

Die molekulare Einheit von Pyrosmalith.

Von

B. Goßner und F. Mußnug in München.

Inhalt.

Es werden die Konstanten des Kristallgitters von Pyrosmalith bestimmt, mit dem Ziele, aus dem Gewicht der strukturellen Einheit die Kenntnis der molekularen Einheit zu gewinnen.

1. Ableitung einer Formel auf chemischer Grundlage.

Die Zusammensetzung des Pyrosmalithes findet man durch recht verschiedenartige und wenig einfache Formeln dargestellt. So trifft man z. B. in den »Mineralogischen Tabellen« von Groth und Mieleitner vom Jahre 1924 das Formelbild $(SiO_4)_{10}Mn_{11}(MnCl)_2H_{16}$ an. Eine einfachere Darstellung der Zusammensetzung hat 1908 F. Zambonini¹⁾ in der Formel $(SiO_3)_3[R(OH, Cl)]_4H_2$ durch die Annahme einer Vertretung $OH = Cl$ versucht. Daß es bisher noch nicht gelungen ist, die molekulare Einheit dieses Silikates mit Sicherheit zu erkennen, hat seine Ursache darin, daß bei Silikaten im allgemeinen die Ableitung einer Formel aus den analytischen Grundlagen unmöglich wird, sobald die Zahl der zu bestimmenden Bestandteile größer ist, und damit die Erkennung der isomorphen Vertretung nicht mehr eindeutig erscheint.

Es wird zunächst der Versuch einer Ableitung eines möglichst einfachen, formelmäßigen Bildes aus vorliegenden chemischen Untersuchungen unternommen. Dazu diene eine von F. Zambonini²⁾ mitgeteilte Analyse des Pyrosmalithes aus der Bjelke-Grube von Nordmarken (Nr. I). Es kann dann gleich die entsprechende Auswertung einer Analyse des Friedelites von Franklin Furnace (Nr. II), welchen W. T. Schaller³⁾ untersucht hat, beigelegt werden. Wir kommen dabei auf eine molekulare Einheit, welche in der Form $Si_3O_7Mn \cdot 3Mn(OH, Cl)_2$ dargestellt wird.

Die folgende Tabelle enthält die aus den angeführten Analysen abgeleiteten Molekularverhältniszahlen in einer Verteilung, welche dem vermuteten Formelbild entspricht:

1) Atti Accad. Napoli, **16**, Nr. 4. 1908.

2) Z. Krist. **34**, 556. 1904.

3) Z. Krist. **47**, 582. 1907.

Nr.	Si_3O_7Mn	$3Mn(OH, Cl)_2$	Differenz
I	0,0077 Si_3O_7Ca	0,2286 $Fe(OH)_2$	+ 0,008 MnO
	0,0275 Si_3O_7Mg	0,0586 $MnCl_2$	+ 0,058 H_2O
	0,1578 Si_3O_7Fe	0,2918 $Mn(OH)_2$	
	0,193	0,579	
II	0,0129 Si_3O_7Zn	0,0483 $MnCl_2$	+ 0,024 MnO
	0,0243 Si_3O_7Mg	0,5292 $Mn(OH)_2$	+ 0,025 H_2O
	0,0113 Si_3O_7Ca	0,5775	
	0,0202 Si_3O_7Fe		
	0,1238 Si_3O_7Mn		
	0,1925		

In der mit »Differenzen« bezeichneten Spalte ist angegeben, um welchen Betrag die Zahlen in der Tabelle die gefundenen Molekularverhältniszahlen überschreiten. Diese Überschreitungen sind angesichts gewisser Mängel in der Kristallbeschaffenheit nicht sehr groß. Die größeren Differenzen bei den Zahlen für das Wasser können auf Rechnung eines teilweisen Verlustes dieses flüchtigen Bestandteiles gesetzt werden. Der vermuteten molekularen Einheit des Pyrosmalithes, welche in der Formel $Si_3O_7(Mn, Fe) \cdot 3(Mn, Fe)(OH, Cl)_2$ zur Darstellung gelangt ist, kommt also bereits ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zu. Wir werden eine Bestätigung finden, wenn wir das der Analyse Nr. 1 zugehörige Molekulargewicht $M = 528,9$ mit dem Gewicht der strukturellen Einheit des Kristalles in Verbindung bringen.

2. Die Konstanten des Kristallgitters.

Die Kristalle des Pyrosmalithes werden der trigonal-skalenoedrischen Klasse zugeordnet. Diese Zuordnung gründet sich weniger auf Beobachtungen bezüglich der Kristallform, weil in den selten auftretenden Rhomboederflächen die Kennzeichen der Symmetrieklasse nicht mit voller Deutlichkeit festzustellen sind, als auf die begründete Annahme, daß die nahe Verwandtschaft des Silikates mit dem Friedelit in chemischer Hinsicht der Gleichheit der Symmetrieklasse entspreche. Ein Laue-Diagramm für die Basisfläche (0001) eines Kristalles von Nordmarken ergibt mit Sicherheit die trigonale Symmetrie. Am Bilde selbst machen sich Unvollkommenheiten und Störungen im benutzten Kristallblättchen bemerkbar. Aber außer der trigonalen Drehungsachse sind offenbar auch noch Symmetrieebenen vorhanden. Andererseits hatten Versuche zur Prüfung der Frage, ob den Kristallen die Eigenschaft der polaren Pyroelektrizität zukomme, ein negatives Ergebnis. Somit dürfte die Zuordnung der Kristalle zur trigonal-skalenoedrischen Klasse in hohem Grade sicher gestellt sein.

Die Kantenlängen des Elementarkörpers von der Form des hexagonalen Prismas sind

$$a = 13,44 \text{ \AA}$$

$$c = 7,20 \text{ \AA}$$

Dabei ist die Gitterkonstante a aus den Reflexen $10\bar{1}0$, $20\bar{2}0$, $40\bar{4}0$, der Wert für die Kante c aus den Reflexen 0001 , 0002 , 0003 , 0005 und 0006 abgeleitet. Nicht gefunden wurde Reflex $30\bar{3}0$; 0004 erscheint sehr schwach.

Zur Kontrolle und zum Zwecke der Raumgruppenbestimmung sei noch folgende Tabelle von Parametern, welche aus Schichtlinienabständen auf den Drehspektrogrammen abgeleitet sind, mitgeteilt:

Identitätsabstand in \AA	a	c	(1120):(0004)	(10\bar{1}1):(01\bar{1}1)
Beobachtet	13,44	7,20	23,4	15,34
Berechnet	—	—	23,3	15,26

Die Raumgruppe bestimmt sich aus folgenden Tatsachen: Die Basis (0001) reflektiert in allen Ordnungen, bezogen auf ein hexagonales Achsenkreuz. Der Elementarkörper ist also nicht von rhomboedrischer Gestalt, sondern es liegt dem Kristall die im hexagonalen Prisma dargestellte Translationsgruppe Γ_h zugrunde. Von den noch bleibenden Raumgruppen scheiden dann D_{3d}^2 und D_{3d}^4 aus, weil diesen ein Ausfall der ungeraden Ordnungen der Reflexion von (0001) entsprechen würde.

Am Laue-Diagramm für (0001) läßt sich weiterhin feststellen, daß die in der dreizähligen Drehungsachse sich schneidenden Symmetrieebenen senkrecht zur Gittergeraden mit dem kleinen Parameter ($a = 13,44 \text{ \AA}$) in der Basisebene (0001) orientiert sind. Aus dieser Tatsache folgt dann schließlich die Zuordnung zur Raumgruppe D_{3d}^3 .

Aus den Dimensionen des Elementarkörpers ergibt sich mit Hilfe der Dichte $s = 3,16$ das Gewicht der strukturellen Einheit $z \times M \times 1,655 \times 10^{-24}g = 2154 \times 1,655 \times 10^{-24}g$. Man erhält weiter mit $z \times M = 2154$ und dem oben angegebenen Werte $M = 528,9$ für die zugehörige Zahl der enthaltenen Moleküle $z = 4,06$. Damit dürfte als bewiesen angesehen werden, daß dem Pyrosmalith die molekulare Einheit von dem Atombestand $Si_3O_7(Mn, Fe) \cdot 3(Mn, Fe)(OH, Cl)_2$ zugrunde liege. Der zugehörige Elementarbereich enthält vier Moleküle dieser Art.

Aus den Gitterkonstanten ergibt sich ein Achsenverhältnis $a:c = 1:0,536$.

Eine engere Beziehung zu Mineralien der Glimmer- und Chloritgruppe, welche man vermutet hat, tut sich weder in diesem Achsenverhältnis noch in den Gitterkonstanten kund. Die gefundene strukturelle Kenn-

zeichnung ist vielmehr mit dem vorwiegend dicksäuligen Habitus der Kristalle im Einklang, wie auch mit der Tatsache, daß die Spaltbarkeit nach (0001) wesentlich weniger vollkommen als bei den genannten Silikatgruppen ist.

Dagegen findet man beim Dioptas das Achsenverhältnis $a:c = 1:0,535$ und die Parameter $a = 14,49 \text{ \AA}$ und $c = 7,75 \text{ \AA}$ ¹⁾. Die Ähnlichkeit ist auffallend, aber offenbar nur eine scheinbare. Dem Dioptas kommt ein Elementarkörper von rhomboedrischer Gestalt zu. Das hexagonale Prisma mit den genannten Kantenlängen enthält 18 Moleküle $\text{SiO}_2 \cdot \text{CuO}_2\text{H}_2$ oder 18 Si , 18 Cu , 36 O und 36 (OH), während im Elementarparallelepiped von Pyrosmalith sich 12 Si , 16 Mn , 28 O und 24 (OH) finden. Die Volumina der Elementarbereiche (in 10^{-24} cm) sind V_1 (Dioptas) = 1440, bez. V_2 (Pyrosmalith) = 1126. Das Verhältnis der Summen ($\text{O} + \text{OH}$) ist $48:43$ und es ist erwähnenswert, daß das Verhältnis $V_1 (= 18 \times 80) : V_2 (= 13 \times 86,5) = 18,0:14,0$ diesem sehr nahe kommt. Der Gesamtheit der am Elementarbereich erkennbaren geometrischen Beziehungen zwischen beiden Silikaten dürfte eine gewisse Ähnlichkeit in der Verteilung der Sauerstoffatome und der Hydroxylgruppen zugrunde liegen. Es ist außerdem die Dichte beider Silikate verhältnismäßig groß. Ferner ist $a:c = 1:0,536 = 1:\frac{1}{3} \times 1,608 \sim 1:\frac{1}{3} \times 1,633$. Die Summe dieser Tatsachen scheint auf die Annäherung an eine dichte Packung der Sauerstoffatome hinzudeuten. Auf diese Weise würde sich eine gewisse Ähnlichkeit in der Verteilung der Anionen ergeben, welche dann geometrische Beziehungen bewirkt. In der Einfügung der Kationen ergibt sich notwendig eine beträchtliche Unterscheidung, entsprechend der Verschiedenheit im molekularen Bestand, welche in der Gegenüberstellung Dioptas = SiO_4CuH_2 , bez. Pyrosmalith = $\text{SiO}_4\text{MnH}_2 + \frac{1}{3}\text{MnO}$ einen einfachen Ausdruck erhält. In den wesentlich verschiedenen Kohäsionsverhältnissen ist ein äußeres Kennzeichen für größere Unterschiede im Kristallgitter gegeben.

Eingegangen den 22. Dezember 1930.

1) Nach früheren Messungen, Ctrbl. Min., Abteilung A, 42. 1927.