Ueber isomorphe, chemisch nicht analoge Mineralien.

Von

C. **Rammelsberg** in Berlin.

Unter den Mineralien, besonders aber unter den Silikaten, treten einzelne Gruppen hervor, deren Glieder gleiche oder nahe gleiche Krystallform haben, d. h. isomorph sind, während ihre Zusammensetzung bei einigen eine vollkommen analoge, bei anderen aber eine verschiedene ist. Gerade die letzteren bieten ein besonderes Interesse dar, weil man häufig meint, isomorphe Körper müssten analog zusammengesetzt sein, und sogar behauptet, die analoge Zusammensetzung sei der Grund der Isomorphie.

Zu den Silikatgruppen, deren isomorphe Glieder analog zusammengesetzt sind, so dass sie durch eine allgemeine Formel sich ausdrücken lassen, gehören:

Die Olivingruppe. Ihre Glieder sind Halb- (Singulo-) Silikate, $\overset{II}{R}^2SiO^4$.

Die Augitgruppe, deren Glieder theils zweigliedrig, theils zwei- und eingliedrig, theils eingliedrig krystallisiren, und zwar entweder dem Augittypus oder dem Hornblendetypus angehören. Es sind normale (Bi-) Silikate, denen häufig accessorische Mol. RO^3 anhängen.

Die Granatgruppe, in welcher jedes Glied eine Verbindung von 3 Mol. Halbsilikat von $\overset{II}{R}$ und 1 Mol. Halbsilikat von R ist, der empirischen Formel $\overset{II}{R}^3RSi^3O^{12}$ entsprechend.

Die Turmalingruppe, welche trotz grosser Manchfaltigkeit doch das Gemeinsame zeigt, dass alle ihre Glieder aus Drittelsilikaten $\dot{R}^6SiO^5$, $\ddot{R}^3SiO^5$ und $RSiO^5$ bestehen, welche in Form von Mischungen

$$\dot{R}^6R^3Si^4O^{20} + n\ddot{R}^3R^3Si^4O^{20}$$

und von

$$\dot{R}^6R^8Si^9O^{45} + n\ddot{R}^3R^3Si^9O^{45}$$

sich darstellen.

Auch die Gruppe des Epidots und die des Vesuvians gehören hierher. In jener ist jedes Glied eine Verbindung von 2 Mol. Halb- und 1 Mol. Drittelsilikat; in der letzteren besteht es aus 4 Mol. Halb- und 1 Mol. Drittelsilikat.

Bevor wir uns zu denjenigen Silikatgruppen wenden, in welchen Glieder von nicht analoger Zusammensetzung auftreten, mag ein Wort über die Silikate im Allgemeinen hier eine Stelle finden.

Die Kieselsäure theilt mit der Molybdän-, Wolfram-, Vanadinsäure etc. die Eigenschaft, zahlreiche Sättigungsstufen zu bilden. Die meisten Chemiker betrachten aber nur solche als selbstständige, in welchen das Atomverhältniss des Metalls und des Säureradikals ein einfaches ist. Die übrigen intermediären Sättigungsstufen gelten mit Recht als Verbindungen zweier selbstständigen.

So bilden sich unter den Molybdaten vorzugsweise leicht die Salze $\dot{R}^6Mo^7O^{24}$, welche als $(2\dot{R}^2Mo^2O^7 + \dot{R}^2Mo^3O^{10})$ betrachtet werden.

Genau dasselbe finden wir bei den Silikaten. Wenn man, der Analogie mit den Carbonaten folgend, die Salze $\dot{R}^2SiO^3$ als normale (einfache) bezeichnet, so reduciren sich die selbstständigen Sättigungsstufen auf

1. Zweifach saure Sil. $\dot{R}^2Si^2O^5$
2. Normale (Bi-) Sil. $\dot{R}^2SiO^3$
3. Halb- (Singulo-) Sil. $\dot{R}^4SiO^4$
4. Drittel-Sil. $\dot{R}^6SiO^5$
5. Viertel-Sil. $\dot{R}^8SiO^6$

von denen die 2. und 3. bei weitem die häufigsten sind. Demgemäss werden alle übrigen intermediären als Verbindungen aufgefasst, wie z. B.

$$\overset{II}{R}^3Si^2O^7 = \overset{II}{R}SiO^3 + \overset{II}{R}^2SiO^4.$$

Enthält ein Salz verschiedenwerthige Metalle, so wird es als eine Verbindung von Salzmol. der R betrachtet, in welcher die einzelnen auf gleicher Sättigungsstufe stehen.

Die empirischen Formeln drücken dies allerdings nicht aus. Die Alaunformel $K^2AlS^4O^{16}$ bezeichnet nichts weiter als die relative Zahl der Elementaratome; das Verhalten des Alauns, schon die Dialyse seiner Lösung beweist, dass das Salz $= K^2SO^4 + AlS^3O^{12}$ ist. Gaylussit ist $Na^2CO^3 + CaCO^2 + 5\,aq$, obwohl man ihn $Na^2CaC^2O^6 + 5\,aq$ schreibt.

Nicht anders verhält es sich mit den Silikaten.

Die Anorthitformel $CaAlSi^2O^8$ ist blos eine Abkürzung der wahren Formel $Ca^2SiO^4 + Al^2Si^3O^{12}$ und ebenso ist die des Albits $Na^2AlSi^6O^{16}$ eine solche von $Na^4Si^3O^8 + Al^2Si^9O^{24}$, oder besser vielleicht

$$\left\{ \begin{array}{l} Na^2Si\,O^3 + AlSi^3O^9 \\ Na^2Si^2O^5 + AlSi^6O^{15} \end{array} \right\}$$

Kehren wir zu den Silikatgruppen zurück, und wenden wir uns zur Betrachtung derjenigen, in welchen trotz der gleichen Form ihrer Glieder keine stöchiometrische Gleichheit herrscht.

In der Feldspathgruppe reicht die Differenz von Singulobis zu Trisilikaten. Durch das von Tschermak aufgefundene und durch eine grosse Zahl zuverlässiger Analysen bestätigte* Mischungsgesetz ist die Natur der Kalknatronfeldspäthe klar geworden. Aus dem gefundenen Verhältniss Al : Si folgt das von Na : Ca und umgekehrt. Wir kennen die beiden Glieder, aus deren molekularer Mischung jene Zwischenglieder hervorgehen, und stehen auf dem sicheren Boden der Thatsachen.

Es ist also erwiesen, dass Silikate von stöchiometrisch verschiedener Art isomorph sein können.

In der Glimmergruppe, deren Glieder sicherlich eine und dieselbe Form haben, bewegt sich die Zusammensetzungsdifferenz in engeren Grenzen. In meiner chemischen Monographie

* Vgl. Ztschr. d. Geol. Ges. 24. 138 (1872).

der Glimmer* habe ich gezeigt, dass sie theils Halbsilikate, theils Verbindungen von solchen mit normalen Silikaten sind.

Die vorstehenden Bemerkungen sind durch Arbeiten über die Gruppen des Skapoliths, des Chabasits und des Phillipsits veranlasst, und zugleich dazu bestimmt, nachzuweisen, wie gewisse chemische Begriffe von manchen Mineralogen missverstanden sind, welche glauben, die Isomorphie stöchiometrisch verschiedener Verbindungen erklären zu können.

Der Begriff „äquivalent“ steht in der Chemie fest, jedoch in keinem nothwendigen Zusammenhang mit der chemischen Natur oder der Krystallform. So ist PbO äquivalent $PbCl^2$, ebenso wie $2HNaO$ äquivalent H^2CaO^2, oder $2HNO^3$ äquivalent H^2SO^4. Während $3SiO^2$ äquivalent $2AlO^3$ oder $6CaO$ sind, denkt kein Chemiker daran, dass solche Körper chemisch analog seien.

Indem man die rohen Formeln des Anorthits und Albits auf gleiche Sauerstoffmengen bezog, was man ja thun kann, da das Mol. G. solcher Körper unbekannt ist,

$$Ca^2\,\cancel{Al}^2\,Si^4O^{16}$$
$$Na^2\,\cancel{Al}\,Si^6O^{16}$$

hatte man äquivalente Mengen der übrigen Elemente vor sich. Indem man nun von beiden 4Si abzog, mussten selbstverständlich äquivalente Reste,

$$Ca^2\,\cancel{Al}^2 \text{ und } Na^2\,\cancel{Al}\,Si^2$$

bleiben, und ebenso selbstverständlich war es, dass diese minus Al, also

$$Ca^2\,\cancel{Al} \text{ und } Na^2Si^2$$

geben, sowie endlich, da 2Na äqu. Ca sind,

$$Ca\,\cancel{Al} \text{ und } 2Si$$

als äquivalent zurückbleiben müssen. Dies in den Formeln dadurch auszudrücken, dass man

$$\text{Anorthit } Ca\,\cancel{Al}\,(Ca\,\cancel{Al})\,Si^4O^{16}$$
$$\text{Albit } Na^2\,\cancel{Al}\,(Si^2)\,Si^4O^{16}$$

schrieb, war überflüssig, da sich die Äquivalenz des Ganzen wegen der O^{16} von selbst verstand, allein man stellte die ganz falsche Behauptung auf, die Äquivalenz sei gleichbedeutend mit

---

* Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. 9, 113, 302 (1880).

Vertretung, CaAl könne 2Si vertreten, und deswegen seien beide Mineralien isomorph.

Bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen aber treten äquivalente Mengen nur solcher Körper für einander ein, welche sich in ihrem Verhalten ähnlich sind. Eine Verbindung $CaAlO^4$, ein Aluminat, lässt sich nicht mit $2SiO^2$ vergleichen, ebensowenig wie CaO und $CaCl^2$ oder AlO^3 und $AlCl^6$.

Gerade ebenso, wie man Anorthit und Albit auf 16 At. O bezieht, kann man Augit, Cordierit, Beryll, Granat auf 36O, Orthoklas, Albit, Leucit, Alkaliglimmer, Olivin, Anorthit und Granat auf 48 At. O beziehen. Selbstverständlich stehen dann äquivalente Mengen der übrigen Elemente vor dem Sauerstoffsymbol, und durch Wegnahme gleicher Äqu. bleiben äquivalente Reste. Von Isomorphie ist keine Rede.

Dieselbe Begriffsverwirrung kehrt in einer sonst werthvollen Arbeit von Th. Fresenius wieder, in welcher die zum Phillipsit und zum Chabasit gehörenden Mineralien auf zwei dem Albit und Anorthit entsprechende Silikate zurückgeführt werden, von denen das letztere jedoch nur auf einer Annahme beruht, so dass von einem Mischungsgesetz, wie bei den Feldspathen, nicht die Rede sein kann.

Schon vor langer Zeit habe ich bewiesen, dass in den R enthaltenden Augiten und Hornblenden, gleichwie in allen übrigen, $\overset{\text{II}}{R} : Si = 1 : 1$ ist, und deshalb vorgeschlagen, sie als $\left\{ \begin{matrix} n\overset{\text{II}}{R}SiO^3 \\ RO^3 \end{matrix} \right\}$ zu betrachten. Ich stützte mich hierbei auf die Titaneisen, welche theils $\overset{\text{II}}{R}TiO^3$, theils $m\overset{\text{II}}{R}TiO^3 + nFeO^3$ sind und von denen wir wissen, dass ihre Form nahezu die des Eisenglanzes ist.

Dagegen denkt sich Tschermak in jenen Augiten und Hornblenden die R ebenfalls als Bestandtheile eines ganz hypothetischen Viertelsilikats $\overset{\text{II}}{R}RSiO^6$, was schliesslich wieder auf die Äquivalenz von $\overset{\text{II}}{R}Si$ und R, d. h. von $\overset{\text{II}}{R}SiO^3$ und RO^3 hinaus kommt, welche die Isomorphie beweisen soll.

Die in der modernen Chemie eine grosse Rolle spielende hypothetische Atomgruppe Hydroxyl HO figurirt auch schon in

Mineralformeln. Penfield, welcher in gewissen Amblygoniten weniger Fluor, und dafür Wasser fand, denkt sich dieselben sämmtlich als ursprüngliche Bildungen, in denen HO ein Vertreter des Fluors sei, so dass also KFl und KHO analoge Verbindungen wären. Ich habe schon früher auf diese durchaus unchemischen Ansichten hingewiesen*.

Sjögren hat kürzlich** ein Manganarseniat von Nordmarken beschrieben, welches er Allaktit nennt, das die Form des Vivianits und der Kobaltblüthe besitzen, aber 4 Mol. Wasser weniger, dagegen 4MnO mehr enthalten soll. Statt aber $\left\{\begin{matrix} Mn^3As^2O^8 \\ 4Mn\ H^2\ O^2 \end{matrix}\right\}$ zu schreiben, stellt er sich vor, 4MnO ersetze $4H^2O$, um aus der Analogie die Isomorphie zu erklären. Eigentlich hätte er

$$\text{Vivianit} = H^{16}Fe^3P^2O^{16}$$
$$\text{Allaktit} = (H^8Mn^4)\ Mn^3As^2O^{16}$$

schreiben sollen.

Wann wird man zu der Einsicht gelangen, dass die Ursache der Isomorphie uns noch unbekannt ist, und dass gleiche Form und analoge Zusammensetzung in keinem Causalitätsverhältniss stehen?

Vor nahezu vierzig Jahren stellte Hermann den Satz auf: Unter isomorphen Verbindungen von nicht analoger Zusammensetzung giebt es immer zwei Endglieder, aus deren Mischung in verschiedenen Verhältnissen alle übrigen hervorgehen. Er nannte dies Heteromerie, und suchte seine Ansichten in zahlreichen Aufsätzen darzulegen***. Die Fortschritte der Mineralchemie haben nun die faktischen Grundlagen dieser Theorie vielfach umgestürzt, auch hat sie sich wohl niemals der Zustimmung der Chemiker erfreut, weil sie auf Hypothesen beruht, welche durch die Erfahrung nicht geprüft werden können.

Da war es von grossem wissenschaftlichem Werth, als Tschermak das Mischungsgesetz der Kalknatronfeldspäthe auffand, und es würde nicht minder wichtig sein, solche Gesetze auch für andere Gruppen nachzuweisen, in welchen gleiche Form

---

* Dies. Jahrb. 1883. B. I. S. 15.

** Geol. För. Förh. 7, 109 (1884).

*** J. f. pr. Chem. 43, 35. 54, 410. 57, 193, 276. 74, 256 u. f.

und ungleiche Zusammensetzung einander begleiten. Dazu würde aber erforderlich sein, dass die angenommenen Endglieder wirklich bekannt sind, und dass, wie bei den Feldspäthen, die Zusammensetzung jeder Mischung durch das Atomverhältniss ihrer Elemente einen Beweis für das Mischungsgesetz liefert.

Leider hat sich TSCHERMAK selbst in einer kürzlich publicirten Abhandlung „Die Skapolithreihe“* veranlasst gefunden, die dahin gehörenden Mineralien als Gemische zweier Endglieder zu betrachten, und zwar eines Kalkthonerdesilikats und eines Natronthonerdesilikats. Jenes (A) nennt er Meionitsilikat und giebt ihm die Formel

$$Ca^4 Al^3 Si^6 O^{25}$$

d. h. er betrachtet es als eine Verbindung von 5 Mol. Halb- (Singulo-) und 1 Mol. Drittelsilikat, giebt aber zu, dass eine solche Verbindung noch nicht gefunden sei, da der Meionit selbst schon eine gewisse Menge des zweiten Endgliedes (B) enthalte, welches er als Marialithsilikat bezeichnet, und das er als eine Verbindung

$$2NaCl + 3\,(Na^2 Al Si^6 O^{16})$$

betrachtet, in welcher das zweite Glied also die Albitformel hat. Indem er das Silikat

$$Na^8 Al^3 Si^{18} O^{48} Cl^2$$

schreibt, nimmt er den Ersatz von O durch 2Cl an. Demnach wäre dies eine Verbindung von je 1 Mol. normaler und zweifach saurer Silikate.

Wenn man die Verbindungen von Silikaten und Chloriden in der angeführten Art betrachtet, gelangt man beim Sodalith zu folgenden Resultaten:

$$\text{A.}\ \left\{\begin{matrix} 2NaCl \\ 3Na^2 Al Si^2 O^8 \end{matrix}\right\} = Na^8\ Al^3 Si^6 O^{24} Cl^2$$

$$\text{B.}\ \left\{\begin{matrix} NaCl \\ 2Na^2 Al Si^2 O^8 \end{matrix}\right\} = Na^{10} Al^4 Si^8 O^{32} Cl^2$$

d. h. die Sodalithe A (Grönland, Ischia, Salem, Litchfield, Vesuv) beständen, gleich dem Meionitsilikat, aus 5 Mol. Halb- und 1 Mol. Drittelsilikat, während die Sodalithe B (Ditro, Bolivia) 7 und 1 Mol. jener enthalten müssten.

---

* Sitzgsber. d. Akad. d. Wiss. zu Wien. 88 (1883).

Die Apatitformel, in gleicher Art umgestaltet, würde einem Phosphat nicht mehr entsprechen.

Auch müssten alle Skapolithe Chlor enthalten, was nicht der Fall ist. ¡Und wenn in einigen (Rossie, Malsjö, Gouverneur) auch Schwefelsäure angegeben ist, so dürfte es nicht befremden, wenn Jemand SO^4 als Vertreter von O betrachten sollte.

Aber auch die 4,2 p. C. Chlor enthaltende Marialithmischung ist bis jetzt blos eine Hypothese.

Und solche Hypothesen sind die Stützen der Hypothese, dass Mineralien, welche die Form des Meionits oder Wernerits haben, aus zwei bestimmten Endgliedern bestehen! Dabei sind wichtige Glieder der Skapolithgruppe, wie Sarkolith und Humboldtilith, gar nicht in Betracht gezogen.

In ganz ähnlicher Art hat Th. Fresenius die Glieder der Phillipsitgruppe aus zwei Endgliedern hergeleitet, deren eines Desmin, das andere ein hypothetisches Hydrat der Anorthitmischung sein soll. Noch willkürlicher aber ist seine Annahme zweier solcher Endglieder in der Gruppe des Chabasits, weil keines derselben bisher nachgewiesen ist.

Alle solche Speculationen vermögen nicht, über den Grund der Isomorphie Aufschluss zu geben. Gestehen wir lieber, dass wir ihn bis jetzt nicht kennen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1884

Band/Volume: 1884_2

Autor(en)/Author(s): Rammelsberg Karl [Carl] Friedrich

Artikel/Article: Ueber isomorphe, chemisch nicht analoge Mineralien 67-74