



Stöchiometrische Betrachtungen.

Von

RUDOLF SCHARIZER in Graz.

In der organischen Chemie ist es schon lange üblich, die Konstitutionsformeln der organischen Verbindungen so zu konstruieren, daß aus ihnen der Aufbau, sowie auch ein allfälliger Abbau leicht abgeleitet werden kann.

In der Mineralogie wird dieses Prinzip bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln selten beobachtet und doch sollte man meinen, daß das, was für die organische Chemie recht, für die anorganische Chemie billig sei, solange das letzte Ziel der Strukturforschung, die Festlegung der räumlichen Lagerung der Kristallbausteine nicht bei allen Verbindungen gelungen ist.

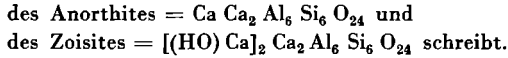
Von diesem Ziele sind wir aber trotz der Errungenschaften der Röntgenographie heute noch recht weit entfernt und deshalb wird obiger Notbehelf, wenn sich ihm auch in der Mineralogie weitaus größere Schwierigkeiten entgegenstellen, wie in der organischen Chemie, zur Klärung mancher, namentlich paragenetischer Fragen nicht vollkommen wertlos sein.

Ich mache von den Strukturformeln zur Klärung genetischer Fragen in meinen Vorlesungen, wo es angeht, Gebrauch, und hier sei mir gestattet, einige dieser Gedankengänge mitzuteilen.

1. Die Saussuritisierung, ein Vorgang, der in dynamometamorphen Gesteinen häufig zu beobachten ist, besteht bekanntlich darin, daß Plagioklase in ein Gemenge von Albit

und Zoisitminerale: Zoisit, Klinozoisit oder Epidot zerfallen. Der Albitanteil der Plagioklasse bleibt unberührt, der Anorthitanteil liefert das Material für den Zoisit. Doch wie?

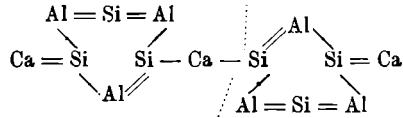
Zwischen Anorthit und Zoisit bzw. Klinozoisit besteht eine chemische Ähnlichkeit, die sofort in die Augen springt, wenn man die Formel



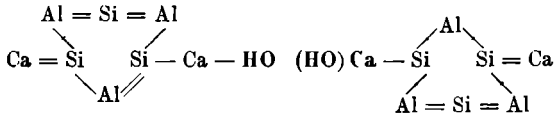
Nach dieser Schreibweise bestände die Umwandlung des Anorthites in Zoisit darin, daß an Stelle eines Ca-Atomes 2 (H O) Ca-Radikale im Anorthitmolekül treten.

Die Konstitutionsformel des Anorthites muß demnach so gebaut sein, daß beim Zerfall des Anorthitmoleküles so viel Wertigkeiten frei werden, als zur Anlagerung eines Ca (H O) und eines (H O) notwendig sind.

Dies ist möglich, wenn man die Konstitutionsformel des Anorthites wie folgt schreibt¹:

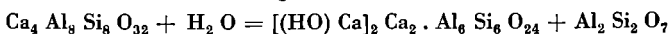


und die Spaltung nach der gestrichelten Linie vor sich gehen läßt. Dann wird eine Valenz von Ca frei, die mit H O abgesättigt wird und eine Valenz von Si, die Ca (H O) bindet. Aus einem Molekül Anorthit würden dann zwei Moleküle Zoisit.



Diese Art der Umwandlung setzt eine Kalkzufuhr voraus.

Es ist aber noch eine andere Deutung möglich, bei der eine Kalkzufuhr überflüssig wird. Hier würde die Zoisitbildung unter Abspaltung von Tonerde und Kieselsäure erfolgen nach der Gleichung:



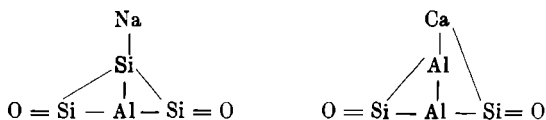
¹ In den Strukturformeln bedeuten die Striche zugleich Sauerstoffatome.

Bevor die dieser Art der Umbildung entsprechende Strukturformel aufgestellt werden kann, muß noch die Frage der Strukturformel des Anorthites selbst erörtert werden.

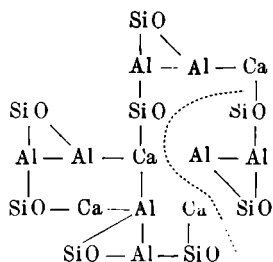
Die trotz der verschiedenen Formeln $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ und $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ lückenlose Mischbarkeit von Albit und Anorthit in den Plagioklasen beruht vornehmlich darauf, daß die sich in beiden Mineralien vertretenden Elemente Na und Ca bzw. Al und Si nahezu gleiche Ionenradien haben. Diese betragen nach V. M. Goldschmidt¹:

$$\begin{array}{l} \text{für Na} = 0,98 \text{ \AA} \quad \text{für Ca} = 1,06 \text{ \AA} \\ \text{für Al} = 0,57 \quad \quad \text{für Si} = 0,39 \end{array}$$

Die Strukturformeln des Albites, dessen Formel dann $\text{Na Si Al Si}_2 \text{O}_8$ geschrieben werden müßte, und des Anorthites, dessen Formel $\text{Ca Al Al Si}_2 \text{O}_8$ wäre, würden folgende Formen annehmen:



Die zur Zoisitbildung notwendigen 4 Anorthitmoleküle könnten dann im Anorthit folgendermaßen verbunden sein:



Durch Abspaltung der auch hier mittels einer gestrichelten Linie abgetrennten Aluminium- und Siliziumatome werden wieder 2 Ca-Valenzen frei, die dann durch 2 (H O) abgesättigt würden.

Der abgespaltene Aluminiumsilikatrest könnte unter gleichzeitiger Bildung von Quarz mit dem durch den Druck

¹ Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII. 1926. S. 20 und 36.

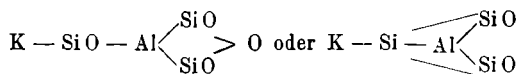
gleichzeitig instabil gewordenen Kalifeldspatmolekülen, die ja in den Plagioklasen immer in wechselnden Mengen vorhanden sind, Muscovit bilden oder unter Hydratisierung zur Kaolinbildung führen.

In den sog. „gefüllten“ Feldspaten kristalliner Schiefer wurden von verschiedenen Forschern¹ Zoisit, Klinozoisit und Muscovit als Einschlüsse festgestellt und als Zerfallsprodukte ursprünglich anorthit- und kalihaltender Plagioklase gedeutet. Letztere Erklärung würde diese Tatsache leichter verständlich machen, weil diese Einschlüsse, wenn deren genetische Deutung zutrifft, lediglich Produkte des Zerfalles kalihaltender Plagioklase bei Gegenwart des überall vorhandenen Wassers ohne Zufuhr von anderen Bestandteilen von außen wären.

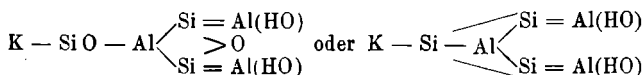
II. In sauren kalihaltenden Massengesteinen ist die Assoziation Kalifeldspat—Biotit und in den Pegmatiten die Assoziationen Kalifeldspat—Muscovit oder Kalifeldspat—Muscovit—Biotit weit verbreitet.

Wenn man nun für den Biotit die unlängst von W. K u n i t z² vorgeschlagene Formel $H_4 K_2 Al_2 Si_6 O_{24}$ als diejenige annimmt, welche den chemischen Verhältnissen dieser Mineralgruppe am besten gerecht wird, so kann man diese drei in der Natur so häufig assoziierten Mineralien auf einen gemeinsamen Kern zurückführen.

Die Formel des Kalifeldspates könnte man



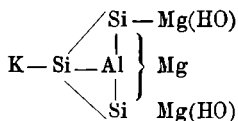
die Formel des Muscovites



¹ A. B ö h m: Über die Gesteine des Wechsels. Tschermak. M. p. M. 5. 197 u. ff. (1883.) — F r. B e c k e: Physiographie der Gemengteile kristalliner Schiefer. Denkschr. d. W. Ak. 75. 1. 123. (1912.) — E. W e i n s c h e n k: Beiträge zur Petrographie der östlichen Zentralalpen. II. Münchner Akademie. 1894. 81. — F. A n g e l: Gesteine von Steiermark. p. 27. (1924.)

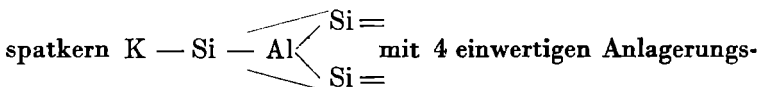
² W. K u n i t z: Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Glimmergruppe. Jahrb. f. Min. etc. 50. 385. (1924.)

und die Formel des Biotites



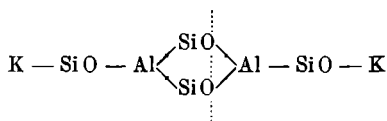
schreiben.

Diese Analogien könnten zu einem genetischen Schluß umgeformt werden. Man könnte sagen: In einer sauren kalihaltenden Schmelze bildet sich beim Abkühlen zuerst der Feldspatkern

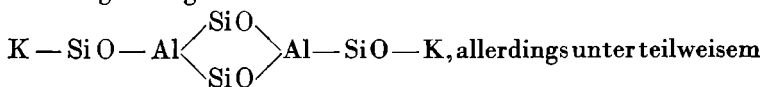


möglichkeiten. Diese 4 freien Valenzen werden im ersten Stadium der Kristallisation durch die teilweise mit H O verbundenen zweiwertigen Metalle Mg und Fe abgesättigt und es entsteht Biotit. Sind diese aufgezehrt, so bildet sich, wenn wie in den Pegmatiten ein Tonerdeüberschuß vorhanden ist, durch Anlagerung von — Al (H O) der Muscovit und ist auch dieser aus dem Magma verschwunden, durch Anlagerung von = O das eigentliche Kalifeldspatmolekül.

III. Dieser Gedankengang läßt sich noch weiter spinnen. In kieselsäurearmen Magmen erscheint bekanntlich anstatt des Orthoklases der Leucit. Auch dieses Mineral kann auf den Kalifeldspatkern zurückgeführt werden, wenn man seine Strukturformel



schreibt. Aus dieser Formel ist die Umwandlung des Leucites in Pseudoleucit, dem Gemenge von Kalifeldspat und Nephelin, leicht ableitbar. Das instabil gewordene Molekül braucht nur längs der gestrichelten Linie zu zerfallen. Dann wird aus



und Nephelin $\text{O} = \text{Al} - \text{SiO} - \text{Na}$.

Woher kommt nun das zu dieser Umwandlung notwendige Natrium? Man kann an Natriumzufuhr von außen denken, es ist aber auch möglich, das Natrium als primären Bestandteil der Leucite anzusehen.

Wohl kann Natrium mit seinem Ionenradius $0,98 \text{ \AA}$ bei gewöhnlicher Temperatur das Kalium mit dem größeren Ionenradius $1,33 \text{ \AA}$ nicht isomorph vertreten. Es ist aber denkbar, daß die Ionenradien beider Metalle bei gesteigerter Temperatur anwachsen, und zwar in ungleichem Maße, so daß bei einer bestimmten Temperatur die Größenverhältnisse der Ionenradien so werden, daß Natrium und Kalium sich isomorph vertreten können.

Man nimmt ja allgemein an, daß bei höheren Temperaturen sowohl Kalium- und Natriumsulfat, sowie auch Kali- und Natronfeldspat isomorph mischbar seien. Es steht daher der Annahme nichts mehr entgegen, daß auch im pyrogen gebildeten Leucit Natrium bei hohen Temperaturen das Kalium vertreten kann. Dieser bei hohen Temperaturen stabile natronhaltende Leucit wird aber ebenso wie der Kalinatronfeldspat bei sinkender Temperatur instabil. Sinkt die Temperatur wie bei den Ergußgesteinen relativ rasch, so kann der Leucit trotz seiner Instabilität erhalten bleiben. Sinkt aber die Temperatur wie in den Tiefengesteinen sehr langsam, so kann die Instabilität noch während des Abkühlungsprozesses ausgelöst werden und die primär gebildeten natronhaltenden Leucite zerfallen in Kalifeldspat und Nephelin, die Pseudoleucit genannten Pseudomorphosen bildend.

Eine hydatogene Beeinflussung des Leucites durch natriumhaltende Lösungen müßte nach L e m b e r g 's Versuchen zur Analcimbildung führen.

Min.-petr. Institut der Universität Graz im Maimonat 1927.