



Über das Mischungsgesetz der alkalifreien Aluminiumaugite.

Von **G. Tschermak.**

Bei einer Diskussion über dieses Thema haben sich Schwierigkeiten der Verständigung in terminologischer und begrifflicher Beziehung bemerklich gemacht. Das Folgende ist ein Versuch, die Frage aufzuklären und die bestehenden Widersprüche zu beseitigen.

In einer Abhandlung über diesen Gegenstand wurde von mir gesagt¹, daß die Verbindung $Si_2 Ca Mg O_6$ (Di) die Grundlage der chemischen Zusammensetzung dieser Augite bilde und daß der Annahme einer isomorphen Beimischung der Verbindung $Si_2 Mg_2 O_6$ (En), ferner der Verbindungen $Si Mg Al_2 O_6$ (Ts) und $Si Ca Al_2 O_6$ (Te) volle Berechtigung zukomme. Dem wurde beigefügt, daß jedoch die Existenz dieser Verbindungen weder durch Rechnung noch durch eine räumliche Darstellung bewiesen oder widerlegt werden könne.

In einer Notiz, die vor kurzem erschien², gibt BOEKE an, er habe nachgewiesen, daß die Auffassung dieser Augite als Mischkristalle verschiedener willkürlich gewählter Silikate, wie die vorher genannten, nicht genügend begründet sei, ferner, daß die Annahme bestimmter Silikate als Augitkomponenten nach unseren bisherigen Kenntnissen keine Berechtigung besitze.

Da die beiden Äußerungen einander zu widersprechen scheinen, so wäre es möglich, daß hier ein Wortstreit vorliegt, der von der Mehrdeutigkeit der gebrauchten Ausdrücke herrührt.

Bezüglich des Ausdrückes Annahme geht meine Ansicht dahin, daß in einem Falle, wie im vorliegenden, eine Annahme durch Größen (nicht durch Worte) darstellbar sein müsse, im übrigen jedoch vorerst keines Beweises, keiner Begründung bedürfe und ihr kein Eintrag geschehe, wenn sie von einer Seite als alt, willkürlich gewählt und als eine Spekulation bezeichnet wird. Sie soll erst begründet werden durch den Nachweis, daß die vorhandenen und die noch hinzukommenden Tatsachen mit ihr übereinstimmen. Sie ist eine Arbeitshypothese, die zur Ausführung neuer Beobachtungen anregt und die Aufstellung des entsprechenden empirischen Gesetzes einleitet. Daß bei der von mir herrührenden

¹ TSCHERMAK'S min. u. petr. Mitt. her. v. BECKE. 32. 1913. p. 520.

² Dies. Centralbl. 1915. p. 1.

Annahme Di und Ts die nötige Vorsicht gebraucht wurde, zeigt der Text meiner Abhandlung über Pyroxen und Amphibol¹.

Inwiefern sich eine Übereinstimmung der Analysen mit obigen Annahmen ergeben hat, wird später angezeigt.

Zuvor möge die Bedeutung des Ausdruckes Berechtigung bezüglich der Annahme bestimmter Silikate an zwei Beispielen erläutert werden.

Die Analysen homogener Orthoklaskristalle haben Resultate geliefert, die in dem Ausdruck $\text{Si}_3\text{AlK O}_8 \cdot n\text{Si}_3\text{AlNa O}_8$ zusammengefaßt werden, in dem n, wie es scheint, höchstens den Wert 1 erreicht und der abkürzungsweise OrAb_n geschrieben werden kann. Dieser ist das wohl begründete empirische Gesetz der Orthoklasmischung. Da die zuverlässigen Analysen mit den daraus abgeleiteten Zahlen übereinstimmen, so kann man sagen, daß die Annahmen Or und Ab berechtigt seien.

Wenn dieses Gesetz in Worte ausgedrückt werden soll, begegnet man großen Schwierigkeiten. Mischung von Orthoklas und Albit sagt zu viel, denn es läßt sich nicht beweisen, daß in dem Mischkristall tatsächlich beide als solche vorhanden sind, um so mehr, als damit dem Albit eine monokline Form zugeschrieben wird, während bisher ein monokliner Albit noch nicht künstlich dargestellt wurde. Auch die Anwendung der Ausdrücke Adularsubstanz und Albitsubstanz hat ihr Mißliches, denn die Substanz des Albites kann eine andere sein, als die entsprechende in der Mischung, erstere z. B. eine Molekularverbindung $\text{SiO}_2 + \text{Si}_2\text{AlNaO}_6$, letztere $\text{Si}_2\text{O}_4 + \text{SiAlNaO}_4$. Außerdem kann die Meinung auftreten, daß gar keine Alumosilikate anzunehmen seien und eine Gruppierung $\text{Si}_3\text{O}_6 + \text{AlNaO}_2$ die wahrscheinlichere sei usw. Die bisherige Unsicherheit bezüglich der Bindung führt zu dem Extrem, überhaupt nur die einfachen Stoffe als Komponenten anzunehmen und für jenes empirische Gesetz den Ausdruck $\text{Si}_{3+3v}\text{Al}_{1+v}\text{KNa}_v\text{O}_{8+8v}$ zu wählen.

Dementsprechend könnte gesagt werden, die Auffassung der homogenen Orthoklase als Mischungen der beiden Verbindungen Orthoklas und Albit sei zurzeit noch nicht berechtigt. Trotzdem dürfte die alte Bezeichnung $\text{Or} \cdot \text{Ab}_n$ für das empirische Gesetz der Mischung nicht aufgegeben werden, weil jeder Fachmann weiß, daß damit nur die Zahlenverhältnisse der Analysen gemeint sind.

Die Analysen der homogenen Plagioklase können durch den Ausdruck $x\text{Si}_3\text{AlNaO}_8 \cdot y\text{Si}_2\text{Al}_2\text{CaO}_8 \cdot z\text{Si}_3\text{AlK O}_8$ zusammengefaßt werden, der als das empirische Gesetz der Plagioklasmischung sich darstellt und abkürzungsweise durch $\text{Ab}_x\text{An}_y\text{Or}_z$ ersetzt werden kann, wo z immer einen relativ kleinen Wert besitzt. Ob auch

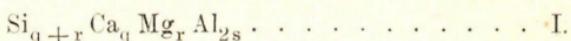
¹ Mineralog. Mitt. ges. v. TSCHERMAK. 1871. p. 30—32.

ein viertes Glied in die Formel aufzunehmen sei, erscheint zurzeit noch fraglich. Die Annahme der genannten drei Verbindungen erscheint berechtigt, weil die Zahlen der zuverlässigen Analysen sich daraus ableiten lassen.

Die Übersetzung dieser Zeichensprache in die Wortsprache dadurch, daß die Plagioklase als Mischungen von Albit, Anorthit und Adular bezeichnet werden, ist unvollkommen, um so mehr, als Or in der Plagioklasform nicht bekannt ist. Aber auch die Gliederung des empirischen Gesetzes in bestimmte Silikate kann angefochten werden, weil ein Beweis dafür, daß diese in der Mischung wirklich existieren, bisher nicht geführt ist. Demzufolge könnte man sagen, daß die Auffassung der Plagioklase als isomorphe Mischungen von Albit-, Anorthit- und Adularsubstanz zurzeit noch nicht berechtigt sei. Trotzdem empfiehlt es sich, bei der Bezeichnung $Ab_x An_y Or_z$ zu bleiben und die Worte Mischung von Albit und Anorthit zu gebrauchen, weil es praktisch oder, wie BOEKE sagt, zweckmäßig ist.

Diese Beispiele zeigen, daß der Ausdruck berechtigt sich in dem einen Falle auf die zahlenmäßige Übereinstimmung der Annahmen mit der Beobachtung, in dem anderen auf die wörtliche Deutung bezieht.

Das Verhältnis der einfachen Stoffe in den alkalifreien Aluminiumaugiten wird nach der üblichen Zusammenfassung der unter Al_2O_3 und MgO verstandenen Oxyde allgemein durch $\text{Si}_p\text{Ca}_q\text{Mg}_r\text{Al}_{2s}$ ausgedrückt, wo der Sauerstoff weggelassen ist. Nach den schon früher genannten vier Annahmen wäre die Zusammensetzung der hierhergehörigen Augite angegeben durch $x\text{Si}_2\text{CaMg} \cdot y\text{Si}_2\text{Mg}_2 \cdot z\text{SiMgAl}_2 \cdot v\text{SiCaAl}_2$, und es wäre $p = 2x + 2y + z + v$, $q = x + v$, $r = x + 2y + z$, $2s = z + v$. Daraus folgt $p = q + r$ und keine weitere Beziehung. Das entsprechende Mischungsgesetz wäre demnach



wo $2s$ immer den geringsten Wert besitzt. Darin sind alle vier Annahmen enthalten. Diese geben bloß eine Erläuterung des empirischen Gesetzes. Dasselbe weist nur drei Größen: q , r , s auf, obwohl vier Annahmen gemacht wurden, demzufolge reicht man bei der Berechnung der Analysen immer mit dreien derselben aus. Ich habe an dem Beispiele einer Analyse von CLARKE gezeigt, daß dieselbe sich ebensogut nach der ersten, dritten und vierten, als nach der ersten, zweiten und vierten berechnen lasse und hinzugefügt, daß die Gegenwart des einen oder des anderen Alumosilikates sich rechnerisch weder beweisen noch widerlegen lasse. Damit ist hinreichend angedeutet, daß durch die Aufstellung der genannten Annahmen das Vorhandensein dieser Silikate in der Mischung nicht behauptet wird.

In der Formel I ist der Wert $2s$ von den übrigen unabhängig und die Werte q und r sind voneinander unabhängig, daher man die Annahme von Alumosilikaten ganz ausschalten und für I schreiben kann

$$q(\text{Si Ca}) \cdot r(\text{Si Mg}) 2s(\text{Al}) \dots \text{II.}$$

Demnach kann die Berechnung der Analyse auch auf Grund der drei Annahmen Si Ca O_3 , Si Mg O_3 und Al_2O_3 als Komponenten geführt werden, was dem Vorschlage RAMMELSBERG's entspricht. Derselbe fand wegen der Ungleichartigkeit der Komponenten — einerseits Silikate, anderseits ein Oxyd — keinen Eingang.

Man kann auch hier allen Annahmen bestimmter Verbindungen ausweichen, wenn man bloß die Oxyde oder die Elemente als Komponenten betrachtet. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist aber zurzeit ebensowenig zu erbringen, als für die Richtigkeit der zuerst genannten Annahmen, daher diesen einen Mangel an Berechtigung zuzuschreiben mindestens verfrüht erscheinen dürfte. Die Berufung auf einen vieldeutigen Ausdruck wie feste Lösung oder darauf, daß jene Verbindungen künstlich nicht dargestellt seien, vermag m. E. noch keine Entscheidung herbeizuführen.

Nunmehr steht noch in Frage, ob das Gesetz, welches die zuerst genannten vier Annahmen enthält, als das empirische Gesetz bezüglich der hierhergehörigen Augite zu gelten habe, ob also jene Annahmen durch die Analysen begründet erscheint. Eine größere Anzahl von Analysen, an reinem und verschieden zusammengesetztem Material von einem geübten Analytiker ausgeführt, könnte die Entscheidung bringen.

Von den bisher bekannten Resultaten dürften die von ROSEN-BUSCH publizierten, die wahrscheinlich in DITTRICH's Laboratorium zu Heidelberg erhalten wurden, als solche zu betrachten sein, die in neuerer Zeit nach erprobten Methoden gewonnen sind. Von diesen 18 Analysen sind 8 auszuscheiden, die über 1 % Alkalien angeben, ferner eine, deren Analysensumme 102 übersteigt und eine mit fehlerhafter Summe. Die restlichen 8 ergeben nach der Berechnung von BOEKE¹ in Molekularperzenten im Mittel:

p	q	r	s	p	$q+r$	Δ
48,05	23,33	25,01	3,61	48,05	48,34	- 0,29

Diese Zahlen können als eine genügende Bestätigung der Regel $p = q + r$ gelten.

Werden die von mir als einigermaßen zuverlässig betrachteten 54 Analysen, deren Ergebnisse ich in meiner Abhandlung zu einer Projektion benutzte, bei deren Auswahl jedoch das subjektive

¹ Zeitschr. f. Kristallogr. 1914. 53. p. 445.

Moment nicht ausgeschaltet ist, der Berechnung unterzogen, so ergibt sich im Mittel:

$$48,26 \quad 21,99 \quad 26,08 \quad 3,67 \quad | \quad 48,26 \quad 48,07 \quad + 0,19$$

Hier zeigt sich, daß von den in Betracht genommenen 109 Analysen die Hälfte Durchschnittszahlen liefert, welche der Regel $p = q + r$ vollkommen entsprechen.

Entschließt man sich, die von BOEKE versuchte statistische Methode anzuwenden, indem alle hierhergehörigen Analysen, ohne Rücksicht auf deren Qualität, in Rechnung genommen werden, in der Erwartung, daß bei einer großen Zahl von Beobachtungen sehr ungleichen Gewichtes die Fehler sich ausgleichen, so bleiben von den von BOEKE aufgezählten und berechneten 163 Analysen nach Ausscheiden von 52, die über 1 % Alkalien angeben, also nicht zu den alkalifreien Augiten gezählt werden dürfen, ferner von zweien wegen bedenklicher Analysensumme, noch 109, deren Mittel die folgenden Zahlen ergibt:

$$48,42 \quad 21,70 \quad 25,89 \quad 3,99 \quad | \quad 48,42 \quad 47,59 \quad + 0,83$$

Auch hier ist die Übereinstimmung mit der Regel $p = q + r$ zu erkennen, doch erscheint die Differenz $\Delta = 0,83$, welche einen Überschuß des Siliciumdioxyds angibt, größer als in den vorigen Fällen. Dazu ist folgendes zu bemerken: Von den 109 Analysen gibt ein Drittel Alkalien unter 1,0 % an, die übrigen zwei Drittel enthalten keine Angabe von solchen, was aber nicht immer die Abwesenheit, sondern in der Mehrzahl der Fälle nur die Unterrassung der Bestimmung der Alkalien bedeutet. Nach meiner Überzeugung ist kein im Magma ausgeschiedener Aluminiumaugit ganz frei von diesen Stoffen. Demnach ist es wahrscheinlich, daß auch in den letzteren Augiten mindestens eine kleine Menge davon enthalten war.

Angenommen ein alkalifreier Augit, eisenfrei gedacht, ergäbe in Molekularperzenten:

$$48 \quad 22 \quad 26 \quad 4 \quad \text{also } p = q + r = 48, \Delta = 0$$

Ein zweiter enthalte bei übrigens gleicher Zusammensetzung noch 0,49 Gewichtsperzente Natron, so würde in diesem auch der Siliciumgehalt größer sein, gemäß der sehr wahrscheinlichen Annahme einer Beimischung von Ägirinsilikat $\text{Si}_2\text{AlNaO}_6$, wonach obiger Natrongehalt ein Plus von 0,95 Siliciumdioxyd herbeiführt. Dieser Aluminiumaugit ergäbe die Molekularperzente:

$$48,46 \quad 21,81 \quad 25,77 \quad 3,96 \quad | \quad 48,46 \quad 47,58 \quad + 0,88$$

Abgesehen von der Erhöhung der Differenz Δ durch Vernachlässigung des Alkaligehaltes ist bei älteren Analysen der Fall möglich, daß infolge ungenauer Trennung von Al und Mg die

Zahl für Magnesia etwas zu klein ausgefallen ist, was wiederum erhöhend auf Δ wirkt. Für einen Minderbetrag an Magnesia von 0,4 Gewichtsperzenten berechnet sich bei den obigen Voraussetzungen die Zunahme von Δ zu 0,55 Molekularperzenten.

Anstatt des statistischen Verfahrens wäre die Berechnung der einzelnen Analysen wünschenswert, die nach Prüfung derselben auf ihre Genauigkeit vorzunehmen wäre. Letzteres begegnet aber solchen Schwierigkeiten z. T. persönlicher Art, daß dieselbe kaum durchführbar erscheint. Als Ergebnis obiger Berechnungen darf man wohl aussprechen, daß die vorhandenen Beobachtungen im ganzen dem empirischen Gesetze $Si_{q+r} Ca_q Mg_r Al_{2s}$ bei Minimalwert von 2s entsprechen, also die darin enthaltenen vier Annahmen so gut, als es jetzt möglich, begründet sind.

Dem steht die eingangs erwähnte Behauptung BOEKE's gegenüber, er habe nachgewiesen, daß die Auffassung jener Augite als Mischkristalle der genannten vier Silikate nicht genügend begründet sei.

Der Ausdruck nicht genügend hat eine größtenteils subjektive Bedeutung und entzieht sich der Diskussion. Der Ausdruck nachgewiesen wie das Folgende nehmen Bezug auf jene von BOEKE erfundene räumliche Konstruktion, in der jede Analyse durch die Lage eines Punktes ausgedrückt wird (l. c.). Diese Punkte projizieren sich auf drei zueinander senkrechten Ebenen, auf welchen die Koordinaten x und y für jeden Projektionspunkt (Analysenpunkt) aus je zwei Differenzen von p, q, r, s berechnet, eingetragen werden. So ergeben sich auch für die vier angenommenen Silikate die entsprechenden Projektionspunkte Di, En, Ts, Tc. Linien, die zwischen Di und den drei übrigen gezogen werden, z. B. Di—Ts, geben die Richtung oder besser den Streifen an, in welchem sich jene Analysen projizieren, die nur zwei der Komponenten aufweisen. Die Analysen mit drei Komponenten projizieren sich in Zwischenlagen zwischen jenen Streifen.

Die erhaltenen Projektionsbilder zeigen ein Zusammendrängen vieler Analysenpunkte um den Punkt Di, was dem Vorherrschen des Diopsidsilikates entspricht, ferner geben sie Lagen in jenen drei Streifen oder Zwischenlagen an, was auf die Gegenwart von zwei oder drei Komponenten hinweist. Dies alles war aber durch die Berechnung der Analysen schon bekannt.

Bei der von BOEKE vorgenommenen Deutung der Bilder wurde der Streifen Di—Tc nicht berücksichtigt, wodurch eine von den übrigen untrennbare, in dem empirischen Mischungsgesetz enthaltene Annahme ausfiel, außerdem wurde die Bedeutung der Zwischenlagen nicht gewürdigt. Als Ergebnis der Deutung wurde ausgesprochen, daß „die Wahl des Silikates Ts als Augitkomponente, abgesehen von der unzureichenden Begründung, als eine nicht glückliche bezeichnet werden müsse“.

In meiner Entgegnung wies ich auf die vorerwähnten Mängel der Deutung hin und zeigte an einer Projektion als Beispiel, daß eine Anzahl von Analysenpunkten jenen vier Annahmen günstig gelegen sei, aber die Projektionen wegen der vielen in Zwischenlagen vorkommenden Analysenpunkte für eine richtige Deutung sich weniger brauchbar erweisen als die Rechnung.

Bei dieser Folge der Diskussion ist die vorgenannte Äußerung, BOEKE habe nachgewiesen, daß alle vier Annahmen nicht genügend begründet seien, schwer verständlich. Jene Abhandlung BOEKE's beschränkte sich auf Äußerungen, die gegen die eine Annahme T_s gerichtet waren, und es wurde dort keineswegs nachgewiesen, daß alle vier, demnach das empirische Mischungsgesetz der genügenden Begründung entbehre. Nach meiner Vermutung beziehen sich aber jene Worte darauf, daß schon aus den Projektionen der Analysen ohne Erläuterung eine Berechtigung der einzelnen der vier Annahmen nicht zu erkennen war, und dies stimmt mit dem zuvor Gesagten überein.

Als meine Ansicht über Deutungen der Projektionen wurde ausgesprochen, daß hier, wo nur Zahlenverhältnisse in Betracht kommen, eine wenn auch sinnreiche Konstruktion nichts anderes ergeben könne als die Rechnung. Endlich wurde angeführt, daß schon die Berechnung der Koordinaten für die Projektionen BOEKE's ähnlich wie die Berechnung isomorpher Mischungen erfolge, also von der gleichen Voraussetzung ausgehe, nämlich von der Annahme chemischer Verbindungen als Komponenten. Dies wurde von BOEKE als mißverständlich bezeichnet, weil erstere Berechnung lediglich eine geometrische Operation sei, die mit der Annahme chemischer Verbindungen nichts zu tun habe.

Zur Erläuterung meiner Ansicht möge folgendes dienen: Wenn das Ergebnis einer hierhergehörigen Analyse dem genannten empirischen Gesetz entspricht, so ergibt dieselbe das Verhältnis $Si_{q+r} Ca_q Mg_r Al_{2s}$. Die bezüglichen Beträge der von BOEKE berechneten sechs Koordinaten sind nach Weglassung des gem. Faktors $\frac{1}{2}$:

$$\begin{array}{lll} x_1 = r & x_2 = q + r - s & x_3 = q \\ y_1 = s - r & y_2 = q - r & y_3 = q - s \end{array}$$

Bei der Berechnung der Analyse möge zuerst T_c abgesondert werden, wobei, wie in den folgenden Fällen, die Voraussetzung stattfindet, daß diese Verbindung als eine der Komponenten zu betrachten sei. Dann wird von dem Verhältnis $q+r:q:r:2s$ zuerst $s(Si Ca Al_2)$ abgenommen und es bleiben die Reste:

$$q + r - s : q - s : r : 0,$$

welche den Koordinaten x_2, y_3, x_1 entsprechen. Wird hierauf die

Komponente Diopsid mit (q—s) (Si_2CaMg) in Abzug gebracht, so ergeben sich die Reste:

$$-q + r + s : 0 : -q + r + s : 0,$$

die zu der Komponente En führen.

Beginnt die Berechnung mit dem Abheben von T_s , also von $s(\text{SiMgAl}_2)$, so sind die Reste:

$$q + r - s : q : r - s : 0,$$

welche den Koordinaten x_2 , x_3 und $-y_1$ entsprechen. Nach Abzug von Diopsid mit $q(\text{Si}_2\text{CaMg})$ bleiben die Reste:

$$-q + r - s : 0 : -q + r - s : 0$$

für die Komponente En. Die beiden letzten Reste zusammen ergeben das Doppelte von $-y_2$.

Somit kommen bei der Berechnung, die unter der Voraussetzung einer isomorphen Mischung bestimmter Verbindungen stattfindet, die Beträge aller sechs Koordinaten vor und es zeigt sich die Ähnlichkeit beider Arten der Berechnung.

Zuletzt will ich noch darauf hinweisen, daß bei der Deutung der Projektionen die Lage bestimmter Analysenpunkte als Ausdruck von Verbindungen wie Di, En, und Verbindungslinien solcher Punkte als Orte von Mischungen solcher Verbindungen betrachtet wurden. Damit gewinnen m. E. auch die zur Berechnung der Koordinaten dienenden Verhältniszahlen eine chemische Bedeutung.

Wenn ich als Endresultat der vorigen Erörterungen angebe, daß das empirische Mischungsgesetz der alkalifreien Aluminiumaugite so gut als es jetzt möglich begründet sei und daß die Erläuterung desselben durch die Annahme von vier Verbindungen so lange eine Berechtigung besitze, als ein Gegenbeweis nicht erbracht wurde, so möge dies nicht so gedeutet werden, als ob ich letztere Auffassung als die einzige richtige betrachte. Ich halte es vielmehr für möglich, daß die einfachere Annahme von drei Komponenten SiCaO_3 , SiMgO_3 , Al_2O_3 , wenn diese unter einen neuen Gesichtspunkt gestellt wird, die Oberhand gewinnt.

Es kann auffällig erscheinen, daß in der Abhandlung BOEKE's, wie auch in dessen letzter Notiz, immer nur die von mir herührenden Annahmen angefochten werden, die von anderen Forschern aufgestellten unbehelligt bleiben. Dies birgt jedoch, wie ich schon früher bemerkte und wie mir der Autor brieflich bestätigte, keine persönliche Spurze, ist vielmehr, wie aus der letzten Publikation erkennbar, nur durch die „Beliebtheit“ und den „Erfolg“ der ersten Annahmen hervorgerufen.