

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Zur chemischen Konstitution von Silikaten.

(4. Mitteilung.)

Von **B. Gossner** in Tübingen.

(Schluß.)

3. Die Konstitution der einzelnen Zeolithe. Bevor wir in die Diskussion der einzelnen Formeln eintreten, seien die grundlegenden beiden Annahmen nochmals kurz zusammengefaßt. Die erste Grundlage ist die Auffassung der Zeolithe als Doppelverbindungen, welche Hydroxyde des Aluminiums und Siliciums als einfachere Komplexe enthalten. Die Komplexe unterliegen der umkehrbaren thermischen Dissoziation unter Wahrung der Homogenität des Kristallbaues. Nach Eintritt der Dissoziation enthält der Kristall gewissermaßen unabgesättigte Reste (Oxyde). Freie Oxyde im Kristallbau der Zeolithe sind wohl immer als ungesättigte, also additionsfähige Bestandteile des Gesamtkomplexes zu betrachten. Auch die Metalloxyde ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  usw.) sitzen im Kristallbau verhältnismäßig locker. Im Bestand aller locker sitzenden Oxyde,  $\text{H}_2\text{O}$  und Metalloxyde, sind innerhalb gewisser Grenzen Veränderungen möglich ohne Beeinträchtigung der Kristallhomogenität. Den Grundplan bestimmen also die unbeweglichen Oxyde von Silicium und Aluminium, von welchen, sobald sie unabgesättigt sind, anziehende Kräfte zur Aufnahme der beweglichen Bestandteile ausgehen.

Die zweite Grundlage ist die Vorstellung von der kristallographischen Gleichwertigkeit  $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{AlO}_3\text{H}_3$  unter gleichzeitiger Wahrung der Konstanz des Verhältnisses Metalloxyde :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Deren Wirksamkeit braucht nicht sehr weit zu gehen. Sie ändert den Grundbauplan des einzelnen Zeolithen nicht wesentlich; nach Abzug der locker sitzenden Bestandteile sitzt einfach an Stelle eines Al-Atomes ein Si-Atom. Diese Vertretung erklärt den  $\text{SiO}_2$ -Überschuß auf sehr einfache Weise und kann unter Umständen auch für einen Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}$  verantwortlich zu machen sein. Sie erklärt aber auch auf die gleiche Weise einen Mangel an  $\text{SiO}_2$  (siehe Heulandit!), indem auch umgekehrt  $\text{SiO}_3\text{H}_2$  durch  $\text{AlO}_3\text{H}_3$  ersetzt sein kann und so der Gehalt an  $\text{SiO}_2$  unter die Normalformel herabgedrückt wird.

Es ist hier noch anderer Möglichkeiten der kristallographischen Vertretung kurz zu gedenken. Ursprünglich wurde eine Berechnung versucht auf Grund der Beziehungen, welche in der Sodalith- und in gleicher Weise offenbar in der Tychit-Northupit-Gruppe gelten. Die Beziehungen zeigt folgende Gegenüberstellung:

3[SiO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ].Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Sodalith	2[CO <sub>3</sub> Mg.CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> ].Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Northupit
3[ " ]	.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Nosean	2[ " ]
3[ " ]	.Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Hauyn	2[ " ]
			.Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (unbek.)

Beide Reihen kristallisieren kubisch. Wenn auch das letzte Glied der zweiten Gruppe nur hypothetisch ist, so kann doch die Gleichwertigkeit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$  auch für diese vermutet werden. Es lag also nahe, zunächst Berechnungsversuche auf Grund einer Annahme  $\text{SiO}_3\text{Na}_2 = (\text{SiO}_3)_2\text{Ca}_2$  zu machen. Nach Feststellung der Konstanz des Verhältnisses Metalloxyde :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  waren diese Versuche jedoch als aussichtslos erkannt.

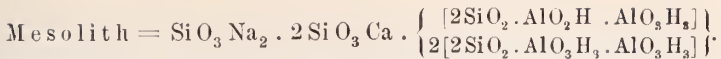
Ein zweiter Versuch gründete sich auf die Annahme der von den Plagioklasen her bekannten Gleichwertigkeit  $\text{SiNa} = \text{AlCa}$ . Diese Annahme wäre vereinbar mit der Konstanz des obigen Verhältnisses und würde schließlich auch auf einen Überschuß an  $\text{SiO}_2$  der kalkhaltigen Zeolithe führen. Sie versagt aber beim Analcim und macht auch die Beziehungen zwischen Gmelinit und Chabasit unklar. Sie liefert also auch keine gleichmäßige Erklärung für alle Zeolithe und wurde darum fallen gelassen, obwohl nicht ganz verneint werden soll, daß diese isomorphe Beziehung vielleicht in mäßigem Umfang wirksam ist.

Jede Zeolithart erhält also im Folgenden eine Grundformel. Die Abweichungen in der Zusammensetzung von dieser erklären sich durch teilweisen Austausch oder teilweise Vertretung in den Metalloxyden, durch Schwankungen im  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt infolge geringer Verschiedenheiten in der Absättigung der Gruppen  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{AlO}_2\text{H}$  und schließlich noch durch eine mäßige Wirkung der kristallographischen Gleichwertigkeit  $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{AlO}_3\text{H}_3$  (bei Wahrung der Konstanz Metalloxyd :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ ). Die Formelbilder sind vorerst in ausführlicher Schreibweise wiedergegeben.

Es ist bei unseren Erörterungen nicht übersehen worden, daß die Richtigkeit der Wahl der Hydroxyde in den Doppelverbindungen erst durch die vollständige Bestimmung der Gleichgewichte für ihre Bildung eindeutig bewiesen wird. Insbesondere ist nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen auch noch das Calciumhydroxyd in Betracht kommt. Unsere beiden grundsätzlichen Annahmen, die tatsächlich eine gleichmäßige und einfachste Deutung der Zusammensetzung aller Zeolithe ermöglichen und darum hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen, würden durch eine solche Abänderung unwesentlicher Art nicht beeinflußt werden.

Analcim, Natrolith, Skolezit, Laumontit. Die Grundformeln für den Bauplan dieser vier einfachst zusammengesetzten Zeolithe sind bereits angegeben. Wie Abweichungen zu erklären sind, ist für Analcim ausführlich auseinandergesetzt.

Für Natrolith ist bei Kalkgehalt noch die Komponente  $\text{SiO}_3\text{Ca}$  [2SiO<sub>2</sub>.AlO<sub>2</sub>H.AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>] anzunehmen. Ein Überschuß an  $\text{SiO}_2$  ergibt sich durch Eintritt von etwas  $\text{SiO}_3\text{H}_2$  an Stelle von  $\text{AlO}_3\text{H}_3$  bei gleichzeitigem Fehlen einer äquivalenten Menge  $\text{Na}_2\text{O}$ .



Von verschiedenen Autoren wurde schon darauf hingewiesen, daß es Mesolithe mit der Zusammensetzung = 1 Natrolith + 2 Skolezit (Faröer, Poonah) gibt. Diesem Befunde entspricht die obige Formel, für welche sich berechnen 46,5 % SiO<sub>2</sub>, 26,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,3 Na<sub>2</sub>O, 9,6 CaO, 12,3 H<sub>2</sub>O (I). Es gibt nun Mesolithe mit mehr als 5,3 Na<sub>2</sub>O; diese enthalten die analoge Komponente SiO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> · 2SiO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> · [6SiO<sub>2</sub> · AlO<sub>2</sub>H · 5AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>] mit der Zusammensetzung II. Mesolithe mit weniger als 5,3 % Na<sub>2</sub>O enthalten die dritte Komponente SiO<sub>3</sub>Ca · 2SiO<sub>3</sub>Ca · [6SiO<sub>2</sub> · AlO<sub>2</sub>H · 5AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>] mit der Zusammensetzung III. Beim Mesolith liegen also zwei Mischungsreihen vor, einerseits natronreiche Mesolithe aus Mischungen I + II, andererseits kalkreiche Mesolithe aus Mischungen I + III bestehend. Oder mit anderen Worten: In der Grundformel (I) ist, je nach den Konzentrationsbedingungen bald Na<sub>2</sub>O gegen CaO, bald CaO gegen Na<sub>2</sub>O bei einigen Abarten ausgetauscht. Die Analysen No. 25 und 10 entsprechen ziemlich der reinen Komponente I, welche allen Mesolithen als eine Komponente zugrunde zu legen ist.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	H <sub>2</sub> O
II.	45,9	26,0	15,8	—	12,2
III.	46,6	26,4	—	14,5	12,5

Bei den meisten Mesolithanalysen, welche man in DOELTER'S Handbuch nachsehen wolle, bewegen sich die gefundenen Werte konstant mit großer Annäherung um die angedeuteten sehr engen Grenzen, SiO<sub>2</sub> von 46—47 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um 26,5 %, H<sub>2</sub>O um 12,5 %, trotz größter Schwankungen im Natrongehalt von 1,7—11,3 % und im Kalkgehalt von 12,0—3,6 %. Nur in den natronreichen Mesolithen, z. B. No. 36 u. 32 wird der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt und wegen der Konstanz des Verhältnisses  $\frac{\text{Metalloxyd}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  an jener der Metalloxyde etwas höher, während der SiO<sub>2</sub>-Gehalt auf etwa 44 % fällt. Es ist hier offenbar etwas SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) durch AlO<sub>2</sub>H(AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) ersetzt bei gleichzeitiger Vermehrung des Gehaltes an Metalloxyden, für deren Anlagerung hinreichend viel freie SiO<sub>2</sub>-Moleküle zur Verfügung stehen.

Harmotom = SiO<sub>3</sub>Ba · 2SiO<sub>2</sub> · [2SiO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> · AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> · AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>].  
 Hiefür berechnen sich 46,5 % SiO<sub>2</sub>, 23,7 BaO, 15,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13,9 H<sub>2</sub>O. In die Ba-Verbindung treten geringe Mengen anderer Metalloxyde ein, vor allem SiO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · [2SiO<sub>2</sub> · 2AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>] mit 51,2 SiO<sub>2</sub>, 17,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,0 K<sub>2</sub>O, 15,4 H<sub>2</sub>O. Der BaO-Gehalt der Analysen liegt vorwiegend um 20—21 %, der SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt demgemäß höher als dem Werte der Grundverbindung entspricht. In No. 18 u. 19 scheint ein kleiner Mangel an SiO<sub>2</sub> vorhanden zu sein (Ersatz von SiO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> durch AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>). Wenn trotzdem ein Überschuß an H<sub>2</sub>O vorhanden ist, so ist dieser

durch die Anwesenheit zweier nicht abgesättigter  $\text{SiO}_2$ -Moleküle zu erklären. In No. 25 besteht andererseits ein geringer Überschuß an  $\text{SiO}_2$  (Ersatz von  $\text{AlO}_3\text{H}_3$  durch  $\text{SiO}_3\text{H}_2$  bei der Konstanz Metalloxyde:  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ ).

Gmelinit =  $\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot [2\text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3]$ , entsprechend der Zusammensetzung 46,8 %  $\text{SiO}_2$ , 19,9  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12,1  $\text{Na}_2\text{O}$ , 21,1  $\text{H}_2\text{O}$ . Als zweite untergeordnete Komponente kommt dazu die entsprechende Ca-Verbindung. Ein Überschuß an  $\text{SiO}_2$  findet sich bei No. 15 u. 9. Ein Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}$  findet sich kaum mehr in nennenswerter Menge, weil nicht abgesättigte Gruppen nicht mehr vorhanden sind; die Analysen weisen durchwegs einen kleinen Mangel an Wasser auf. Wo der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt etwas niedriger ist (bis herunter zu etwa 18 %), ist der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt durchwegs höher (bis herauf zu 49—50 %).

Chabasit =  $\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot \text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot [2\text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3]$ , entsprechend 47,4 %  $\text{SiO}_2$ , 20,1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,0  $\text{CaO}$ , 21,3  $\text{H}_2\text{O}$ . Dazu kommt noch in geringen Mengen die Natron- und Kaliverbindung (siehe Gmelinit). Diese Formel entspricht sehr nahe den Analysen No. 98 u. 46. Die übrigen besitzen einen geringen Überschuß an  $\text{SiO}_2$ .

No. 96 u. 89 beziehen sich auf den Chabasit von Wassons Bluff. Der Überschuß an  $\text{SiO}_2$  steigt bis zur Formel  $\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot 2\text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot [2\text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3]$ . Es läßt sich nicht sicher entscheiden, ob hier in Wirklichkeit ein neuer Formeltyp vorliegt oder ob hier tatsächlich die Gleichwertigkeit  $\text{AlO}_3\text{H}_3 = \text{SiO}_3\text{H}_2$  etwas stärker wirksam ist. Man möchte die letztere Annahme vorziehen, da sich eine etwas größere Steigerung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes auch bei Desmin und Heulandit wiederfindet.

Es sei noch bemerkt, daß sich der Laumontit vom Chabasit nur dadurch unterscheidet, daß letzterer 2  $\text{H}_2\text{O}$  mehr enthält. Ist also die obige Formel richtig, dann wäre zu folgern, daß Chabasit entweder bei niedrigerer Temperatur oder wahrscheinlicher bei höherem Drucke entstanden ist. Sollte es später gelingen, Konstitutionsformeln, vielleicht im Sinne der Koordinationstheorie, statt der hier vorläufig benutzten weitläufigen Formeln aufzustellen, dann liefern diese wohl auch einen Ansdruk für die größere Verschiedenheit der beiden Mineralien.

Die Abarten „Phakolith“ und „Akadialith“ bedürften wohl noch einer besonderen Erörterung. Diese möge jedoch unterbleiben, zumal für letzteren neuere Analysen nicht vorliegen.

Heulandit =  $\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot [2\text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3]$ , entsprechend 59,2 %  $\text{SiO}_2$ , 16,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9,2  $\text{CaO}$ , 14,8  $\text{H}_2\text{O}$ ; dazu noch geringe Mengen der Verbindungen anderer Metalloxyde. Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich genau den Analysen No. 23, 39 u. 34. Alle diesen voranstehenden Analysen haben einen geringen Mangel an  $\text{SiO}_2$  bei gleichzeitigem geringem Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}$ , welcher sich aus den drei vorhandenen nicht abgesättigten  $\text{SiO}_2$ -Gruppen erklärt; ein solcher Überschuß ist hier wiederum

möglich auch ohne ein Mehr von  $\text{SiO}_2$ . Die Analysen hinter No. 34 sind solche mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Überschuß über die Normalformel. In No. 44 erreicht dieser Überschuß nahezu wieder, wie bei Chabasit,  $1\text{SiO}_2$ ; den gleichen Mehrbetrag weist  $\text{H}_2\text{O}$  auf. Bei No. 43 mit dem größten Mangel an  $\text{SiO}_2$  sind die Prozentzahlen für  $\text{SiO}_2$  56,1, für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17,2 infolge der Abweichung von der Normalformel; bei No. 44 sind die Werte 60,1 bezw. 14,75 gemäß der entgegengesetzten Abweichung infolge der Vertretung  $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{AlO}_3\text{H}_3$ .

Desmin =  $\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot [2\text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3]$  mit geringen Mengen der zugehörigen Natron-, weniger der Kaliverbindung. Es berechnen sich 54,7 %  $\text{SiO}_2$ , 18,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,2  $\text{CaO}$ , 16,4  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Formel entspricht keiner Analyse ganz genau. Jedoch bewegen sich alle Analysen No. 71—28 um diese Werte, mit einem gesetzmäßigen Überschuß an  $\text{SiO}_2$  bei entsprechendem Mangel an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während der Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}$  jenen an  $\text{SiO}_2$  übertrifft. Man könnte geneigt sein, gleich die Grundformel  $\text{SiO}_3\text{Ca}$ .

$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \\ \text{SiO}_3\text{H}_2 \end{array} \right\} \cdot [2\text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot 2\text{AlO}_3\text{H}_3]$  anzunehmen.

Tatsächlich sind hier die Abweichungen von der Normalformel beträchtlicher als bei den bisher behandelten Zeolithen und bestehen einseitig in einem Überschuß an  $\text{SiO}_2$  bei gleichzeitigem Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}$ , während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchwegs unter dem geforderten Werte bleibt. Doch lassen sich die Abweichungen durch die Vertretung  $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{AlO}_3\text{H}_3$  erklären, ohne daß man deren Wirkung in größerem Umfang in Anspruch nehmen müßte. Nur bei den

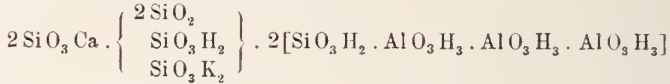
beiden letzten Analysen No. 72 u. 42 wird das Verhältnis  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  größer, der Überschuß an  $\text{SiO}_2$  also beträchtlicher. Würde man von No. 72 ausgehen, dann käme man zur Grundformel  $\text{SiO}_3\text{Ca}$ .

$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SiO}_2 \\ \text{SiO}_3\text{H}_2 \end{array} \right\} \cdot [2\text{SiO}_3\text{H}_2 \cdot 2\text{AlO}_3\text{H}_3]$ , also zu derselben Formel wie bei Heulandit, abgesehen von einem Mehr von  $1\text{H}_2\text{O}$ . Beide Stoffe stünden in einem ähnlichen Verhältnis wie Laumontit und Chabasit. Die Analogie der Grundformel mit jener des Harmotoms, welche man aus kristallographischen Gründen erwarten sollte, wäre durch diese zweite Formel gestört. Ihre Annahme ist auch überflüssig, sobald man zuläßt, daß die Vertretung  $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{AlO}_3\text{H}_3$  (bei

Wahrung der Konstanz  $\frac{\text{Metalloxyd}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ ) etwa bis zu 15 % des Gesamtbestandes der Grundformel betreffen kann. Dann bleibt allein noch die abnorme Analyse No. 42 mit etwa 61,5 %  $\text{SiO}_2$  und 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welche etwa 20 % erfordern würde und sich auf einen Desmin aus dem Turmalingranit von Elba bezieht. Auf denselben Fundort bezieht sich aber auch die nicht ungewöhnliche Analyse No. 36 (beide von E. MANASSE). Für kein anderes Vorkommen wurde ein ähnlich hoher Wert für das Verhältnis  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  gefunden.

Wir können darum wohl annehmen, daß dieses eine Vorkommen keinen ausschlaggebenden Einwand gegen obige Grundformel bedeuten kann.

Phillipsit. Es wurde bereits erwähnt, daß No. 25 u. 26 (von Casal Brunori) der Formel



entsprechen. Hiezu die theoretische Berechnung und die gefundenen Werte:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O
Berechnet . . .	39,7	25,3	17,9	9,3	7,8
No. 25 . . .	40,01	25,98	17,45	9,16	7,49
No. 26 . . .	39,34	25,82	17,81	9,44	7,43

Auch auf die Analogie dieser Formel mit der verdoppelten Formel von Harmotom und Desmin wurde hingewiesen. Es sei noch angeführt, daß hier wohl eine ähnliche Art von Doppelverbindung zwischen Kalkzeolith und Alkalizeolith vorliegt, wie wir sie bereits beim Mesolith kennen.

Bemerkenswert ist ferner, daß bei unserer Anordnung der Analysen diese beiden Zeolithe als Grenzglieder der ganzen Phillipsitreihe an den Anfang der Tabelle kommen. An sie reihen sich, abgesehen von No. 35, die natronfreien und kalireicheren Phillipsite an, bis No. 22, welche mehr Kali und weniger Kalk enthalten als der obigen Normalformel entspricht. Innerhalb dieses Stückes der Reihe gilt auch die Regel, daß mit steigender Zahl für SiO<sub>2</sub> jene von H<sub>2</sub>O abnimmt. Die Zusammensetzung eines beliebigen Gliedes läßt sich mit den bisherigen Hilfsmitteln erklären, einmal durch die Annahme einer zweiten Normalkomponente mit K<sub>2</sub>O statt CaO und durch die Vertretung SiO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> = AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> innerhalb mäßiger Grenzen. In der Grundformel ist das Verhältnis  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{8}{3}$ ; bei No. 17 ist der Wert  $\frac{9,1}{3}$  erreicht.

Bei den anschließenden natronhaltigen und kaliärmeren Phillipsiten bietet sich zunächst eine Komponente, welche statt des K<sub>2</sub>O in der Grundformel CaO enthält zur Deutung des Überwiegens des CaO über K<sub>2</sub>O, und dann Komponenten, zu deren Bestand Na<sub>2</sub>O gehört. Außerdem ist mit der Abnahme des K<sub>2</sub>O-Gehaltes an einen Wegfall des Metalloxydes am zugehörigen SiO<sub>2</sub>-Molekül und damit Wiedereintritt von SiO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> an Stelle von AlO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> überhaupt zu denken, weil gerade nur bei diesem Mineral mit seinem durchschnittlich höheren K<sub>2</sub>O-Gehalt dieser Eintritt von einem überschüssigen Alkalioxyd sich in größerem Umfange zeigt.

Der Wert des Verhältnisses  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  steigt tatsächlich rasch an mit zunehmender Zahl für SiO<sub>2</sub> in der Tabelle. In den Analysenprozenten entspricht einem Ansteigen des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes bis zu einem ungefähren Grenzwert von 48% ein Sinken des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ge-

haltes auf etwa 20 %. Die Mannigfaltigkeiten der Veränderungen im chemischen Bestand ist also bei diesem Mineral größer. Wollte man sie etwas vereinfacht durch die Annahme verschiedenartiger Mischungskomponenten darstellen, so würde man schließlich auf eine beträchtliche Anzahl solcher kommen. In diesem Sinne wären die Phillipsite Glieder aus verschiedenen Mischungsreihen, ähnlich wie die verschiedenen Mesolithe, für welche allerdings nur zwei solche Reihen in Betracht kommen. Solche Berechnungen wurden für verschiedene Analysen unternommen. Sie ergaben, daß sich tatsächlich auf Grund unserer Annahmen die Komponenten finden lassen, als deren Mischungen die einzelnen Arten des Mineralen aufgefaßt werden können. Einzelne Komponenten hier anzuführen, möge unterbleiben. Es sei nur darauf hingewiesen, daß man schließlich auf einfache Weise zu  $\text{SiO}_2$ -reicheren und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ärmeren desminartigen Gliedern kommt, wenn an dem einzelnen  $\text{SiO}_3\text{K}_2$ -Rest in der Grundformel das Metalloxyd ausbleibt (gleichzeitig mit entsprechendem Ersatz  $\text{AlO}_3\text{H}_3$  durch  $\text{SiO}_3\text{H}_2$ ), was offenbar ohne größere Störung des Kristallbaues geschehen kann, nachdem Phillipsit (von Casal Brunori) und Desmin trotz dieses stofflichen Unterschiedes nähere kristallographische Beziehung aufweisen.

Zur endgültigen und eindeutigen Feststellung der Zusammensetzung eines beliebigen Phillipsites sind die einzelnen Mischungsreihen nicht hinreichend lückenlos bekannt. Ein Weg hiezu wäre wohl die Untersuchung der Änderungen der chemischen Zusammensetzung in deren Beziehung zu Änderungen physikalischer Eigenschaften. Tieferen Einblick überhaupt in die Vorgänge in Zeolithen bei stetigen Änderungen der Zusammensetzung werden am ehesten vergleichende quantitative Messungen über den Dissoziationsvorgang, abhängig von Druck und Temperatur, in Analogie mit der Bestimmung des Vorganges beim kohlen-sauren Kalke, und eine Gegenüberstellung des ermittelten Dissoziationsdruckes mit anderen chemischen Eigenschaften bringen.

Von wichtigeren Zeolithen bleibt hier der Apophyllit unberücksichtigt. Dies geschieht hauptsächlich mit Rücksicht auf seinen Fluorgehalt, über dessen Bindung in Silikaten überhaupt erst weitere statistische Untersuchungen an fluorhaltigen Mineralien Auskunft geben können. Ohne gewisse Abänderungen lassen sich die vorliegenden Anschauungen auf dieses Mineral wegen des Mangels an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht anwenden;  $\text{H}_2\text{O}$  ist hier mutmaßlich zum Teil an  $\text{CaO}$  gebunden, so daß als Bestandteil der Komplex  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auftritt.

Suchen wir zum Schluß noch nach dem Grundsätzlichen in unserem Verfahren, die Konstitution der Zeolithe zu deuten, so finden wir folgendes: Das Verhältnis (Metalloxyd +  $\text{H}_2\text{O}$ ) : ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$ ) ist nach den Gesetzen des Wasserverlustes und des Basenaustausches innerhalb gewisser Grenzen veränderlich ohne Störung des Kristallbaus. Das Verhältnis  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bezw. zur Summe der Metalloxyde) ist nach den Analysen ebenfalls in mäßigen Grenzen ver-

änderlich, ohne eine solche Störung. Allein das Verhältnis Summe der Metalloxyde :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  bleibt konstant, und zwar mit größter Gesetzmäßigkeit. Unser Verfahren besteht also in nichts anderem als einer Ausdehnung einer gewissen Veränderlichkeit im Verhältnis der Bestandteile der Zeolithe auf das Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ . Durch die tatsächliche Beobachtung eines Austausches von  $\text{SiO}_3\text{H}_2$  gegen  $\text{AlO}_3\text{H}_3$  und umgekehrt ist die Veränderlichkeit nicht nachgewiesen und vielleicht auch nicht festzustellen, weil diese beiden Stoffe nicht löslich und insbesondere nicht ionisierbar sind. Beim Entstehen eines Zeolithkristalles können aber veränderte Konzentrationsbedingungen die mäßige Änderung des Verhältnisses beider Komponenten im endgültigen Bestand des Kristalles bewirken. Es ist tatsächlich nicht einzusehen, warum bloß einseitig Metalloxyd gegen Metalloxyd austauschbar sein soll oder allein das Verhältnis  $\text{H}_2\text{O} : \text{Summe der anderen Komponenten}$  ohne Störung des Kristallbaues veränderlich sein soll. Ebenso gut muß schließlich auch  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  in mäßigen Grenzen veränderlich sein. Stellen wir auf die eine Seite  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , auf die andere die Metalloxyde und  $\text{H}_2\text{O}$ , dann ist nach den allgemeinen chemischen Verbindungsgesetzen eine gewisse Konstanz des Verhältnisses zwischen beiden verschiedenartigen Gruppen schließlich zu erwarten und diese Konstanz erkennen wir im Verhältnis Summe der Metalloxyde :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ , welches sowohl bei den verschiedensten Zeolithen als auch innerhalb der sonstigen Schwankungen beim einzelnen Mineral besteht. Wir führen also tatsächlich den Wechsel in der Zusammensetzung der einzelnen Zeolithart und die Änderungen durch Basenaustausch und Wasserabgabe auf ein einziges Prinzip zurück, nämlich auf die Grundlage einer allgemeinen begrenzten Veränderlichkeit der Verhältnisse der meisten Oxyde in Zeolithen. Es war auf diese Weise insbesondere möglich, unter Einführung der Veränderlichkeit  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  (bei Konstanz von Metalloxyd :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) den anscheinend bei allen Zeolithen vorkommenden schwankenden Überschuß von  $\text{SiO}_2$  über eine gewisse Grundformel hinaus auf einfache Weise zu deuten. Dieser Überschuß an  $\text{SiO}_2$  ist beim Analcim bekanntlich hinreichend sicher gestellt. Nach den obigen Tabellen ist ein Gleiches auch für die anderen Zeolithe kaum mehr zweifelhaft.

Daß allein das Verhältnis  $\frac{\text{Summe der Metalloxyde (kurz CaO)}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$

konstant ist, wird bei der Gegenüberstellung der verschiedenen Oxyde einigermaßen verständlich.  $\text{CaO}$  einerseits,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  andererseits sind hinsichtlich der Valenzverhältnisse grundsätzlich verschieden. Zwischen ihnen ist kein Austausch und keine Vertretung möglich. Das gleiche würde für  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  zu erwarten sein, deren Verhältnis aber nicht konstant ist. Daß gerade  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  konstant bleibt, steht in Beziehung zur Tatsache, daß in jeder Zeolithart dieses letztere Verhältnis der Grundformel zugrunde liegt, während die einzelnen Mineralien sich durch verschiedenen Gehalt



an  $\text{SiO}_2$  unterschieden. Eine Vertretung innerhalb derselben Zeolithart mit der Wirkung geringer Änderung der Zusammensetzung erfolgt wohl allgemein nur nach äquivalenten Mengen. Unsere Vertretung besteht im Austausch  $\text{AlO}_3\text{H}_3$  gegen  $\text{SiO}_3\text{H}_2$  unter gleichzeitigem Austritt von  $\text{CaO}$  (alles in äquivalenten Mengen); dabei muß aber notwendig  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$  konstant bleiben und  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$  stetig ansteigen. Es ist also diese Konstanz bei den verschiedenartigen Mischungen innerhalb der einen Zeolithart gewissermaßen nur ein Weiterbestehen des gleichen Grundverhältnisses der verschiedenartigen Mineralien.

Es ist zu vermuten, daß mit ähnlichen Vorstellungen über die Bindung des Wassers, wie sie hier benützt wurden, auch die Frage nach der Konstitution anderer Alkali und Wasser enthaltender Silikate, vor allem der Glimmer, zu behandeln sein wird. Bei ihnen liegen vermutlich ähnliche Komponenten vor und es ist verständlich, wenn der Grad der Dissoziation wesentlich geringer ist, einmal weil wegen des niedrigeren  $\text{H}_2\text{O}$ - und höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes wohl nur die weniger leicht dissoziierbare Komponente  $\text{AlO}_2\text{H}$  in Betracht zu ziehen ist und dann weil überhaupt die Summe der schwerer beweglichen Bestandteile  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jene der beweglichen, der Alkalioxyde und des Wassers ungleich mehr überwiegt.

Ergänzungsweise sei noch bemerkt, daß ich dem Voranstehenden die kürzeste Fassung gab und damit insbesondere die Wasserabgabe kurzweg als eine stetige bezeichnete, um eben das unterschiedliche Verhalten gegenüber den eigentlichen Salzhydraten zum Ausdruck zu bringen. Es ist dabei keineswegs vergessen, daß die Entwässerungskurven Knicke aufweisen, wie dies mit Deutlichkeit von O. WEIGEL neuestens gezeigt wurde. Es scheint, daß gerade der dadurch angedeutete Verlauf der Wasserabgabe recht gut zu unseren Anschauungen über die Wasserbindung stimmt. Es darf eben nicht vergessen werden, daß z. B. die beiden  $\text{SiO}_3\text{H}_2$  im Kristallbau des Heulandit zwei verschiedene Individuen darstellen, nicht mehr eine einzige Gesamtheit von gelartigem Kieselsäurehydrat. Damit ist aber auch die Möglichkeit gegeben, daß die beiden hydratischen Gruppen nacheinander und auch unter verschiedenartigen Begleiterscheinungen der Dissoziation anheimfallen, während innerhalb der einzelnen hydratischen  $\text{SiO}_3\text{H}_2$ -Gruppe die Stetigkeit gewahrt bleibt. Noch mehr gilt diese Betrachtung für die beiden auch im Molekülzustand verschiedenen Gruppen  $\text{SiO}_3\text{H}_2$  und  $\text{AlO}_3\text{H}_3$ . Bemerkt sei noch für den Heulandit, welcher 3 Mole Wasser verlieren kann ohne irreversible Zersetzung zu erleiden, daß nach diesem Verlust seine Zusammensetzung hinsichtlich des Anteiles der Formel, welcher das Wasser enthält, dem Typus von Analcim und Natrolith gleich wird; nach Austritt von  $3\text{H}_2\text{O}$  ergibt sich nämlich als Rest  $\text{SiO}_3\text{Ca} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot [2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H} \cdot \text{AlO}_3\text{H}_3]$ .

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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1922

Band/Volume: [1922](#)

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

Artikel/Article: [Zur chemischen Konstitution von Silikaten. \(4. Mitteilung.\) \(Schluß.\) 625-633](#)