Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chlorit- und Glimmergruppe.

Von

R. Brauns.

Die von F. W. Clarke und E. A. Schneider in Washington angestellten „Experimentaluntersuchungen über die Constitution der natürlichen Silicate“ haben in den letzten Jahren grosses Aufsehen erregt, weil der lang gesuchte Weg, auf dem man einen Einblick in die Constitution der Silicate zu bekommen hoffte, wenigstens für eine kleine Gruppe gefunden zu sein schien; über die Deutung der gewonnenen Resultate gingen wohl noch die Meinungen auseinander, aber die Methode scheint doch allgemein als richtig Anerkennung gefunden zu haben.

Es scheint nun, als ob man hierbei einen Umstand nicht genügend beachtet habe, der doch einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat haben muss, nach meiner Meinung einen so wesentlichen, dass die Schlüsse, welche aus jenen Resultaten auf die Constitution der untersuchten Silicate gezogen worden sind, hinfällig werden. Um diese Meinung zu begründen, muss ich auf die von Clarke und Schneider befolgte Methode und die hierbei erzielten Resultate näher eingehen; ich werde dann zeigen, welcher Fehler in der Methode liegt und welchen Einfluss er auf das Resultat hat.

In der Zeitschrift für Krystallographie (Bd. 18. p. 391) geben die Verfasser folgende kurze Skizze ihres Verfahrens:

„Erstens wurde jedes Mineral einer vollständigen Analyse unterworfen, wobei besonderes Gewicht auf dessen Reinheit und einheitliche Natur gelegt wurde; in allen Fällen wurde eine Menge des Minerals zu feinem Pulver vermahlen, welches auch für alle folgenden Versuche genügte. Zweitens wurde jedes Mineral mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt, und zwar unter Einhaltung quantitativer Bedingungen. Zu diesem Zwecke wurde etwa ein Gramm des Silicatpulvers in einem Platinschiffchen ausgewogen; letzteres wurde nun in einer Glasröhre in einem langsamen Strome trockenen Chlorwasserstoffgases erhitzt, bis nach wiederholten Wägungen constantes Gewicht erreicht wurde. Der Inhalt des Platinschiffchens wurde nun mit Wasser ausgelaugt, dem vorher ein Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzugesetzt worden war, um etwa vorhandenes Magnesiumoxychlorid zu zerstören; die in Lösung gegangenen Bestandtheile wurden auf gewöhnlichem Wege bestimmt. Die Temperatur, bei welcher das Silicat der Einwirkung des trockenen Chlorwasserstoffes ausgesetzt wurde, betrug durchwegs 383°—412°, doch wurden in einigen Fällen auch andere Temperaturen angewandt. Die Glasröhre wurde in einem Bunsen'schen Verbrennungsofen erhitzt; die gewünschten Temperaturgrenzen wurden eingehalten, indem folgende Vorsichtsmaassregeln angewandt wurden: Das Platinschiffchen befand sich in der Glasröhre zwischen einer zugeschmolzenen Capillarröhre, die Bleijodid (Schmelzpunkt 383°, Carnelley) enthielt, und einer anderen zugeschmolzenen Röhre, welche ein kleines scharfkantiges Stück Zink enthielt (Schmelzpunkt 412°, Ledebur).

„Die Temperatur des Verbrennungsofens wurde nun so geregelt, dass nur das Bleijodid, nicht aber das Zink zum Schmelzen kam. Zur Messung einer höheren Temperatur, welche bisweilen benutzt wurde, dienten in derselben Weise als Indicatoren Chlorblei (Schmelzpunkt 498°, Carnelley) und Jodsilber (Schmelzpunkt 527°, Carnelley). Gewöhnlich wurde in jeder Versuchsserie das betreffende Silicat alle zwei Stunden gewogen; auch wurde ebenso oft der Inhalt des Schiffchens mit einem Platindrahte umgerührt, um stets eine neue Oberfläche der Einwirkung des Chlorwasserstoffes darzubieten. — Auf diese Weise behandelt, verhalten sich verschiedene

Silicate sehr verschieden, da einige so gut wie gar nicht, andere wieder beträchtlich angegriffen werden.

„Mit der Einwirkung der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure wurde die Einwirkung der wässerigen Säure verglichen, und konnten auf diese Weise einige Schlüsse von grosser Tragweite gezogen werden. Gewöhnlich wurden 75 ccm rauchender Salzsäure mit einem Gramm des Silicates auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. War die Zersetzung keine vollständige, so wurde das Silicat drei Tage oder länger auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 digerirt; der Grad der Einwirkung wurde in jedem Falle quantitativ bestimmt. In mehreren Fällen wurde mit wässeriger Salzsäure erst nach vorhergegangenem starken Glühen digerirt, und einige Male wurde gefunden, dass ein Silicat, welches in frischem Zustande in Salzsäure vollkommen löslich war, durch starke Glühhitze in einen in Salzsäure löslichen und einen unlöslichen Theil gespalten werden konnte. In einer Anzahl von Fällen bewirkte das Glühen Freiwerden von Kieselsäure, welche sich in kochender Sodalauge löste und quantitativ bestimmt werden konnte. Zu diesem Zwecke benutzten wir stets eine Sodalösung, welche 250 g kohlensaures Natron im Liter enthielt. Endlich stellten wir fast in allen Fällen den Charakter des Wassers fest durch successives Erhitzen des Silicates auf verschiedene Temperaturen und Bestimmung der Gewichtsverluste. Für niedere Temperaturen benutzten wir ein gewöhnliches Luftbad; für höhere Temperaturen wurden die Silicate in einem trockenen Luftstrome zwischen Indicatoren erhitzt, die einen bekannten Schmelzpunkt hatten, gerade wie bei der Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas.

„Diese Skizze wird genügen, um einen allgemeinen Begriff von unseren Untersuchungsmethoden zu geben.“

Auch uns genügt diese Skizze zur Beurtheilung der Methode und es genügt ferner, wenn wir uns nur an diese eine Abhandlung halten, denn bei den späteren Untersuchungen der Verfasser wurde dieselbe Methode befolgt. Die Hauptfrage, die sich bei einer Kritik jener Methode aufdrängt, ist die: War das, was auf die Silicate einwirkte, thatsächlich absolut trockenes Chlorwasserstoffgas? Die Verfasser nehmen es als selbstverständlich an, ich muss es verneinen.

Es ist wohl anzunehmen, dass das Gas, als es in die Röhre, in der das Silicat sich befand, eintrat, vollständig trocken war[1], wir nehmen auch an, dass bei dem wiederholten Umrühren und den alle zwei Stunden vorgenommenen Wägungen die entstandenen trockenen Chloride ($MgCl_2$) aus der Luft kein Wasser aufnehmen konnten, dass überhaupt aus der Luft kein Wasserdampf hinzutreten konnte. Dagegen liegt in den Silicaten selbst eine Quelle für Wasserdampf, wie aus den Angaben der Verfasser hervorgeht. Das lufttrockene Material, das sie zu ihren Versuchen benutzt haben, enthielt nämlich ausser dem Constitutionswasser immer etwas Wasser, das bei der angewandten Temperatur von 383°—412° entwich. Die von den Verfassern mitgetheilten Zahlen werden wir gleich unten anführen, wir wollen erst die Vorfrage beantworten: Ist die Wirkung von Chlorwasserstoffgas bei Anwesenheit von geringen Mengen Wasserdampf eine andere als bei Abwesenheit jeder Spur von Wasserdampf?

Eine Antwort hierauf finden wir in dem Lehrbuch der Allgemeinen Chemie von W. Ostwald (2. Aufl. Bd. II. p. 789) in dem Abschnitt, in dem die Jonentheorie der chemischen Reactionen besprochen wird, nach der vielleicht alle Reactionen als zwischen Jonen erfolgend angesehen werden können. Es heisst da: „Da es wahrscheinlich keine absoluten Nichtleiter giebt, wird man in allen Fällen die Möglichkeit haben, die Existenz wenigstens einiger Jonen anzunehmen. Ein Umstand, welcher sehr zu Gunsten dieser Annahme spricht, ist die grosse Langsamkeit, mit welcher Vorgänge zwischen Nichtelektrolyten im Allgemeinen erfolgen, diese Langsamkeit erscheint als eine unmittelbare Folge der geringen Anzahl der reactionsfähigen Jonen. Ferner spricht dafür die bemerkenswerthe chemische Indifferenz wasserfreier Säuren. Wasserfreier Chlorwasserstoff wirkt wenig oder gar nicht auf Carbonate, gut getrocknetes Schwefelwasserstoffgas färbt nicht

[1] Dass das Gas vollständig trocken war, ist natürlich die erste Voraussetzung; es scheint aber, als ob nicht einmal diese in aller Strenge erfüllt war, denn die Verfasser meinen, die unbedeutende Einwirkung, die sie an Olivin beobachtet haben, sei möglicherweise einem kleinen Feuchtigkeitsgehalt des Chlorwasserstoffgases zuzuschreiben.

trockene Metalloxyde und -salze, die Wirkung erscheint hier unmittelbar abhängig von der Gegenwart des Wassers, welches seinerseits Jonenbildung bewirkt."

Hiernach ist also mit Bestimmtheit zu erwarten, dass die Wirkung von feuchtem Chlorwasserstoff eine andere, und zwar stärkere ist, als die von absolut trockenem Chlorwasserstoffgas und bei den nach der Methode von CLARKE und SCHNEIDER angestellten Versuchen müsste man im allgemeinen eine um so stärkere Zersetzung erwarten, je mehr Wasser aus dem untersuchten Silicat bei der angewandten Temperatur entweicht, und je leichter das Mineral durch wässerige Salzsäure zersetzt wird. Sehen wir uns nun daraufhin die Resultate an:

Olivin aus der Umgegend des Fort Wingate, New Mexico.

Enthält 0,28 % Wasser, von dem 0,05 % bei 105° entweichen.

Nach 22stündigem Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom betrug die Gewichtszunahme 0,0157 %; auf Oxyd berechnet, betrug die ausgelaugte Menge 1,47 % MgO und 0,43 % Fe_2O_3. Einwirkung also unbedeutend. Durch wässerige Salzsäure wird Olivin mit grosser Leichtigkeit vollständig zersetzt.

Talk von Hunters Mill, Fairfax Cy., Virginia.

Die Wasserbestimmung bei verschiedenen Temperaturen ergab Verlust bei 105° 0,07 %, bei 250°—300° 0,06 %.

15stündiges Erhitzen im trockenen Chlorwasserstoffstrome bei einer Temperatur von 383°—412° verursachte eine kaum merkliche Gewichtsveränderung des Talkes. Gegen wässerige Salzsäure ist er ausserordentlich widerstandsfähig.

Glimmer; es wurden nur Magnesia- und Eisen-Magnesiaglimmer untersucht.

A. Phlogopit von Burgess, Ontario, Canada; der bekannte sehr hellbräunliche, grossblätterige Glimmer.
B. Phlogopit von Edwards, St. Lawrence Cy., New York.
C. Ein fast schwarzer, grossblätteriger Eisenglimmer von Port Henry, New York.

	A.	B.	C.
Wasserverlust bei 105°	0,66	—	0,57
„ „ 250°—300° . .	0,35	0,73	0,45

Die Einwirkung des trockenen Chlorwasserstoffgases auf diese Glimmer bei einer Temperatur von 383°—412° war sehr gering:

	A.	B.	C.
Wieviel Stunden erhitzt? . . .	**12**	**20**	**33**
MgO in Chlorid übergeführt . .	0,40%	1,00%	Spur
R_2O_3	—	0,21	0,44%
(Gesammt MgO	26,49	29,38	5,82)
„ FeO	0,20	0,14	22,27)

Wässerige Salzsäure soll alle drei Glimmer vollständig zersetzen, was mit den Angaben anderer nicht übereinstimmt. Nach Rammelsberg[1] werden sie von Chlorwasserstoffsäure schwer angegriffen, von Schwefelsäure aber vollständig zersetzt.

Chlorit; es wurden folgende drei Arten untersucht:

A. Dunkelgrüner, grossblätteriger, glimmerartiger Ripidolith von Westchester, Pennsylvania.

B. Dunkelgrüner, schuppig-körniger Prochlorit von Washington.

C. Leuchtenbergit aus der Schischimsk'schen Grube bei Slatoust.

	A.	B.	C.
Wasserverlust bei 105°	—	0,80%	0,38%
„ „ 250—300° . . .	0,95%	0,15	0,21
„ „ 383—412° . . .	0,49	0,62	—
Im Ganzen bis zu 383—412° . . .	1,44%	1,57%	0,59%

Bei der Erhitzung im Chlorwasserstoffgas wurden sie in verschiedenem Grade zersetzt:

	A.	B.	C.
Wieviel Stunden erhitzt?	**19**	**34**	**31**
MgO in Chlorid übergeführt . . .	13,46%	1,54%	6,29%
R_2O_3	4,24	2,17	0,42
(Gesammt MgO	33,06	19,09	29,75)

Durch Digestion mit starker wässeriger Salzsäure wurden sowohl Ripidolith als auch Prochlorit vollständig zersetzt. Der Leuchtenbergit hinterliess einen unlöslichen Rückstand, der aus Granat bestand. Die Zersetzung von allen dreien geht langsamer vor sich als die der Serpentine.

[1] Mineralchemie p. 523.

Serpentin; fünf Proben wurden untersucht:

A. Mattgrüner Serpentin, aus Pyroxen entstanden, von Montville, New Jersey.

B. Dunkelgrüner Serpentin von Newburyport, Massachusetts.

C. Seidenartiger, faseriger Chrysotil von Montville.

D. Graugrüner Pikrolith von Buck Creek, North Carolina.

E. Derber Serpentin von Corundum Hill, North Carolina.

Alle werden von wässeriger Salzsäure leicht und vollständig zersetzt.

	A.	B.	C.	D.	E.
Wasserverlust bei 105° . . .	0,96%	1,20%	2,04%	1,53%	2,26%
„ „ 250° . . .	0,55	0,55	0,71	0,44	1,01
„ „ 383—412° .	0,27	—	0,27	0,62	0,98
Im Ganzen bis zu 383—412° .	1,78%	1,75%	3,02%	2,59%	4,25%

Im trockenen Chlorwasserstoffstrome erhitzt, wurden alle diese Serpentine stark angegriffen. Die Quantitäten der basischen Oxyde, welche in wasserlösliche Chloride bei 383° —412° übergeführt wurden, betrugen:

	A.	B.	C.	D.	E.
Zahl der Stunden, während welcher der Serpentin in Salzsäuregas erhitzt wurde	**54**	**68**	**54**	**78**	**41**
MgO als Chlorid extrahirt	10,14%	16,73%	9,98%	11,38%	15,25%
R_2O_3	—	0,43	—	0,66	0,51
(Gesammt MgO	42,57	41,70	41,01	36,53	40,16)

Bei der letzten Bestimmung (E) war die Magnesia durch einen Unfall verloren gegangen; der angegebene Werth ist aus der Differenz berechnet. Ein zweiter Versuch, der mit B angestellt wurde, ergab nur 14,43% Magnesia, die nach 34stündigem Erhitzen in Chlorid übergeführt worden waren. Man ersieht hieraus, setzen die Verfasser hinzu, dass die Zeiträume, welche nöthig sind, um constantes Gewicht zu erzielen und auf diese Weise die Grenze der Reaction zu bestimmen, beträchtlich variiren. Man sieht aber auch, dass nicht einmal aus demselben Serpentin von demselben Fundort immer die gleiche Menge Magnesia extrahirt wird, noch viel weniger aus Serpentin von verschiedenen Fundorten.

Dasselbe Resultat ergaben bei höherer Temperatur (498° —527°) mit den Serpentinen A und B angestellte Versuche:

	A.	B.
Zahl der Stunden	18	18
MgO als Chlorid extrahirt . .	10,83 %	14,28 %
R_2O_3	0,10	0,16

Der Versuch wurde bei derselben Temperatur mit beiden Serpentinen wiederholt. A gab 14,17 % (39 Stunden) und B 17,36 % Magnesiumoxyd, welche in Magnesiumchlorid übergeführt worden waren.

Trotz dieser schwankenden Resultate schliessen die Verfasser, es werde ein Drittel der Magnesia des Serpentins durch trockenes Chlorwasserstoffgas in Chlorid übergeführt, die beiden anderen Drittel seien resistenzfähiger.

Die Versuche mit Serpentin sind in neuester Zeit von A. Lindner[1] wieder aufgenommen mit der ausgesprochenen Absicht, die Clarke-Schneider'sche Hypothese zu prüfen. Aus seinen 44 Bestimmungen ergiebt sich, dass keine bestimmte Menge des Magnesiums der Serpentine bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas in Chlorid übergeführt wird und er kommt damit zu dem gewiss richtigen Schluss, dass die Clarke-Schneider'sche Constitutionsformel des Serpentins als unbegründet zu verwerfen sei. Dass überhaupt die von jenen aufgestellten Constitutionsformeln verdächtig seien, äussert er weiter nicht; er scheint anzunehmen, dass die eintretenden Zersetzungen thatsächlich durch trockenes Chlorwasserstoffgas bewirkt werden, obwohl ihn eine Beobachtung, die er mittheilt (p. 24), hätte stutzig machen müssen. Trotzdem nämlich das Chlorwasserstoffgas und sämmtliche Theile des Apparates auf das sorgfältigste getrocknet waren, zeigte sich im Apparat Wasser: „Während der Einwirkung des trockenen Chlorwasserstoffgases auf die Serpentine in den Luftbädern bemerkt man in demjenigen Theile des Kaliglasrohres, der zur Spitze ausgezogen ist, einen Anflug von Wasser.“ Dies Wasser kann nur aus den Serpentinen stammen oder bei der Reaction von HCl auf das Silicat entstanden sein.

Hiernach scheint es mir keinem Zweifel mehr unterworfen zu sein, dass das, was bei den Versuchen von Clarke und

[1] Experimentelle Prüfung der von Clarke und Schneider für den Serpentin aufgestellten Constitutionsformel. Breslau 1893. Dissertation.

Schneider die Zersetzung der Silicate bewirkt hat, nicht trockenes, sondern feuchtes Chlorwasserstoffgas gewesen ist. Ebenso wie bei der Zersetzung von Carbonaten durch Chlorwasserstoff erscheint auch hier die Wirkung unmittelbar abhängig von der Gegenwart des Wassers.

Es könnte hiergegen der Einwand erhoben werden, die Menge Wasser, die bei der Versuchstemperatur entweicht, stehe in gar keinem Verhältniss zu der Menge der sich bildenden Chloride. Darauf wäre zu entgegnen, dass das Wasser bei der hohen Temperatur sich nicht mit den Chloriden zu wasserhaltigen Verbindungen vereinigen kann, die entstehenden Chloride sind wasserfrei und eine geringe Menge von Wasserdampf kann zur Bildung einer grösseren Menge von Chloriden führen; ausserdem bildet sich bei der Zersetzung der Silicate und Bildung der Chloride immer auch H_2O. Das Wasser spielt hier die Rolle der „agents minéralisateurs“, allerdings nicht als Mineralbildner, sondern als Mineralzerstörer; es befördert die Bildung von Verbindungen (der Chloride), ohne selbst Bestandtheil dieser zu werden. Ebenso wie bei den Frémy'schen Versuchen, die zur Darstellung der schönen Rubinkrystalle geführt haben, Rubin sich nur dann bildet, wenn wasserdampfhaltige Luft dem Gemisch zutreten kann (die Nachbildung gelang z. B. nicht in Platintiegeln, dagegen sehr wohl in porösen Tiegeln), so entstehen auch hier nur dann Chloride, wenn Wasserdampf zugegen ist, und ebenso, wie eine geringe Menge von Siliciumfluorid hinreicht, um eine im Verhältniss dazu sehr grosse Menge von Zirkon (aus Kieselerde und Zirkonerde) entstehen zu lassen, genügt hier eine geringe Menge von Wasserdampf, um eine im Verhältniss dazu grosse Menge Chlorid entstehen zu lassen. Der Wasserdampf, der als hygroskopisches Wasser in den Mineralien enthalten ist, leitet mit Chlorwasserstoffgas die Zersetzung ein; das bei der Zersetzung aus dem Silicat und dem Chlorwasserstoff sich bildende Wasser ermöglicht Fortdauer der Zersetzung.

Wer dies zugiebt, könnte aber sagen, man müsste dann auch erwarten, dass die ganze Menge des Silicates zersetzt wird, während doch aus den Versuchen hervorzugehen scheint, dass nach längerer Zeit ein Stillstand in der Zersetzung ein-

tritt. Auch dies ist leicht zu erklären; die angewandte Temperatur war nicht so hoch, dass eine Sublimation möglich gewesen wäre[1]; die Chloride schlagen sich hauptsächlich da nieder, wo sie entstehen, d. h. auf der Substanz. Hierdurch wird diese aber von einer Chloridrinde überzogen, die das Silicat je nach ihrer Dichte mehr oder weniger gegen weitere Zersetzung schützt; es kommt noch hinzu, dass, wenn der Process einige Zeit im Gang war, die äusseren Theile eines jeden Körnchens vorwiegend aus Kieselsäure bestehen, die zurückbleibt, wenn die basischen Bestandtheile in Chloride übergeführt werden. Je nach der Feinheit des Pulvers und der Oberfläche, die es dem Gas bietet, wird die Zersetzung eines und desselben Silicates verschieden weit vorschreiten können. Die grossen Schwankungen in den Resultaten, z. B. bei den Versuchen mit Serpentin, finden hierin ihre Erklärung.

Wenn man somit zu der Überzeugung kommt, dass nicht trockenes, sondern feuchtes Chlorwasserstoffgas die Zersetzung der Silicate bewirkte, so bleibt noch die Frage zu beantworten übrig, wie nun von diesem Standpunkt aus die Resultate zu beurtheilen seien, speciell die, ob es noch gerechtfertigt sei, die Annahmen, welche Clarke und Schneider auf Grund ihrer Experimentaluntersuchungen über die Constitution der untersuchten Silicate gemacht haben, aufrecht zu erhalten. Die Antwort ist die: jene Annahmen sind hinfällig, die Versuche sind nicht geeignet, uns über die Constitution jener Silicate aufzuklären.

Die Verfasser glauben endgiltig gezeigt zu haben, „dass trockenes Chlorwasserstoffgas und wässerige Salzsäure einen grossen Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber den Magnesiasilicaten zeigen“. Dies ist unzweifelhaft richtig, trockenes Chlorwasserstoffgas ist auffallend indifferent (s. oben p. 208), während wässerige Salzsäure kräftig zersetzend wirkt. Unrichtig aber oder mindestens anfechtbar ist die Ansicht, dass trockenes Chlorwasserstoffgas die beobachteten Zersetzungen bewirkt habe und nicht bewiesen ist die Annahme, dass in dieser Gruppe von Silicaten Chlorwasserstoffgas nur denjenigen

[1] Nur Spuren von Eisenchlorid hatten sich bei einem Versuch verflüchtigt und an den Wänden der Glasröhre abgesetzt.

Theil des Magnesiums angreift, welcher in der einwerthigen Gruppe —Mg—OH vorhanden ist; die in weiten Grenzen schwankenden Zersetzungsgrade des Serpentin sprechen dagegen. Das eine aber ist die Voraussetzung, das andere die Grundlage der ganzen Hypothese und mit ihnen fällt die Hypothese selbst. Durch die Experimentaluntersuchungen von Clarke und Schneider sind wir daher der Frage nach der Constitution der Silicate nicht näher gekommen.

Wenn ich somit die theoretischen Ableitungen der Herren Clarke und Schneider im Allgemeinen als verfehlt bezeichnen muss, so bin ich weit entfernt, über ihre Untersuchungen überhaupt absprechend zu urtheilen. Diese enthalten im Gegentheil so mancherlei Beiträge für unsere Kenntniss der chemischen Natur der Silicate, dass sie immer ihren hohen Werth behalten. Hierunter scheinen mir von besonderem Interesse die Mittheilungen über die durch lang dauerndes Erhitzen oder Schmelzen eintretenden Spaltungen der complicirter zusammengesetzten Magnesiasilicate. Wenn eine complicirt zusammengesetzte Verbindung durch Temperaturerhöhung in einfachere Verbindungen zerlegt werden kann, so liegt die Annahme nahe, dass die Neigung zu solchen Spaltungen in der Constitution der Verbindung zum Ausdruck kommen kann. Nothwendig ist dies allerdings nicht, aber unmöglich ist es auch nicht. Am bekanntesten ist die Erscheinung von wasserhaltigen Verbindungen, weil das als Spaltungsproduct auftretende Wasser leicht erkannt werden kann; je nachdem das Wasser leichter oder schwerer entweicht, denkt man es sich in der einen oder anderen Weise als Krystallwasser oder Constitutionswasser in der Substanz enthalten. Auf Grund solcher zu beobachtenden Spaltungen kann man natürlich keine Constitutionsformel aufstellen. Wenn man aber auf anderem Wege eine Formel gebildet hat, die nur ein Bild von der Zusammensetzung einer Verbindung giebt, uns vielleicht auch die Verwitterung eines Minerals oder die Entstehung jener Verbindung selbst durch Verwitterung aus einem anderen Mineral erläutert, und man findet, dass in dieser Formel ein Verhalten zum Ausdruck kommt, das man vorher nicht gekannt oder beachtet hat, so gewinnt sie hierdurch noch an Bedeutung; man sieht, die Formel ist nach mancher Richtung

hin brauchbar, und so lange es keine bessere giebt, kann man sich ihrer bedienen, nur soll man ihr nicht den anspruchsvollen Namen einer Structur- oder Constitutionsformel beilegen.

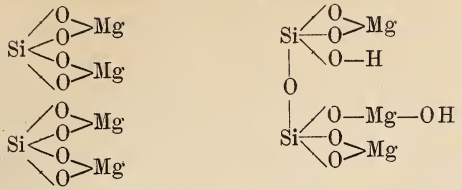
Vor einiger Zeit habe ich nun den Versuch gemacht, die Zusammensetzung einiger Silicate durch anschauliche Formeln auszudrücken und habe mich hierbei von der Verwitterung der untersuchten Mineralien führen lassen[1]. Ich habe damals, jetzt vor drei Jahren, noch für einige andere Silicate solche Formeln abgeleitet, aber nicht mitgetheilt, weil ich nur die Entstehung der aus dem Feldspath des Diabases neu gebildeten Mineralien veranschaulichen wollte. Als ich nun jetzt bei dem Studium der Clarke-Schneider'schen Abhandlungen wieder einen Blick auf jene Formeln warf, fand ich, dass sie ganz geeignet sind, die Spaltungen, die beim Erhitzen der Mineralien eintreten, begreiflich zu machen, so dass ich selbst davon überrascht war. Wenn ich daher diese Formeln[2] hier mittheile, so thue ich es nicht etwa, um für die als unhaltbar erscheinenden Constitutionsformeln von Clarke und Schneider andere vorzuschlagen, sondern nur, um zu zeigen, dass durch anschauliche Formeln, die man aus denen von einfachen oder besser bekannten Verbindungen ableiten kann, manche Eigenschaften ausgedrückt werden können, die in der rein empirischen Formel nicht zum Ausdruck kommen. Zugleich haben mir diese Formeln Veranlassung gegeben, in eine Discussion über die Zusammensetzung der Chlorite und Glimmer einzutreten. Die bisher gemachten Annahmen scheinen mir nicht mehr ganz in Einklang zu stehen mit den Erfahrungen, die wir seitdem gewonnen haben.

Serpentin entsteht am häufigsten durch Verwitterung von Olivin und es sind mindestens zwei Molecüle Olivin nöthig, damit ein Molecül Serpentin entstehen kann; bei der Verwitterung wird ein Theil der basischen Bestandtheile ausgeschieden und findet sich als Erz (Magneteisen) oder als Carbonat (Magnesit); Wasser wird aufgenommen und sättigt die freien Valenzen. Im einfachsten Fall bekäme man die folgende Formel:

[1] Dies. Jahrb. 1892. II. 17.

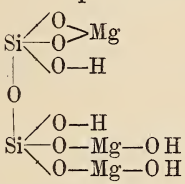
[2] Es sind die für Serpentin, die beiden für Chlorit (p. 220), die für Muscovit und für Biotit. Die anderen habe ich später erst davon abgeleitet.

Olivin.



Diese Formel $H_2 Mg_3 Si_2 O_8$ oder $Si_2 O_7 Mg_2 (Mg\,O\,H)\,H$ ist aber noch nicht die des Serpentin; vielleicht drückt sie die Zusammensetzung eines bisweilen zu beobachtenden Zwischenstadiums[1] aus. Magnesia hat eine grosse Neigung zur Bildung wasserhaltiger Verbindungen; während z. B. Calciumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur leicht als neutrales Salz zu erhalten ist, scheidet sich Magnesiumcarbonat mit Vorliebe als basisches Salz ab. So geht auch bei der Verwitterung des Olivin die Hydratisirung weiter und wir bekommen als nächstes Product:

Serpentin.



Diese Formel entspricht der des Serpentin, dessen empirische Formel $H_4 Mg_3 Si_2 O_9$ ist; sie kann auch geschrieben werden $Si_2 O_7 Mg\,(Mg\,.\,O\,H)_2 H_2$. Bei einem Blick auf die anschauliche Formel ist es ohne weiteres verständlich, dass das Wasser bei verschiedener Temperatur entweicht; ein Molecül entweicht bei Rothgluth, das andere erst bei stärkerem Glühen.

In der Abhandlung von Clarke und Schneider wird nun eine ältere Beobachtung von Daubrée[2] citirt, wonach Serpentin beim Erhitzen bis zum Schmelzen in Enstatit und Olivin zerfällt; die Verfasser haben die Versuche wiederholt und bestätigt gefunden. Die Serpentine A, C und D (s. oben) wurden je eine Stunde über dem Gebläse erhitzt und dann mit starker Salzsäure behandelt. Auf diese Weise sollte Olivin zersetzt werden, während Enstatit nicht angegriffen

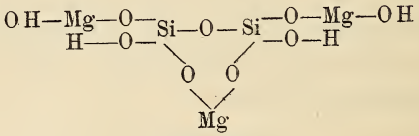
[1] Vergl. Zeitschr. d. Deutschen geol. Gesellsch. 1888. p. 471.

[2] Comptes rendus **62**. 661. 1866.

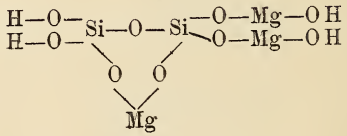
wurde. Am vollständigsten war die Spaltung bei D, indem der unlösliche Rückstand 39,96 % betrug; dieser Rückstand enthielt 36,31 % MgO, 54,88 % SiO_2 und 9,26 % R_2O_3, während Enstatit 40 % MgO verlangt. Als ich in Rücksicht auf diese Spaltung die oben mitgetheilte Formel betrachtete, schien sie mir fast selbstverständlich zu sein, wenigstens bedarf es keiner weiten Auseinandersetzung, um es begreiflich zu machen, dass Serpentin sich beim Erhitzen unter Austritt von H_2O in Enstatit ($MgSiO_3$) und Olivin (Mg_2SiO_4) spaltet.

Tschermak stellt in seiner Abhandlung über die Chlorite zwei Formeln für Serpentin auf, von denen die eine (I) symmetrisch, die andere (II) unsymmetrisch ist.

I.

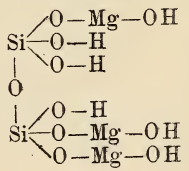


II.



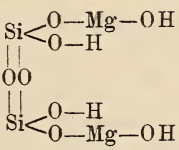
Tschermak giebt der symmetrischen Formel den Vorzug, indem er meint, die Ableitung des Serpentin von zwei Molecülen Olivin würde auf die symmetrische Structur führen. Sollten wir zwischen beiden wählen, so würden wir der unsymmetrischen den Vorzug geben, denn nur diese macht uns die beim Erhitzen eintretende Spaltung in Enstatit und Olivin begreiflich; sie unterscheidet sich von unserer Formel nur dadurch, dass Mg hier die beiden Si-Atome verbindet, dorten nur an ein Siliciumatom gebunden war.

Wenn Serpentin noch weiter hydratisirt wird, so könnte man vielleicht folgende Verbindung erwarten:



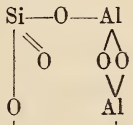
ein Mineral, dessen Zusammensetzung dieser Formel entspräche, ist aber nicht bekannt. Dagegen ist der Webskyit, dem die empirische Formel[1] $H_2 Mg Si O_4 . 2 H_2 O$ zukommt, ein Mineral, das aus Serpentin entsteht. Nehmen wir an, dass ein Molecül Webskyit aus einem Molecül Serpentin entstehe, so können wir seine Zusammensetzung vielleicht durch folgende Formel veranschaulichen:

Webskyit.



Das bei 100° entweichende Wasser würde man hier wie bei anderen „krystallwasserhaltigen" Verbindungen als zwischen den Silicatmolecülen gelagert[2] anzusehen haben. Das Endproduct der durch kohlensäurehaltiges Wasser herbeigeführten Hydratisirung und Verwitterung wäre wasserhaltige Kieselsäure, die als Opal sich abscheidet oder fein vertheilt den Serpentin (Siliciophit Schrauf's) durchdringt. Mit dem Opal hat der Webskyit schon die amorphe Beschaffenheit gemein, während Serpentin meist sehr feinkrystallinisch ist, Olivin aber immer in deutlichen Krystallen vorkommt. Mit zunehmendem Wassergehalt sinkt hier die Krystallisationsfähigkeit. Auf die Ähnlichkeit dieser Webskyitformel mit der Formel des Kaolin (dies. Jahrb. 1892. II. 23) sei nebenbei hingewiesen.

Chlorit. Für Prehnit habe ich früher die folgende anschauliche Formel abgeleitet:



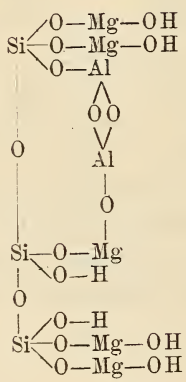
[1] Zeitschr. d. Deutschen geol. Gesellsch. 1888. p. 474.

[2] Sohncke, Zeitschr. f. Kryst. 14. 443. 1888.

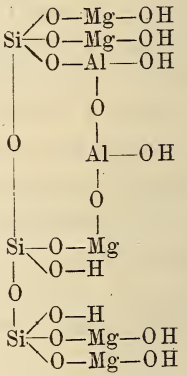
und ich habe damals hinzugefügt, dass diese aus der Verwitterung von Feldspath abgeleitete Formel es begreiflich erscheinen lasse, dass Prehnit beim Erstarren aus seinem Schmelzfluss in $CaSiO_3$ und Kalkfeldspath zerfällt. Da nun in den Plagioklasgesteinen häufig magnesiahaltige, durch die Verwitterungsproducte von Olivin und Pyroxen gespeiste Lösungen circuliren, fragte ich mich, warum entsteht nicht auch ein Magnesiaprehnit, oder ein wegen des Magnesiagehaltes vielleicht basischeres, aber sonst dem Prehnit analoges Silicat? Um mir eine Antwort auf diese Frage zu geben, dachte ich mir die Calciumatome durch Magnesiumatome ersetzt und berücksichtigte weiterhin, da ja einfacher Magnesiaprehnit nicht bekannt ist, die Neigung der Magnesia, basische Verbindungen zu bilden. Ich erhielt so die folgenden beiden Formeln:

Chlorit (Klinochlor).

I.



II.



Die empirische Formel für die zweite Verbindung wäre:

$$H_8Mg_5Al_2Si_3O_{18}$$

dies ist aber die einfachste Formel des Chlorit, speciell die von Pennin und Klinochlor (nach Groth), und auf meine Frage, warum bildet sich bei der Verwitterung von Plagioklas und Magnesiasilicaten kein Magnesiaprehnit, bekam ich als Antwort, weil sich Chlorit bildet.

Die so erhaltene anschauliche Formel verglich ich zuerst mit dem, was Groth in seiner tabellarischen Übersicht (3. Aufl. p. 119) über die Chloritformel sagt. Es heisst da: „Die

Formel zeigt einen zu geringen Kieselsäuregehalt, um das Mineral als ein basisches Salz der normalen Säure, in welcher H durch Al O ersetzt wäre, zu betrachten, es muss also hier, wie bei den Sprödglimmern, die Verbindung eines Silicates mit einem Aluminat angenommen werden. Andererseits könnte man die Zerlegung auch in folgender Weise vornehmen:

$$Si_3 O_{18} Al_2 Mg_5 H_8 = \begin{Bmatrix} Si_2 & O_9 & Mg_3 H_4 \\ Si & Al O_9 & Al Mg_2 H_4 \end{Bmatrix}$$

„Das erste Glied dieser Molecularverbindung hat die Zusammensetzung des Serpentin, so dass hierdurch die nahe Beziehung, in welcher Chlorit und Serpentin stehen, einen chemischen Ausdruck erhalten würde; das zweite Glied der Formel leitet sich vom ersten ab durch Eintritt eines säurebildenden Aluminiumatoms für Silicium, ganz ähnlich wie im Anorthit[1].“ Wie wir bei einem Blick auf unsere Formel sehen, kommt diese der Groth'schen Anschauung sehr nahe, nur stellt sich hier der Chlorit nicht als eine Molecülverbindung dar, sondern als eine Atomverbindung, in der aber jene beiden Molecüle wohl zu erkennen sind und in der das eine Magnesium- und Siliciumatom des Serpentin die Verbindung der beiden von Groth angenommenen Molecüle herstellt. Wir sehen weiter, dass wir von unserer Formel die von Groth für den Ripidolith (Prochlorit, Helminth) angenommene Formel:

$$Si_3 O_{20} Al_3 (Fe, Mg)_5 H_9$$

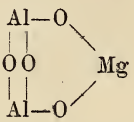
leicht ableiten können, wir brauchen uns nur eines der beiden durch Metallatome ersetzbaren Wasserstoffatome durch die einwerthige Gruppe $Al(OH)_2$ ersetzt zu denken.

Nach Clarke und Schneider wird Ripidolith durch neunstündiges Erhitzen vor dem Gebläse zerlegt; er spaltet sich in einen in Salzsäure unlöslichen Theil, der annähernd die Zusammensetzung des Spinells ($Mg Al_2 O_4$) hat, in einen in Salzsäure löslichen Theil und etwas freie Kieselsäure. Mit Hilfe unserer anschaulichen Formel können wir dies wohl verstehen. Nach Austritt des Wassers verbinden sich die beiden benachbarten Aluminiumatome so, wie es in der vorhergehenden Formel (I) angenommen war und durch andauerndes

[1] Über die von mir etwas modificirte anschauliche Anorthitformel siehe dies. Jahrb. 1892. II. 18.

Glühen wird die Verbindung der einen Al- und Mg-Atome mit Si gelöst, die Atomgruppe verbindet sich zu

Spinell.



Das in unserer Formel in der Mitte stehende Siliciumatom wird als Kieselsäure frei und der in Salzsäure lösliche Rest müsste die Zusammensetzung des Olivin haben, wenn die Zusammensetzung des Chlorit genau der Formel entspräche, anderenfalls müsste er noch Thonerde enthalten.

G. Tschermak hat vor mehreren Jahren[1] die Meinung ausgesprochen und später[2] ausführlich zu begründen versucht, dass die Chlorite eine isomorphe Reihe bilden, isomorphe Mischungen von zwei Silicaten seien, von denen das eine die Zusammensetzung des Serpentin, das andere die des Amesit, eines seltenen, chemisch noch nicht mit genügender Genauigkeit untersuchten Minerals hätte. Die Grundverbindungen wären nach ihm:

Serpentinsubstanz . . . . $Si_2 Mg_3 H_4 O_9$ und
Amesitsubstanz . . . . . $Si Al_2 Mg_2 H_4 O_9$

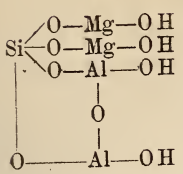
In beiden ergiebt sich als Summe der Metallatome, der Wasserstoff- und Sauerstoffatome 5, 4, 9. Es würde also auch hier wie in anderen als isomorph angenommenen Verbindungen trotz der Verschiedenheit der chemischen Constitution eine atomistische Gleichartigkeit herrschen. Wie wir sehen, ist die Amesitsubstanz identisch mit dem einen Molecül in der Groth'schen Penninformel und ist in unserer Chloritformel in der an das eine Siliciumatom gebundenen Atomgruppe enthalten, die Serpentinsubstanz bildet die andere Atomgruppe. Die Zusammensetzung der Amesitsubstanz würde in Anschluss an unsere Chloritformel durch folgende anschauliche Formel (I) ausgedrückt werden können, die identisch ist mit der von Tschermak construirten Structurformel (II):

[1] Lehrbuch der Mineralogie. 1. Aufl. p. 499. 1883.

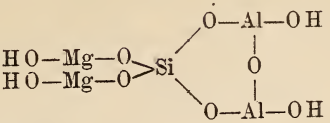
[2] Die Chloritgruppe. II. Theil. Sitzgsber. d. Wiener Akademie. Math.-naturw. Cl. Bd. 100. p. 51. 1891.

Amesit.

I.



II.



Amesitsubstanz (At, Zeichen für ein Molecül) und Serpentinsubstanz (Sp, Zeichen für ein Molecül) sollen also in isomorpher Mischung die Chlorite bilden. Unter den vielen möglichen Mischungsverhältnissen sind die einfachen Verhältnisse $Sp_3 At_2$ (positiver Pennin nach Ludwig), $Sp_2 At_3$ (Leuchtenbergit nach Sipöcz) und $Sp At_4$ (Korundophilit nach Obermayer) Tschermak besonders aufgefallen, weil die Übereinstimmung mit der Rechnung eine besonders grosse war; auch für die Chlorite, die nach dem Verhältniss Sp At (Klinochlor) zusammengesetzt sind, stimmt die berechnete mit der gefundenen Zusammensetzung sehr annähernd überein. Es kommen aber auch Zwischenstufen vor, welche die Mitte zwischen den vorigen einhalten, so dass die Chloritanalysen nach folgendem von G. Tschermak aufgestellten Schema, welches bestimmte Zwischenstufen angiebt, aneinander gereiht werden können.

Molecularverhältniss	einfachste Formel	
Sp_{10}	$Si_2 Mg_3 H_4 O_9$	Serpentin
$Sp_6 At_4 = Sp_3 At_2$ . .	$Si_8 Al_4 Mg_{13} H_{20} O_{45}$	Pennin
$Sp_5 At_5 = Sp At$ . .	$Si_3 Al_2 Mg_5 H_8 O_{18}$	Klinochlor
$Sp_4 At_6 = Sp_2 At_3$ . .	$Si_7 Al_6 Mg_{12} H_{20} O_{45}$	Prochlorit
$Sp_3 At_7$	$Si_{13} Al_{14} Mg_{23} H_{40} O_{90}$	
$Sp_2 At_8 = Sp At_4$ . .	$Si_6 Al_8 Mg_{11} H_{20} O_{45}$	Korundophilit
At_{10}	$Si Al_2 Mg_2 H_4 O_9$	Amesit

Wenn somit die verschiedene chemische Zusammensetzung der zu dieser Gruppe gehörenden Mineralien in der Annahme von isomorpher Mischung zweier Grundverbindungen eine Erklärung finden könnte, so sprechen doch einige erhebliche Gründe gegen diese Annahme.

Den einen Grund hat schon Tschermak berührt, es ist die auffallende Lücke in der Mischungsreihe zwischen Serpentin und Pennin. Mischungen, welche den Raum zwischen

reiner Serpentinsubstanz und 63 %iger Serpentinsubstanz ausfüllen würden, sind bisher in deutlichen Krystallen nicht gefunden worden. Lücken in der Mischungsreihe isomorpher Substanzen kommen nun allerdings vor, aber die Sache verhält sich doch anders wie hier bei Serpentin-Amesit und die Beispiele, die Tschermak anführt, sind nicht ganz zutreffend; das auffallende ist nicht, dass eine Lücke in der Mischungsreihe besteht, sondern, dass diese Lücke zwischen dem einen reinen Glied und einer isomorphen Mischung auftritt. Wenn nämlich zwei echt isomorphe Körper zusammenkrystallisiren, so können sie sich entweder in jedem Verhältniss mischen (wie $MgSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 7H_2O$), oder sie mischen sich nur in beschränktem Maasse und in der Mischungsreihe besteht eine grössere oder kleinere Lücke. Beispiele hierfür sind KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$ oder $BaCl_2 . 2H_2O$ und $SrCl_2 . 2H_2O$, die beide von Tschermak genannt werden. Der wesentliche Unterschied gegen die Serpentin-Amesitmischungen liegt darin, dass bei ihnen von jedem Endglied aus die Mischung beginnt und nach der Mitte zu aufhört, so dass von den beiden Phosphaten z. B. immer eins in den Mischkrystallen überwiegt; graphisch wird ihre Mischbarkeit durch zwei Stücke einer geraden Linie dargestellt, von der das eine Stück an der einen, das andere an der anderen reinen Verbindung beginnt[1]. Unter den echt isomorphen Mischungen ist aber kein Fall bekannt, dass bei beschränkter Mischbarkeit die Lücken in der Mischungsreihe zwischen dem einen reinen Glied und einem Glied der Mischung läge. Die Serpentin-Amesitgruppe würde hier eine Ausnahmestellung einnehmen.

Diese Behauptung wird scheinbar durch das andere Beispiel, das Tschermak nennt, widerlegt, durch die bei $NaClO_3$ und $NaNO_3$ zu beobachtende Mischbarkeit. Wie nämlich Mallard[2] gefunden hat, können aus einer gemeinschaftlichen Lösung der beiden Salze zwei Arten von Mischkrystallen sich bilden, von denen die einen bei vorwiegendem Gehalt an $NaNO_3$ bis zu 22,5 % $NaClO_3$ enthalten, die anderen aber aus fast reinem $NaClO_3$ bestehen und nur Spuren von $NaNO_3$

[1] Vergl. Retgers, Zeitschr. f. physikal. Chemie. III. p. 555. 1889.
[2] Bull. soc. min. 7. 352.

enthalten. Dieser Fall scheint auf die Serpentin-Amesit-mischungen zu passen, aber — die Krystalle der einen Art sind Rhomboëder, die der anderen Würfel, es liegt bei $NaNO_3$ und $NaClO_3$ Isodimorphie vor und der Umstand, dass $NaClO_3$ in den rhomboëdrischen Krystallen von $NaNO_3$ in erheblicher Menge, $NaNO_3$ in die regulären von $NaClO_3$ aber nur spurenweise aufgenommen wird, erklärt sich daraus, dass $NaClO_3$ dimorph ist und schon für sich allein in der rhomboëdrischen, allerdings labilen Modification erhalten werden kann, dass von $NaNO_3$ aber eine reguläre Modification für sich nicht existirt (sie ist wenigstens bis jetzt nicht beobachtet) oder jedenfalls sehr unbeständig ist. Dasselbe gilt für das letzte Beispiel, das Tschermak erwähnt, den Epidot. In ihm soll eine isomorphe Mischung der zwei Verbindungen $HCa_2Fe_3Si_3O_{13}$ und $HCa_2Al_3Si_3O_{13}$ vorliegen und in der Mischungsreihe bestünde nach Ludwig[1] die Lücke von 100 %iger Mischung des ersteren Silicates an bis zu der Mischung von 40 % desselben mit 60 % des zweiten. Das erste Silicat ist für sich nicht beobachtet, die Mischungen bilden den monoklinen Epidot, das zweite Silicat aber den rhombischen Zoisit; die Gruppe ist isodimorph.

Also nur, wenn man annehmen wollte, dass die Serpentin- und Amesitsubstanz im Verhältnisse der Isodimorphie ständen, würde man Analoga für ihre beschränkte Mischbarkeit in gut untersuchten Gruppen haben. Dann wäre die in den Chloriten enthaltene Serpentinsubstanz die zweite, für sich unbekannte Modification dieser Verbindung, die isomorph sein müsste mit der ihrer Form nach noch unbekannten Amesitsubstanz. Gegen diese aus unserer Überlegung zunächst sich ergebende Annahme spricht aber ein anderer Grund.

Wenn zwei isomorphe Substanzen Mischkrystalle bilden, so sind diese im allgemeinen um so klarer und grösser, je mehr die eine von beiden Substanzen vorwiegt, um so trüber, kleiner und unvollkommener, je mehr von beiden Substanzen zugleich in die Mischung eintritt. Von den vorhin genannten Phosphaten KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$ krystallisirt jedes

[1] Mineralog. Mittheilungen herausgegeben von G. Tschermak. 1872. p. 187.

für sich in grossen wasserhellen quadratischen Prismen. Wenn man nun zehn Lösungen bereitet, in denen die Salze im resp. Verhältniss $9K.1NH_4$, $8K.2NH_4$ etc. auftreten, so entstehen nur in den vier äussersten Mischungen gute Mischkrystalle, während sich in den mittleren Mischungen nur warzenförmige trübe Aggregate bilden[1]. Ähnliche Beispiele sind in grosser Zahl bekannt und auch unter den Mineralien anzutreffen; es sei nur an die Gruppe der rhomboëdrischen Carbonate erinnert. Eisenspath und Magnesit bilden ebenflächige, oft klare Krystalle, ihre Mischungen aber sind meist linsenförmig gerundet. Hiernach sollte man auch von den Serpentin-Amesitmischungen erwarten, dass die besten Krystalle am Anfang der Reihe auftreten und was findet man? Gerade die in der Mitte stehenden Mischungen, repräsentirt durch Pennin, Klinochlor und Leuchtenbergit, bilden die grössten und vollkommensten Krystalle.

So würden die Glieder der Chloritgruppe, mag man sie als isomorphe Mischungen von Serpentin- und Amesitsubstanz, oder als isomorphe Mischungen einer zweiten unbekannten Modification von Serpentinsubstanz mit Amesitsubstanz auffassen, immer in ihrer Krystallisation ein Verhalten zeigen, das in dem von anderen gut bekannten isomorphen und isodimorphen Mischungen kein Analogon hat. Es lässt sich daher der Zweifel nicht unterdrücken, ob mit der Annahme, die Mineralien der Chloritgruppe seien isomorphe Mischungen von Serpentin- und Amesitsubstanz, das Richtige getroffen wurde.

Aber wie soll man denn anders ihre bei ähnlicher Form so wechselnde Zusammensetzung erklären? Eine Antwort hierauf glaube ich mit Hilfe der oben mitgetheilten anschaulichen Chloritformel gefunden zu haben.

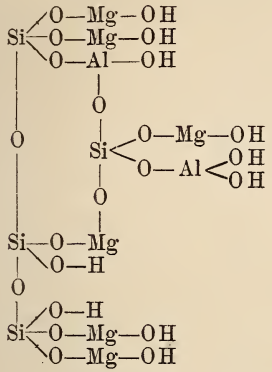
In unserer Chloritformel nimmt das eine Aluminiumatom eine ganz analoge Stellung ein wie in der Anorthitformel, in der es, im Vergleich zur Albitformel, an Stelle eines Siliciumatoms steht (vergl. dies. Jahrb. 1892. II. 18). Nehmen wir nun an, auch hier trete statt des Aluminiumatoms ein Silicium-

[1] Retgers, Zeitschr. f. physikal. Chemie. III. p. 554; auch dies. Jahrb. 1891. I. 134.

atom ein und es werde dessen eine freie Valenz durch Mg O H, die andere durch $Al(OH)_2$ gesättigt, so bekommen wir folgende anschauliche Formel:

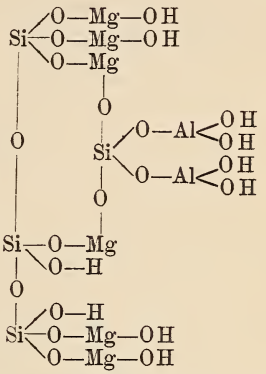
Pennin.

I.



oder

II.

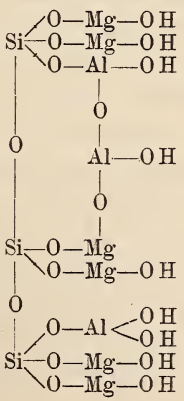


Diese Formel $= H_{10} Mg_6 Al_2 Si_4 O_{22}$ entspricht aber bis auf ein halbes Molecül Magnesia genau der Penninformel in der Mischung $Sp_3 At_2$.

Unsere oben (p. 220, II) mitgetheilte Formel $= H_8 Mg_5 Al_2 Si_3 O_{18}$ entspricht genau der Klinochlorformel in der Mischung Sp At.

Nehmen wir an, in dieser Formel (p. 220, II) sei das eine durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom durch $Al(OH)_2$, das andere durch Mg (O H) ersetzt, so bekommen wir folgende neue anschauliche Formel:

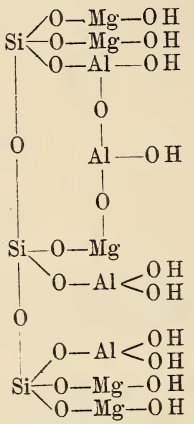
Leuchtenbergit.



Diese Formel = $H_9 Mg_6 Al_3 Si_3 O_{21}$ entspricht annähernd der des Leuchtenbergit in der Mischung $Sp_2 At_3$; sie enthält ein halbes Molecül Kieselsäure ($Si O_2$) und ein halbes Molecül Wasser weniger als jene.

Nehmen wir schliesslich an, die beiden Wasserstoffatome seien durch die Gruppe $Al(OH)_2$ ersetzt, so bekommen wir als anschauliche Formel:

Korundophilit.



Diese Formel = $H_{10} Mg_5 Al_4 Si_3 O_{22}$ entspricht bis auf ein halbes Molecül Magnesia der Formel des Korundophilit in der Mischung $Sp At_4$.

Wir sehen hieraus, dass die am besten krystallisirten Glieder der Chloritgruppe ungezwungen als Atomverbindungen aufgefasst werden können und dass es nicht nöthig ist, sie als isomorphe Mischungen von Serpentin- und Amesitsubstanz zu betrachten. Auch das Verhältniss, in dem diese Verbindungen zu einander stehen, wird man kaum mehr als Isomorphie bezeichnen können, dazu ist ihre Zusammensetzung zu sehr verschieden. Dagegen kann man dies Verhältniss sehr wohl als Morphotropie auffassen; bei grosser Ähnlichkeit in der äusseren Form und den physikalischen Eigenschaften besitzen sie einen gemeinsamen Molecularkern und unterscheiden sich von einander dadurch, dass bald diese, bald jene Atomgruppe in den Kern eintritt.

Die ganze Chloritgruppe wird nach unserer Auffassung aus mehreren im Verhältniss der

Morphotropie stehenden Familien gebildet. Die einzelnen Familien, als deren Repräsentanten wir Klinochlor, Pennin, Leuchtenbergit und Korundophilit betrachten können, bestehen aus mehreren im Verhältniss der Isomorphie stehenden Gliedern, die immer in isomorpher Mischung die Mineralien bilden; ein Theil der Magnesia wird so durch Eisenoxydul, Thonerde durch Eisenoxyd oder Chromoxyd etc. vertreten. Auch Glieder aus verschiedenen Familien können mit einander verwachsen oder Mischungen bilden.

Der nur in unvollkommenen, nicht messbaren Krystallen bekannte Prochlorit z. B., dessen Zusammensetzung schematisch durch die Formel $H_{40} Mg_{23} Al_{14} Si_{13} O_{90}$ ausgedrückt werden kann und nach Tschermak die Mischung $Sp_3 At_7$ darstellen würde, könnte als Verwachsung oder Mischung von je einem Molecül Klinochlor ($Sp_2 At_3$) und Korundophilit ($Sp At_4$) aufgefasst werden.

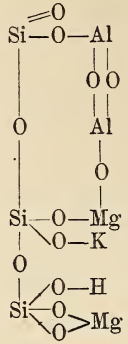
Die bei der grossen Ähnlichkeit in der Form und den physikalischen Eigenschaften so wechselnde und vielfach so verschiedene chemische Zusammensetzung der Mineralien der Chloritgruppe lässt sich demnach befriedigend erklären, wenn man annimmt, dass die Gruppe aus einzelnen im Verhältniss der Morphotropie stehenden Familien, und jede Familie aus einander isomorphen Gliedern besteht.

Glimmer. Chlorit und Biotit sind unleugbar zwei durch ihre Beschaffenheit und Paragenesis verwandte Mineralien, beide entstehen manchmal gleichzeitig bei der Verwitterung von Feldspath und magnesiahaltigen Mineralien, und Biotit geht bei Verwitterung häufig in Chlorit über. Die einfachste Formel für Biotit ist (nach der tabellarischen Übersicht von P. Groth, p. 114):

$$(K, H)_2 (Mg, Fe)_2 (Al, Fe)_2 (Si O_4)_3$$

Nehmen wir auch hier wieder an, als zweiwerthiges Metall sei nur Magnesium, als dreiwerthiges nur Aluminium vorhanden, so können wir, wenn wir aus unserer Chloritformel Mg O und Wasser austreten lassen und ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom durch Kalium ersetzt denken,

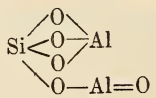
direct zu einer anschaulichen Formel gelangen, die derselben Zusammensetzung entspricht, wie die empirische Formel:



Da aber die Entstehung von Biotit aus anderen Mineralien im Ganzen seltener zu verfolgen ist als die von Muscovit, so wollen wir versuchen, zuerst für Muscovit eine anschauliche Formel abzuleiten. Muscovit entsteht häufig bei der Verwitterung von Andalusit und Orthoklas. Wir wollen von dem Mineral, das die einfachere Zusammensetzung hat, ausgehen.

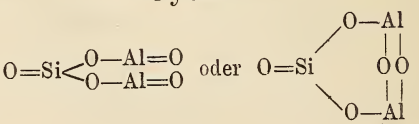
Andalusit, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $Al_2 Si O_5$ ausgedrückt wird, unterscheidet sich von dem mit ihm gleich zusammengesetzten Cyanit durch die leichtere Verwitterbarkeit. Groth betrachtet daher den Andalusit als ein Orthosilicat, den Cyanit als ein Metasilicat, weil die Beobachtung in der Natur lehrt, dass die Orthosilicate im allgemeinen leichter verwittern als die Metasilicate. Er giebt daher dem Andalusit die folgende Structurformel:

Andalusit.



Die Zusammensetzung des Cyanit kann durch zwei Structurformeln ausgedrückt werden:

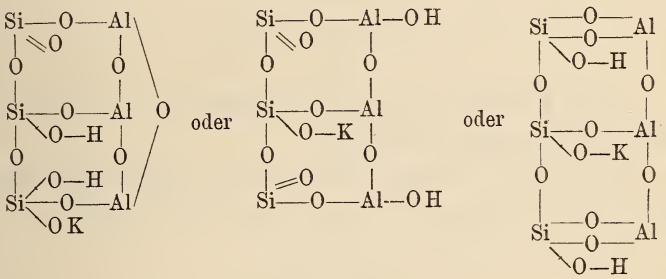
Cyanit.



Wenn Andalusit verwittert, bildet sich Muscovit $H_2 K Al_3 Si_3 O_{12}$ und daneben häufig Cyanit, der zwischen den feinen Glimmerblättchen sich findet. Dies deutet darauf hin, dass die Gruppe ≡Si—O—Al= besonders widerstandsfähig ist; es ist dies dieselbe Gruppe, die auch in Albit und Anorthit und in den aus ihnen ableitbaren Verwitterungsproducten (Analcim, Natrolith, Prehnit, Kaolin, Chlorit) enthalten ist. Soll nun Muscovit aus Andalusit entstehen, so sind für ein Molecül Muscovit mindestens drei Molecüle Andalusit nöthig; unsere Annahme führt uns dann zu folgenden anschaulichen Formeln:

Muscovit.

I. II. III.

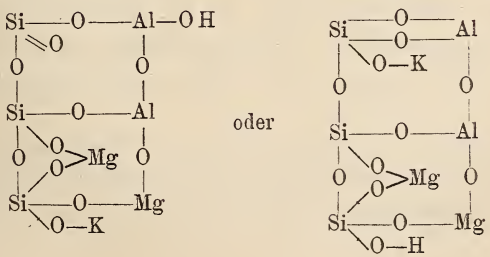


Denken wir uns Kalium durch Natrium ersetzt, so bekommen wir die Formel des Paragonit.

In diesen Muscovitformeln ist jedes Aluminiumatom durch O mit Si verbunden. Lassen wir dasselbe auch für den mit ihm nahe verwandten Biotit gelten, so bekommen wir für diesen folgende beiden anschaulichen Formeln:

Biotit.

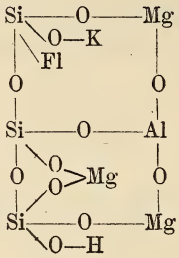
I. II.



Beide Formeln entsprechen der Biotitformel $KHMg_2Al_2Si_3O_{12}$.

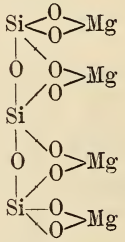
So gut, wie an Stelle des einen Aluminiumatoms im Muscovit hier ein Magnesiumatom getreten ist, könnte auch an Stelle des anderen Aluminiumatoms Magnesium treten. Wir bekommen dann die anschauliche Formel:

Phlogopit.



Diese Formel $= KHMg_3AlSi_3FlO_{11}$ ist aber die einfachste Formel für Phlogopit.

Würde auch noch das dritte Aluminiumatom durch Magnesium ersetzt werden, so bekämen wir die Formel:

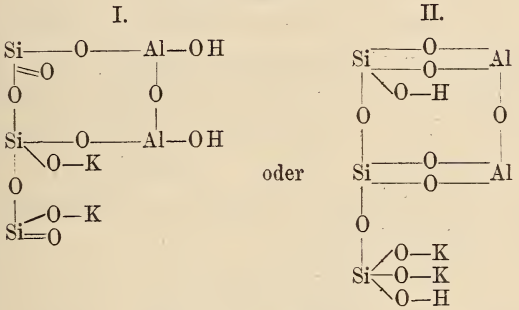


Ein Mineral von dieser Zusammensetzung ($Mg_4Si_3O_{10}$) ist nicht bekannt; es ist aber immerhin möglich, dass diese Verbindung in den Glimmern enthalten ist; es wäre das letzte, unbekannte Glied der Reihe, in der Muscovit das erste ist. Solche Mischungsreihen, die unvollständig sind, weil das eine Endglied nicht bekannt ist, sind unter den Mineralien ja häufig.

Wir kämen hiermit zu der von G. Tschermak dargelegten Ansicht über die Zusammensetzung der Glimmer, jedoch wollen wir der Vollständigkeit halber noch die anderen Haupttypen nennen.

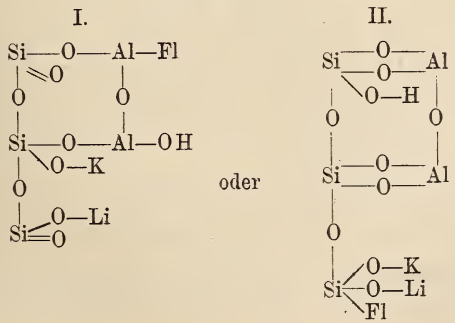
Den Breithaupt'schen Namen Phengit legt Tschermak magnesiafreien Kaliglimmern bei, in denen das Atomverhältniss Si : Al nicht wie bei Muscovit 3 : 3, sondern etwa 3 : 2 ist und die sich hierdurch dem Lepidolith nähern. Das Verhältniss von K : H ist nicht constant und schwankt ungefähr zwischen $K : H_5$ und $K_2 H_4$, wenn die allgemeine Zusammensetzung durch die Formel $Si_6 Al_4 (K H)_6 O_{21}$ ausgedrückt wird. Geben wir einem Phengit die Formel $H_2 K_2 Al_2 Si_3 O_{12}$, so können wir diese auf verschiedene Weise anschaulich darstellen, je nachdem wir die Verbindung als Orthosilicat (I) oder Metasilicat (II) auffassen:

Phengit.



Der Lepidolith, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $H K Li Al_2 Si_3 O_{10} Fl$ ausgedrückt wird, unterscheidet sich vom Phengit dadurch, dass ein Theil von K durch Li, OH durch Fl ersetzt ist; je nachdem man ihn als Ortho- oder als Metasilicat betrachtet, kann man ihm die eine oder andere anschauliche Formel geben:

Lepidolith.



Wird auch noch die letzte OH-Gruppe durch Fluor ersetzt, so bekommen wir die empirische Formel $KLiAl_2Si_3O_9Fl_2$, die schematisch die einfachste Zusammensetzung des Zinnwaldit (*L'* Tschermak) wiedergiebt. Eine Entscheidung, ob diese Glimmer Orthosilicate oder Metasilicate seien, lässt sich nach ihrem chemischen Verhalten nicht geben. Will man alle Glimmer auf dieselbe Säure beziehen, worauf ihre nahe Verwandtschaft wohl hinweist, so wird man sie als Orthosilicate betrachten.

G. Tschermak[1] erklärt die verschiedene Zusammensetzung der Glimmer ungefähr folgendermaassen:

Wenn man die Substitution von Wasserstoff durch Kalium und Lithium nicht von vornherein im einzelnen angiebt, sondern bloss die Wasserstoffverbindungen anführt, von denen die verschiedenen Alkaliglimmer deriviren und wenn man ebenso bezüglich des Fluor nur die Grundverbindung anführt, von welcher sich die fluorhaltigen Glimmer ableiten, so erscheinen sämmtliche Glimmer, abgesehen von dem auch physikalisch verschiedenen Margarit, aus folgenden drei Verbindungen zusammengesetzt:

$$Si_6Al_6H_6O_{24} = K$$
$$Si_6Al_4H_6O_{21} = L^0$$
$$Si_6Mg_{12}O_{24} = M$$

Die erste Verbindung bildet für sich den Muscovit (Normal-Muscovit oder Damourit), die zweite den Phengit; unsere Phengitformel unterscheidet sich von dieser dadurch, dass sie eine OH-Gruppe mehr enthält. Dies scheint an sich von keiner besonderen Bedeutung, da Tschermak selbst anführt, dass seine Formel unsicher sei, weil in Folge der Analysenfehler das wahre Verhältniss von Si und H verhüllt werde. Unsere Formel hat dagegen den Vortheil, dass die des Lepidolith direct von ihr abgeleitet werden kann. Die dritte Verbindung ist nicht bekannt; die empirische Formel wäre die des Olivin und man könnte die Verbindung als eine dem Olivin polymere ansehen.

Die erste und zweite Verbindung sollen die Reihe der Glimmer vom Muscovit bis zum Lepidolith, die erste und dritte

[1] Die Glimmergruppe. II. Theil. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. LXXVIII. Wien 1878. Zeitschr. f Krystallogr. III. 122.

sollen den Biotit und die zweite und dritte den Phlogopit bilden. Viele Phlogopite sollen aber auch alle drei Verbindungen enthalten.

Unter Berücksichtigung des Kalium- und Fluorgehaltes giebt dann TSCHERMAK folgende Übersicht über die Glimmer[1]:

Muscovit:

$K = Si_6 Al_6 K_2 H_4 O_{24}$ . . . . . Damourit
$L^0 = Si_6 Al_4 K_2 H_4 O_{21}$ . . . . . Phengit

Lepidolith:

$L = Si_6 Al_4 K_2 Li_2 H_2 Fl_2 O_{20}$ . . . . . Lepidolith
$L' = Si_6 Al_4 K_2 Li_2 Fl_4 O_{20}$ . . . . . Zinnwaldit

Phlogopit:

$L\,M = Si_6 Al_4 K_2 H_2 Fl_2 O_{20} + Si_6 Mg_{12} O_{24}$
$L'M = Si_6 Al_4 K_4 Fl_4 O_{48} + Si_6 Mg_{12} O_{24}$

Biotit:

$K''M = Si_6 Al_6 K_4 H_2 O_{24} + Si_6 Mg_{12} O_{24}$ . . . . Anomit
$K'M = Si_6 Al_6 K_3 H_3 O_{24} + Si_6 Mg_{12} O_{24}$ . . . . Meroxen
$KM = Si_6 Al_6 K_2 H_4 O_{24} + Si_6 Mg_{12} O_{24}$ . . . . Lepidomelan

Margarit:

$Si_4 Al_8 Ca_2 H_4 O_{24}$

Zu diesen Formeln bemerkt noch TSCHERMAK, „dass in dem Falle, als zwei Glieder durch ein Pluszeichen verbunden erscheinen, eigentliche Molekelverbindungen zu verstehen sind, indem die beiden Verbindungen in wechselnden Verhältnissen zu einer Molekelverbindung sich vereinigen. So existirt nicht bloss ein Meroxen mit dem Verhältniss $K'M$, sondern auch einer, der das Verhältniss $K'_2 M$ zeigt u. s. w.“

Über die Beziehungen der Verbindungen zu einander sagt TSCHERMAK Folgendes:

„Die Verbindungen, welche in den Glimmern gefunden werden, sind im Allgemeinen mit einander isomorph, doch ist im Einzelnen Folgendes zu bemerken:

„Zwischen Muscovit und Phengit bestehen Übergänge, woraus eine vollkommene Isomorphie der Verbindungen K und L^0 hervorgeht. Zwischen dem Phengit und Lepidolith ist der Übergang nicht so sicher nachgewiesen, aber nach den vorhandenen Analysen, welche zuweilen in Phengiten

[1] Die, welche von derselben Grundverbindung abgeleitet werden und sich nur durch ihren Gehalt an Kalium oder Fluor unterscheiden, bekommen denselben Buchstaben, der zur Unterscheidung mit einem Strich etc. versehen wird.

auch geringere Mengen von Fluor und Lithium angeben, sehr wahrscheinlich. Da wir aber die Krystallform des Lepidolith noch nicht genau kennen, muss ein endgiltiges Urtheil noch aufgeschoben werden.

„Zwischen Muscovit und Lepidomelan scheinen Übergänge zu bestehen, wonach die Isomorphie von K und KM wahrscheinlich.

„Die Krystallformen des Muscovit und Meroxen zeigen das Verhältniss, wie es bei isomorphen Körpern vorkommt, doch existirt keine Mischungreihe, oder es ist wenigstens bisher keine gefunden, welche den Muscovit und den Meroxen verbände. So wie der Meroxen verhält sich auch der Anomit.

„Zwischen dem Lepidolith und dem Phlogopit besteht ein Zusammenhang, welcher durch die Existenz des Zinnwaldit angedeutet wird. Die mangelhafte Kenntniss der Formen des Lepidolith hindert ein schärferes Urtheil. Da jedoch im Phlogopit, sowohl in der Mischung als in den physikalischen Eigenschaften ein Übergang zum Meroxen bemerklich ist, so erscheint die Isomorphie der Verbindungen LM und $K'M$ ziemlich sicher.

„Um allfälligen Missverständnissen vorzubeugen, mag noch besonders hervorgehoben werden, dass eine Isomorphie der Verbindung $M = Si_6 Mg_{12} O_{24}$ mit den anderen Verbindungen nicht im vollen Sinne des Wortes angenommen werden kann, weil die Verbindung M nicht für sich existirt, folglich ihre Krystallform unbekannt ist. Aus den Thatsachen aber, dass die Verbindungen $K'M$, $K''M$ und K mit einander isomorph erscheinen, darf man wohl schliessen, dass die Verbindung M, wenn sie für sich existirte, eine gleiche Form und gleichen Krystallbau wie der Meroxen, Muscovit etc. darböte."

Gegen diese Annahmen von G. Tschermak lassen sich manche Bedenken erheben. Erstens ist es unwahrscheinlich, dass Muscovit und Phengit isomorph seien, die Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung spricht dagegen. Noch unwahrscheinlicher ist es, dass Muscovit und Lepidomelan isomorph seien. Lepidomelan ist nach Anschauung von G. Tschermak eine Molecülverbindung, also ein Doppelsalz, dessen Componenten K und M sein sollen; dieses Doppelsalz KM wäre mit dem einen seiner Componenten, nämlich K, isomorph.

Wir hätten also Isomorphie eines Doppelsalzes mit einem seiner Componenten, ein Fall, der bei den einer Untersuchung zugänglicheren Verbindungen noch nie beobachtet ist und nach unseren jetzigen Erfahrungen als ausgeschlossen gelten muss.

Die Eigenschaften der unbekannten Verbindung $M = Si_6 Mg_{12} O_{24}$ sind uns natürlich unbekannt. Nur steht es in Widerspruch mit unserer Erfahrung, wenn angenommen wird, M bilde mit K und L Doppelsalze und sei mit ihnen zugleich isomorph.

Aber wenn man auch hierauf keinen besonderen Werth legen wollte, weil, wenn auch nicht mit Recht, behauptet werden könnte, die Frage, ob ein Doppelsalz mit einem seiner Componenten isomorph sein könne, sei noch nicht entschieden, so spricht immer noch gegen Isomorphie z. B. von Muscovit und Lepidomelan der grosse Unterschied in ihrer Zusammensetzung.

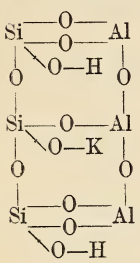
Es scheint daher geboten, sich nach einer anderen Erklärung umzusehen. Die grosse Ähnlichkeit in der Form und den physikalischen Eigenschaften können unzweifelhaft als ein Ausdruck innerer Verwandtschaft gelten. Es fragt sich nur, welchen Grad hat die Verwandtschaft? Die grosse Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung der Hauptglieder spricht dagegen, ihre Verwandtschaft als Isomorphie zu bezeichnen. Die bei aller Verschiedenheit aber doch vorhandene Ähnlichkeit im allgemeinen Ausdruck der Zusammensetzung führt dahin, die Verwandtschaft als Morphotropie aufzufassen. Nach unserer Auffassung bilden die Glimmer eine morphotrope Gruppe; die Familien, die zur ganzen Gruppe gehören, stehen im Verhältniss der Morphotropie, während eine Familie für sich aus mehreren unter einander isomorphen Gliedern bestehen kann.

Die Mineralien Muscovit, Biotit, Phlogopit und Lepidolith sind die Repräsentanten der im Verhältniss der Morphotropie stehenden Familien; sie besitzen einen gemeinsamen Molecularkern und können alle von derselben Muttersubstanz, als die wir den Muscovit betrachten können, abgeleitet werden[1].

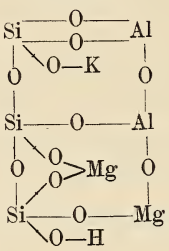
[1] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie. VI. 146.

Die Möglichkeit, die Formeln für Biotit, Phlogopit und Lepidolith von der des Muscovit abzuleiten, erkennen wir ohne weiteres bei einem Blick auf unsere anschaulichen Formeln, die wir hier noch einmal zusammenstellen; sie entsprechen zugleich auch den von Groth adoptirten einfachsten empirischen Formeln:

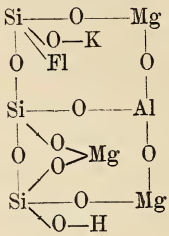
Muscovit.



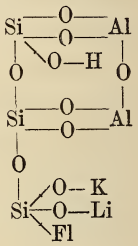
Biotit.



Phlogopit.



Lepidolith.



Biotit und Phlogopit lassen sich demnach von Muscovit ableiten, wenn man erst das eine, dann noch das andere Aluminiumatom durch Magnesium ersetzt und zugleich die freigewordenen Valenzen gesättigt denkt. Lepidolith ist mit Biotit am nächsten verwandt, er unterscheidet sich von ihm wesentlich dadurch, dass nicht zweiwerthige, sondern einwerthige Elemente eingetreten sind.

Mit jeder der vier Verbindungen können andere isomorph sein, die dann mit der betreffenden zusammen eine Familie bilden. Den geringsten Spielraum für die Ausdehnung seiner Familie bietet der Muscovit; K ist oft durch etwas Na vertreten, das Verhältniss von H : K wechselt, auch kann an Stelle von OH etwas Fl treten, seine Zusammensetzung zeigt die geringsten Schwankungen.

Im Biotit kann etwas Na an Stelle von K, Fe an Stelle von Mg und Al, Fl an Stelle von OH, Ti an Stelle von Si, vielleicht auch AlO an Stelle von K oder H treten. Dasselbe gilt für den Phlogopit.

Im Lepidolith kann K durch Na oder Li und umgekehrt, OH durch Fl, vielleicht auch H durch AlO oder $Al(OH)_2$ oder $AlFl_2$ ersetzt werden etc. Mit ihm ist vielleicht Phengit isomorph.

Durch derartige isomorphe Vertretungen innerhalb der einzelnen Familien ergiebt sich schon eine grosse Variabilität

der chemischen Zusammensetzung. Diese wird noch grösser dadurch, dass die Glieder der verschiedenen Familien mit einander verwachsen oder Mischungen bilden.

Es bleibt nun noch zu erörtern übrig, inwieweit unsere Formeln die Zusammensetzung der Glimmer wiederzugeben vermögen. Wie schon erwähnt, entsprechen sie den auch von Groth adoptirten Formeln, die die chemische Zusammensetzung von einigen mit möglichster Genauigkeit analysirten Glimmern wiedergeben. Sie drücken aber auch sehr annähernd dieselbe Zusammensetzung aus, wie die von G. Tschermak angenommenen Mischungen. Phlogopit z. B. stellt nach G. Tschermak die Mischung

$$L'M = Si_6 Al_4 K_4 Fl_4 O_{18} + Si_6 Mg_{12} O_{24}$$

vor. Dies ist aber

$$Si_{12} Al_4 Mg_{12} K_4 Fl_4 O_{42} = Si_3 Al Mg_3 K Fl O_{10\frac{1}{2}}$$

Unsere Formel für Phlogopit aber ist $Si_3 Al Mg_3 K H Fl O_{11}$, unterscheidet sich also von der Tschermak'schen nur dadurch, dass sie noch die OH-Gruppe enthält. Die Zusammensetzung des Biotit wird nach G. Tschermak durch die Mischung

$$KM = Si_6 Al_6 (K, H)_6 O_{24} + Si_6 Mg_{12} O_{24}$$

ausgedrückt. Dies ist aber:

$$Si_{12} Al_6 Mg_{12} (K, H)_6 O_{48} = Si_6 Al_3 Mg_6 (K, H)_3 O_{24} = Si_3 Al_{1\frac{1}{2}} Mg_3 (K, H)_{1\frac{1}{2}} O_{12}$$

Ein Glimmer von dieser Zusammensetzung könnte ein Phlogopit sein, in dem ein Theil des Wasserstoffes durch Al O ersetzt wäre. Ähnliche Zusammensetzung hätte ein Glimmer, in dem unser Biotit und Phlogopit verwachsen oder gemischt wären.

Wir können uns somit durch unsere Formeln die Zusammensetzung der zur Glimmergruppe gehörenden Familien, und der zu den einzelnen Familien gehörenden Glieder leicht veranschaulichen. Sie haben unter den bisher gebildeten Formeln mit den von Clarke[1] aufgestellten am meisten Ähnlichkeit.

Ausser den bisher genannten Glimmern aber giebt es noch einige andere, deren Zusammensetzung nicht durch eine unserer Formeln ausgedrückt werden kann; es ist dies namentlich Zinn-

[1] Am. Journ. Sc. 1886. **32**. 353 u. 1887. **34**. 131, vergl. auch Hintze, Handbuch d. Mineralogie. II. 529.

waldit und Kryophyllit. P. Groth giebt in der tabellarischen Übersicht dem Zinnwaldit die empirische Formel

$$Si_5 O_{16} Al_3 Fe (Li, K, Na)_3 (Fl, OH)_2$$

und Clarke[1] drückt die Zusammensetzung des von Riggs analysirten Kryophyllits durch die Formel

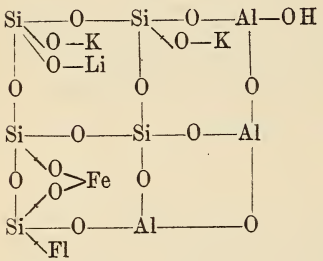
$$Si_5 O_{15} Al_2 (Li, K, Na, H)_6 Fl_2$$

aus.

Da diese Mineralien ihrer Entstehung nach immer nur primäre Bildungen sind, so können wir uns nicht so wie für Muscovit eine anschauliche Formel ableiten. Man kann sich aber eine solche construiren, wenn man z. B. annimmt, dass an Stelle von Al in der Muscovitformel zweimal Si einträte (I), oder besser noch, dass, wie bei Chlorit-Pennin, an Stelle des mittleren Al-Atoms ein Si-Atom tritt, wie in Formel II. Man erhält dann als anschauliche Formel für

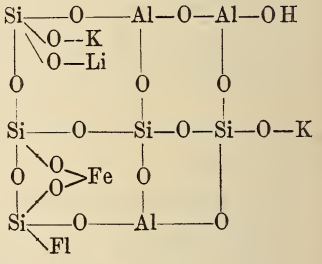
Zinnwaldit.

I.



oder

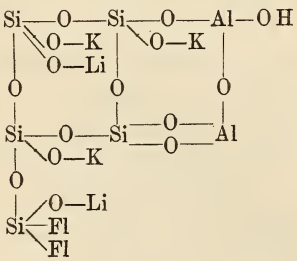
II.



und ebenso für

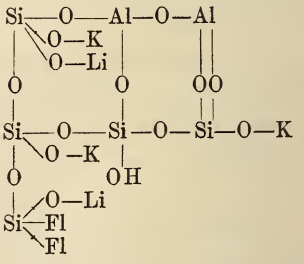
Kryophyllit.

I.



oder

II.

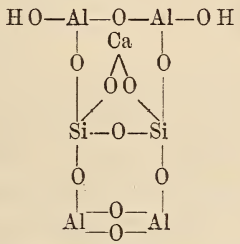


Denken wir uns in der Zinnwalditformel (II) das rechts stehende Glied losgelöst, so haben wir den Kern für eine

[1] Zeitschr. f. Kryst. XII. 628. Ref.

anschauliche Formel des Margarit, desjenigen Gliedes, das sich nicht nur in seiner chemischen Zusammensetzung, sondern auch in seinen physikalischen Eigenschaften am weitesten von den anderen Gliedern der Glimmergruppe entfernt. Die empirische Formel für Margarit ist $Ca H_2 Al_4 Si_2 O_{12}$; eine anschauliche Formel bekommen wir, wenn die frei gewordenen Valenzen des abgelöst gedachten Kernes durch Al O und O H und durch das an Stelle von K tretende Ca gesättigt werden.

Margarit.



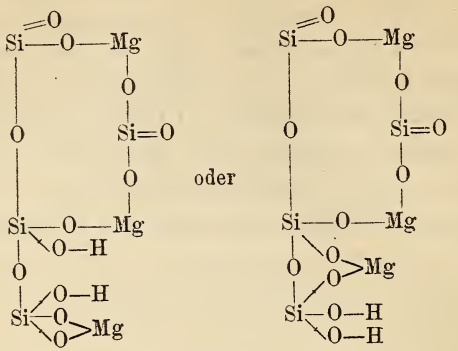
Talk. Der Talk, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $H_2 Mg_3 Si_4 O_{12}$ ausgedrückt wird, hat mit den Mineralien der Chlorit- und Glimmergruppe manche physikalischen Eigenschaften gemein. G. Tschermak hat daher im Anschluss an seine Arbeit über die Glimmergruppe auch die Constitution des Talk zu erklären versucht. Obwohl der Talk den Chloriten viel näher steht als den Glimmern, was noch besonders hervorgehoben wird, nimmt Tschermak doch an, dass er aus Verbindungen besteht, die nach seiner Annahme auch in gewissen Glimmern auftreten sollen, nämlich aus

$$\left.\begin{matrix} Si_6 Mg_{12} O_{24} \\ Si_{10} H_8 O_{24} \end{matrix}\right\} = Si_{16} Mg_{12} H_8 O_{48}$$

Zu dieser Annahme liegt eigentlich gar keine Veranlassung vor und Tschermak scheint sie auch wieder verlassen zu haben, wenigstens erwähnt er davon nichts in der neuesten Auflage seines Lehrbuchs der Mineralogie.

Wollen wir uns eine anschauliche Formel bilden, in der die Verwandtschaft des Talk mit Chlorit zum Ausdruck kommt, so können wir eine solche aus unserer zweiten Penninformel am leichtesten ableiten. Bei unverändertem Kern bekommen wir durch Austritt von Magnesia, Thonerde und Wasser die folgende Formel:

Talk.



Talk stände hiernach zu Pennin im Verhältniss der Morphotropie und könnte wie dieser zur Chloritgruppe gerechnet werden.

Eine ähnliche Ansicht wie die hier über die Chlorit- und Glimmergruppe entwickelte hat Retgers schon vor einiger Zeit gelegentlich in seinem Aufsatz über Morphotropie ausgesprochen[1]. Nachdem er gezeigt hat, dass die von Marignac und Klein untersuchten Wolframate und Borowolframate des Ammonium und Baryum etc., die bei ähnlicher Form eine ganz verschiedene chemische Zusammensetzung besitzen, aber immer noch einen gemeinschaftlichen Molecularkern erkennen lassen und mit einander Mischkrystalle bilden sollen, dass diese Verbindungen ausgezeichnete Beispiele von Morphotropie seien, fährt er fort:

„Ein ähnliches Beispiel in der Mineralogie bietet uns wahrscheinlich die Glimmergruppe. Die verschiedenen Glimmer, obwohl sie äusserlich die sehr auffallende Form von sechseckigen, äusserst dünn spaltbaren Tafeln besitzen, haben Zusammensetzungen, die durchaus nicht auf einfache Weise (wie dies z. B. bei der Feldspath- und Augit-Hornblende-Gruppe gelungen ist) mit einander durch Isomorphie in Einklang zu bringen sind[2]. Ihnen allen gemeinsam ist jedoch

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 6. 202. 1890.

[2] „Erklärungen wie die in den jetzigen mineralogischen Lehrbüchern vorkommenden, dass in dem Biotit ein Nephelinsilicat $K_2(Al_2)Si_2O_8$ mit dem Olivinsilicat Mg_2SiO_4 isomorph gemischt vorkomme, können zwar zur Gedächtnisshilfe bei dem Erlernen der Zusammensetzung der betreffenden Mineralien, jedoch wohl nicht als befriedigende Erklärung gelten. Noch weniger die der kieselsäurereicheren Glimmer, wo man als weitere vica-

wahrscheinlich ein ziemlich grosser Molecularkern, der Veranlassung giebt zu den bei allen vorkommenden sechseckigen und ausgezeichnet basisch spaltbaren Blättchen, wie auch die anhängenden Atome beschaffen sind. Auch bei den Chloriten und Talken tritt vielleicht ein ähnlicher, zu der Bildung von hexagonalen Blättchen Veranlassung gebender Kern auf."

Mit unserer Anschauung schliessen wir uns also dieser von Retgers ausgesprochenen Ansicht an und betrachten sowohl die Chloritgruppe, zu der der Talk gezählt werden kann, als auch die Glimmergruppe als morphotrope Gruppen, deren Glieder einen gemeinsamen Molecularkern haben, sich von einer Muttersubstanz ableiten lassen, und in der Form und ihren physikalischen Eigenschaften ihre Verwandtschaft verrathen. Jede Gruppe besteht aus einer Reihe von Familien, jede Familie aus mehreren Gliedern. Die Glieder sind mit einander isomorph, die Familien stehen im Verhältniss der Morphotropie und die beiden Gruppen schliesslich sind auch noch, aber entfernter mit einander verwandt[1]. Alle diese Ver-

---

rirende Bestandtheile noch die Säure $H_4Si_5O_{12}$ oder $H_4Si_2(SiO_4)_3$ und die Verbindung $O_4Si_5Fl_{12}$ auftreten lässt, wie in

Phlogopit $\left\{\begin{array}{l} K_3Al_3(SiO_4)_3 \\ Mg_6(SiO_4)_3 \\ H_4Si_2(SiO_4)_3 \end{array}\right\}$ Zinnwaldit $\left\{\begin{array}{l} (Li, K)_3Al_3Si_3O_{12} \\ O_4Si_5Fl_{12} \\ Fe_6Si_3O_{12} \\ H_4Si_5O_{12} \end{array}\right\}$ Lepidolith $\left\{\begin{array}{l} (Li, K)_3Al_3Si_3O_{12} \\ O_4Si_5Fl_{12} \\ H_4Si_5O_{12} \end{array}\right\}$

Jeder fühlt, dass man auf diese Weise wohl alles durch isomorphes Mischen erklären und die chemisch heterogensten Verbindungen zur Übereinstimmung bringen kann.

[1] Als einen Ausdruck dieser Verwandtschaft kann man die parallelen Verwachsungen betrachten, die zwischen Glimmer und Chlorit vorkommen und die gleichartigen Verwachsungen beider nach demselben Zwillingsgesetz. So hat z. B. Tschermak Verwachsungen von Phlogopit und Klinochlor beobachtet, in denen beide Mineralien krystallographisch parallel waren und beide Drillinge nach dem Glimmergesetz bildeten. Eine andere von Tschermak beobachtete Verwachsung könnte geradezu als Mischung von Pennin und Phlogopit bezeichnet werden. Er beschreibt ihr Verhalten mit folgenden Worten:

„Die grösseren Körnchen liefern aber Blättchen, welche eine andere Verwachsung der beiden Minerale (Pennin und Phlogopit) zeigen. Die Mitte der Blättchen ist dunkelrothbraun und liefert alle Merkmale des Phlogopit, die braune Farbe geht hierauf nach aussen allmählich in Grün über, bis endlich am Rande der Blättchen die reine lauchgrüne Farbe und das Verhalten des Pennin eintritt. Bei der optischen Prüfung zeigt die

wandtschaftsgrade kommen in unseren anschaulichen Formeln zum Ausdruck und sind an ihnen leicht zu übersehen. Wenn daher die Formeln uns über die wahre Constitution der Verbindungen nichts Bestimmtes aussagen sollen, so können sie doch als ein Mittel gebraucht werden, das unserer Vorstellung zu Hilfe kommt und uns die Übersicht über die so verschieden zusammengesetzten Glieder beider Gruppen erleichtert.

Mitte des Blättchens das scharfe schwarze Kreuz mit Farbenringen, weiter gegen den Rand wird das Kreuz breiter, die Farbenringe vergrössern sich und verschwinden, und am Rande des Blättchens erscheint endlich die verwaschene Interferenzfigur des Pennin auf grünem Grunde. Demnach bestehen diese grösseren Körner in der Mitte aus Phlogopit, in den ferneren Schichten aus einer Mischung von Phlogopit und Pennin, während die äussere Schicht reiner Pennin ist.“ Das Mineral war in der Sammlung als Chlorit von Zermatt bezeichnet. (Die Chloritgruppe I. Sitzgsber. d. Wiener Akad. XCIX. 1890. p. 261 [p. 88 des Sep.].)

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: 1894

Band/Volume: 1894

Autor(en)/Author(s): Brauns Reinhard Anton

Artikel/Article: Betrachtungen über die ehemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chloritund Glimmergruppe. 205-244