenso jener an Ca, auch hier z. T. wohl als Folge der kristallographischen Gleichwertigkeit $\text{SiNa} = \text{AlCa}$, z. T. wegen der gleich zu erörternden Beziehungen bei Hauyn, nicht aber als Folge von $\text{Ca} = \text{Na}_2$.

Hauyn. Dieses Ergebnis hat natürlich zur Folge, daß auch die Zusammensetzung dieses Mineralen einer Prüfung zu unterziehen ist. Die Grundlage hierfür bildet die folgende Analyse von BÄCKSTRÖM mit zugehörigen Molekularverhältnissen:

	Analyse	Mol.-Verh.
SiO_2	32,3	0,539 oder 3,70
Al_2O_3	27,4	0,268 1,84
CaO	8,2	0,146 1
Na_2O	18,0	0,291 2
SO_3	12,6	0,158 1,08
Cl	0,3	— —

Bemerkenswert daran ist zunächst, daß $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ fast genau gleich 2 : 1 ist; ebenso ist sehr nahe $\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} : \text{SO}_3 = 1 : 2 : 1$. Dagegen ist das Verhältnis eines Gliedes der ersten Gruppe zu einem solchen der zweiten kein sehr einfaches, z. B. $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,70 : 2$.

Zunächst wurde vermutet, es könnte ein dem Nosean ähnlicher Komplex $3[\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{CaSO}_4$ den Grundstock des Hauyns abgeben. Das ist aber nicht möglich, weil einen entsprechend hohen Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 keine Analyse aufweist.

Am nächsten kommen die verschiedenen Analysen der Formel $2[\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{CaSO}_4$. Dieses zeige folgende Gegenüberstellung, wobei I. die Berechnung nach der in obiger Tabelle enthaltenen Formel, II. jene nach der mutmaßlichen letzteren Formel und III. einige weitere Analysen darstellt:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	SO_3	Cl
I.	32,0	27,3	9,9	16,5	14,2	—
II.	34,1	28,9	8,0	17,6	11,3	—
III. ¹	33,9	28,1	7,5	19,3	12,0	—
	31,7	28,7	8,2	16,4 (+ 0,8 K_2O)	11,7	0,9
	33,8	27,4	10,1	13,3 (+ 3,2 K_2O)	12,3	—

Vor allem ist der Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 fast durchwegs höher gefunden als der Zusammensetzung I. entspricht. Andererseits wird der Gehalt an SO_3 dieser Zusammensetzung niemals erreicht.

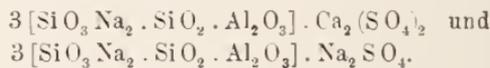
Die Werte stimmen alle besser zur Zusammensetzung II., wenn man noch hinzunimmt, daß es eine ziemliche Zahl von Analysen gibt, welche den geforderten höheren Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 aufweisen. Aber das Verhältnis $[\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3] : [\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3]$ der Analyse von BÄCKSTRÖM würde dieser Auffassung widersprechen.

Andererseits würde sich bei der einfachen Zusammensetzung I ein Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} : \text{SO}_3 = 3 : 2 : 2$ ergeben, vor allem immer ein wesentlich höherer Gehalt an SO_3 , als jemals bei einer

¹ No. XIII, XV u. XXII bei HINTZE.

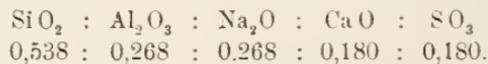
Analyse gefunden wurde. Eine Betrachtung verschiedener weiterer Analysen würde diese Auffassung ebenfalls nicht stützen, sondern eher im Sinne der Zusammensetzung II eine Deutung zulassen. Trotzdem glaube ich von dieser letzteren Formel absehen zu müssen wegen mangelhafter Analogien mit den beiden Formeln für Sodalith und Nosean.

Wir erhalten eine recht befriedigende Deutung der Zusammensetzung des Hauyns, wenn wir ihm als Hauptbestand im Sinne der älteren Auffassung die Formel $3[\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$ zugrunde legen. In der Schreibweise $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$ soll nur die Analogie gewahrt werden. Aber zum Unterschied von der älteren Auffassung ist nicht ein Ca kristallographisch gleichwertig mit einem Na_2 , sondern ein Ca mit einem Na, bei gleichzeitiger entsprechender Änderung im SO_4 -Gehalt. Wir haben hier den analogen Fall wie $\text{SiNa} = \text{AlCa}$ in den Plagioklasen oder von $\text{Ca} = \text{Na}$ im Stoffpaar $\text{CO}_3\text{Ca} = \text{NO}_3\text{Na}$. Letzterer Fall vermag, in Verbindung mit seinen zahlreichen Analogien, diese Art von Isomorphie besonders deutlich zu veranschaulichen. Es ist ein Atom Ca ersetzbar durch ein Na, aber nur in Verbindung mit gleichzeitigem Ersatz anderer Atome, im Falle der genannten rhomboedrischen Salze von $\text{C} = \text{N}$. Darnach enthält also der Hauyn die beiden Komponenten



mit der kristallographischen Gleichwertigkeit $\text{Na} = \text{Ca} \frac{\text{SO}_4}{2}$ (einwertig). Die letztere Komponente ist ziemlich untergeordnet.

In der ersten Komponente ist $\text{SiO}_2 : \text{SO}_3 = 3 : 1$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 3 : 2$, in der zweiten $\text{SiO}_2 : \text{SO}_3 = 6 : 1$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 3 : 1$. In der Analyse von BÄCKSTRÖM ist ungefähr $\text{SiO}_2 : \text{SO}_3 = 3,7 : 1$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1,8 : 1$ bzw. $3,6 : 2$. Der höhere Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 einerseits, der geringere an CaO und SO_3 andererseits zeigt sich durchweg auch bei fast allen anderen Analysen. Machen wir noch kurz eine Überschlagsrechnung, indem wir eine der SiO_2 -Menge entsprechende Menge Na_2O herausheben und die theoretischen Zahlen für CaO und SO_3 des reinen Ca-Hauyn hinzufügen, dann wird das obige Molekularverhältnis



Es blieben dabei weg $0,023 \text{ Na}_2\text{O}$, welche CaO in der angegebenen Weise isomorph vertreten; dagegen ist ein Mehr von $0,022 \text{ SO}_3$ hereingekommen. Wenn auch die Rechnung nur roh ist, so ist das Verfahren doch ausreichend, um unsere Auffassung zu stützen. Das ursprüngliche Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} = 1,5 : 1$ im reinen Ca-Hauyn ist jetzt ungefähr $2 : 1$ geworden und ist im reinen Nosean $4 : 0$.

Vielleicht ist außer der genannten Isomorphie in sehr geringem Umfang die Gleichwertigkeit $\text{SiNa} = \text{AlCa}$ an der Mischkristallbildung wirksam.

Nosean und Hauyn stellen also einen recht interessanten Fall zweier isomorpher Stoffe dar. Die eine Komponente $3[\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ vermag nur sehr wenig von dem zweiten Komplex $3[\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$ aufzunehmen (Nosean). Die Aufnahmefähigkeit dieses letzteren gegenüber dem ersteren ist etwas größer. Die natürlich vorkommenden Mischungen sind der Hauyn. Die Mischkristallreihe hat also eine beträchtliche Lücke. Die beiden Mineralien sind paragenetisch und wir hätten hier wohl einmal den nicht sehr häufig festgestellten Fall, daß die beiden Grenzen einer Mischkristallreihe mit „Lücke“ in der Natur nebeneinander auftreten.

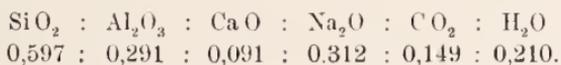
Vom Standpunkt der Isomorphie sei nochmals hervorgehoben, daß die bei Mineralien vielfach angenommene Gleichwertigkeit $\text{Ca} = \text{Na}_2$ ohne Beziehung zu gleichzeitiger Änderung in anderen Bestandteilen im Komplex immer unwahrscheinlicher wird.

Es sei noch etwas auf die kristallographischen Beziehungen hingewiesen. Bei größeren Komplexen besteht vielfach große Neigung zur Bildung von Kristallen mit höherer Symmetrie. Dies steht offenbar im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Zahl gleichartiger Atome bei dieser Vereinigung von molekularen Komponenten nach verhältnismäßig einfachen Gesetzen derartig wird, daß höher symmetrischer Gitterbau resultiert. Z. B. Vorkommen der Zahlen 2, 3, 4 und vor allem gleichzeitiges Vorkommen dieser Faktoren für gleiche Atome ist die Voraussetzung für kubische Symmetrie. Unsere Komplexe enthalten diese Bedingungen; ihre Kristalle gehören deswegen, ebenso wie die Mineralien der Granatgruppe, dem kubischen System an, haben wohl auch große Analogien in der Kristallstruktur, brauchen aber deswegen nicht notwendig als streng isomorph zu gelten.

Es sei noch bemerkt, daß in der ganzen Gruppe, einschließlich des Nephelins, die isomorphe Vertretung $\text{SiNa} = \text{AlCa}$, im Gegensatz zu Plagioklas, offenbar nur eine unbedeutende Rolle spielt.

Canerinit. Mit Rücksicht auf die Kristallform ist anzunehmen, daß ein Verhältnis Silikat : Carbonat = 3 : 1, wie es obige Formel zeigt, wohl ziemlich das richtige trifft. Nur besteht beim carbonatischen Anteil noch einiger Zweifel über die Natur desselben. H_2O , z. T. auch CO_2 , sind bei Silikatanalysen vielfach etwas unsicher bestimmte Bestandteile.

Aus einer Analyse von CLARKE (No. XIX bei HINTZE) berechnet sich:



Die Werte anderer Analysen bewegen sich ziemlich konstant in der Nähe derselben Zahlen.

In diesem Falle scheint zunächst die Isomorphie $\text{SiNa} = \text{AlCa}$ etwas stärker wirksam zu sein. Die Zahlen für Na und Si sind

gleichzeitig etwas zu hoch gegenüber derjenigen für Al und damit wohl auch für Ca. Würde man eine geringe Korrektur in diesem Sinne anbringen, dann ergibt sich das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 6 : 3 : 1 : 3$, wie es unsere Formel erfordert.

CO_2 und H_2O würden nach obigem in Verhältnis 2 : 3 stehen. Nimmt man dagegen H_2O als etwas zu hoch gefunden an, dann käme man auf das Ca-Bicarbonat. Für die obige Formel berechnen sich allerdings 8,7% CO_2 , während tatsächlich in den besten Analysen 6—7% gefunden wurden. Liegt wirklich der Bestand eines Bicarbonates vor, dann ist nicht unwahrscheinlich, daß bereits bei der Vorbereitung der Analyse, während des Pulverisierens, Verluste an CO_2 eintreten. H_2O wird übrigens beim Erhitzen des Mineralen ziemlich leicht abgegeben und es ist nicht unmöglich, daß ein Molekül H_2O noch in der Art von Zeolithwasser vorhanden ist, was auch mit der Paragenese im Einklang ist.

Die theoretische Berechnung nach obiger Formel stimmt recht gut zu den Ergebnissen der besten Analysen. Im Grundriß dieser Formel zeigt sich auch die Beziehung zur hexagonalen Symmetrie. Der Grundbau ist also wohl mit ziemlicher Sicherheit ermittelt; nur die carbonatische Komponente erfordert noch weitere Untersuchung zur endgültigen Sicherstellung. In dem Komplex spielt nun ohne Zweifel die isomorphe Vertretung eines Ca-Atomes durch ein Na-Atom bei gleichzeitigem Ersatz eines Al-Atoms durch ein Si-Atom wieder eine etwas größere Rolle wie in der Nosean-Haunyngruppe, wenn auch noch lange nicht in dem Umfange, wie in der Plagioklasgruppe. Es ist dabei offenbar etwas Ca durch Na und etwas Al durch Si ersetzt, weil die besseren Analysen durchweg etwas mehr Na_2O und SiO_2 und etwas weniger CaO und Al_2O_3 angeben als die Berechnung nach der Formel erfordert.

Zum Schluß sei noch die allgemeine Frage berührt, ob die Tatsache, daß das Siliciumdioxid in besonderem Maße gegenüber allen anderen Oxyden zur Bildung von großen Komplexen mit anderen Komponenten in Silikatkristallen befähigt ist, nicht mit anderen Beziehungen dieses Stoffes parallel geht. Siliciumdioxid ist gegenüber anderen Oxyden tatsächlich noch durch eine weitere Eigenschaft ausgezeichnet; es besitzt eine außerordentlich große Anzahl verschiedener Formarten, hebt sich also in kristallographischer Hinsicht noch durch große Mannigfaltigkeit der Polymorphie vor den anderen Oxyden heraus. Es kann darum vorläufig vermutet werden, daß dieselbe Ursache, welche die große Mannigfaltigkeit der Polymorphie bewirkt, auch bestimmend ist für die Eigenschaft des Siliciumdioxides, in besonderer Mannigfaltigkeit im Kristallbau mit anderen Oxyden Additionsverbindungen zu liefern.

Nachschrift. Herr Prof. BRAUNS teilte nach Eingang der Handschrift mit, daß er hinsichtlich Nosean und Haunyn zu einem ganz ähnlichen Ergebnis gekommen ist. Mit seiner Genehmigung

sei hier aus dem mir zur Einsicht vorgelegenen Fahnenabzug¹ mitgeteilt, daß auch er die Unrichtigkeit der früheren Formel von Nosean feststellt und sie ganz gleichlautend im obigen Sinne verbessert. Für Hauyn wurde große Annäherung an die Formel $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSO}_4$ gefunden, ebenfalls in Übereinstimmung mit einer anfänglich oben ausgesprochenen Vermutung.

Zur Frage der Wasserbindung in den Zeolithen.

Von **O. Weigel** in Marburg.

Mit 2 Textfiguren.

(Schluß.)

An andern Stellen seiner Abhandlung (p. 729, 730, auch Fußnote) geht BEUTELL dagegen auf diese Abweichungen von ganzen Molwerten, welche der Wassergehalt der STOKLOSSA'schen „Hydrate“ des Heulandits bei richtiger Berechnung aufweist, ein, und versucht für sie eine physikalisch-chemische Erklärung zu geben. Er weist darauf hin, daß seine oben bereits widerlegte Annahme, der Zeolith erfahre bei jeder Temperaturerhöhung bei langer Versuchsdauer eine merkliche irreversible Zersetzung, notwendig zu solchen Abweichungen führen müsse, da nur der unzersetzte Teil des Zeoliths ins Gleichgewicht kommen könne. Auch für die auffallende Art der Abhängigkeit der Größe der Abweichung vom Entwässerungsgrade, bzw. der Temperatur, sucht BEUTELL eine physikalische Deutung zu geben. Gegen ein solches Verfahren muß entschiedener Widerspruch erhoben werden. Wäre BEUTELL's Erklärung zutreffend, so würde die erstaunliche Tatsache vorliegen, daß die verwickelten physikalischen und physikalisch-chemischen Vorgänge, welche diese Erklärung heranzieht, Abweichungen des Wassergehaltes der „Hydrate“ von ganzen Molzahlen hervorrufen, deren Größe als Funktion des Wassergehaltes zufällig durch genau die gleiche Formel

$$D = \frac{m_0 p d}{a_0 (100 - d)}$$
 gegeben wäre, welche die Größe der STOKLOSSA'schen Berechnungsfehler als Funktion des Wassergehaltes darstellt. Denn da die ursprünglichen — d. h. falsch berechneten — Wassergehalte STOKLOSSA's fast aller „Hydrate“ mit damals erfreulicher Genauigkeit auf ganze Molzahlen fielen, so ist die Größe des in diesen Werten steckenden Rechenfehlers praktisch gleich mit der Abweichung des Wassergehaltes von ganzen Molzahlen. Wenn man eine solche zufällige Übereinstimmung trotz ihrer großen Unwahrscheinlichkeit doch vielleicht noch bei einem einzelnen Zeolith für möglich halten könnte, so kann dieser Gedanke angesichts der Tatsache nicht mehr aufrecht erhalten werden, daß bei allen

¹ Die Mineralien der Niederrheinischen Vulkangebiete mit besonderer Berücksichtigung ihrer Bildung und Umbildung. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1922.

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. \(3. Mitteilung.\) 193-201](#)