Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Amphibolen. I. Mitteilung, Die Osannite von Alter Pedroso

Autor(en): **Jakob, J. / Brandenberger, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **11 (1931)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-12531

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Amphibolen
I. Mitteilung: Die Osannite von Alter Pedroso

Von *J. Jakob* und *E. Brandenberger* in Zürich

I. Chemischer Teil

(von *J. Jakob*)

1. EINLEITUNG

Vor einiger Zeit veröffentlichte C. BURRI in Zürich eine Arbeit: Zur Petrographie der Natronsyenite von Alter Pedroso (Provinz Alemtejo, Portugal). Siehe diese Zeitschrift, Band VIII, 374—437, 1928. Auf Seite 420 dieser Arbeit gibt der Verfasser eine Dreiecksprojektion: al'—fm'—alk', in der die Projektionspunkte sämtlicher Gesteinsanalysen genannter Gesteinsprovinz eingetragen sind, wobei innerhalb dieser Dreiecksprojektion alle ungefähr auf eine Gerade zu liegen kommen. Die beiden extrapolierten Endpunkte dieser Geraden entsprechen den Projektionspunkten der Alkalifeldspäte und deren Stellvertreter einerseits und der Osannite andererseits. Die verschiedenen Magmen dieser Provinz können offensichtlich aufgefasst werden als verschiedene Mischungen von Feldspat und dessen Stellvertreter mit Osannit. Die Projektionspunkte der mehr leukokraten Gesteine fügen sich besser der linearen Anordnung als die der mehr melanokraten, besonders Osannit führenden Gesteine. Gegen das Osannitende hin wird die Streuung der Projektionspunkte recht beträchtlich, was offensichtlich mit der variablen Zusammensetzung der Osannite in Zusammenhang steht.

Trotzdem in der erwähnten Arbeit bereits drei chemische Analysen von Osannit von dieser Lokalität stammend mitgeteilt sind, fühlte ich mich veranlasst, den Osannit von Alter Pedroso einer erneuten und eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Die chemisch-analytischen Resultate waren derart überraschend und völlig neuartig, dass eine röntgenometrische Untersuchung dieser interessanten Minerale von höchstem Interesse war. Herr Dr. E. BRANDENBERGER hatte die Freundlichkeit, den röntgenometrisch-kristallstrukturellen Teil der Untersuchungen zu übernehmen, wofür ihm hierorts der beste

Dank ausgesprochen sei. Herrn Dr. C. BURRI danke ich für die gütige Überlassung des Untersuchungsmaterials.

2. METHODISCHES ZUR CHEMISCHEN ANALYSE

Über die Bestimmung der Basen soll hier nichts gesagt werden, es wurden hier im wesentlichen die gleichen Methoden angewandt, wie sie für die Glimmer beschrieben wurden.[1]) Es soll hier nur etwas über die Bestimmungen des Wassers und des freien Sauerstoffs gesagt werden.

Die Bestimmung der Basen wurde mit aller nur denkbaren Vorsicht durchgeführt und dessen ungeachtet ergab die erste Analyse (ohne H_2O) eine Summe von bloss 9 5.0 8 Gewichtsprozente. Irgendwelche Anionen, wie Cl, F, S oder SO_3, waren nicht nachzuweisen. Vorwegnehmend sei mitgeteilt, dass der Wert für H_2O bloss 1.57 erreicht. Daraus ergibt sich eine Gesamtsumme von 96.65. Nun gilt leider das Gesetz, dass alle Materie aus 100.00 % besteht, was können nun die fehlenden 3.35 % sein? Der Gang der Analyse und mehrfache Kontrollbestimmungen waren derart, dass für diese fehlenden 3.35% einzig freier Sauerstoff in Frage kommen kann.

Für die Bestimmung von freiem Sauerstoff in Silikaten haben wir keine Methode, es bleibt uns nichts anderes übrig, als denselben durch die Differenz (100.00 — gefundene Summe) zu bestimmen. Ein solches Vorgehen erfordert aber, dass die gefundene Summe der Basen plus Wasser hochgradig genau einem absolut richtigen Wert entspricht. Es ist daher äusserst wichtig, auch den Gehalt an H_2O genau zu ermitteln.

Wird aus einer Hornblende, die wesentliche Mengen an FeO enthält, vorhandenes Wasser durch Erhitzen ausgetrieben, dann wird der grösste Teil des H_2O zu H_2 reduziert auf Kosten des FeO, welches oxydiert wird. Wie gross dieser Effekt sein kann, sollen zwei Beispiele dartun:

Lokalität:	Gehalt an FeO:	Wasserbestimmung nach Penfield:	richtiger Wert:
Hegau	6,26	0,15	1,49
Parpaner Rothorn	9,92	1,78	2,83

Es sind sicher verschiedene Faktoren, die für den Grad der Reduktion des Wassers massgebend sind, sicherlich spielen hiebei konstitutionelle Faktoren eine wesentliche Rolle.

In der Bestimmung des Wassers wurde nun in der folgenden Weise vorgegangen. Die gepulverte Substanz wurde in einem Ver-

[1]) Zeitschrift für Kristallographie, Band **64**, 430—454, 1927.

brennungsofen, wie solche gegenwärtig von der Firma Heraeus in Hanau geliefert werden, im absolut trockenen Sauerstoffstrom verbrannt und das ausgetriebene Wasser in einem Chlorcalzium-absorptionsgefäss aufgefangen und gewogen. Zweckdienlich wurde hiebei ein Quarzrohr als Verbrennungsrohr verwendet und darin der Raum zwischen Porzellanschiffchen und Absorptionsgefäss mit Kupferoxydspiralen und gekörntem Kupferoxyd gefüllt. Die erhaltenen Werte waren sehr gut. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass das Porzellanschiffchen mit der Substanz vor und nach der Verbrennung gewogen werden kann, was unter Umständen von grossem Vorteil sein kann. Die genaueren Einzelheiten sollen in einer späteren Veröffentlichung eingehender besprochen werden.

Der Gehalt an freiem Sauerstoff: O_2 wurde schliesslich durch die Differenz bestimmt.

3. DIE CHEMISCHEN ANALYSEN VON OSANNIT

Es wurden total drei Analysen ausgeführt und zwar in der Reihenfolge, in der sie hier aufgeführt sind.

O 1. Zwei bis drei cm grosse Kristalle von Osannit aus einem Aegirin-Osannit-Pegmatit. Der Osannit ist hier mit einem Aegirin verwachsen, welch letzterer vom Verfasser ebenfalls analysiert wurde. Die Resultate finden sich in der zitierten Arbeit von C. Burri auf Seite 391.

O 2. Einige dm grosser Kristall aus einem Osannitpegmatit.

O 3. Ebenfalls aus einem Osannitpegmatit, ein sehr grosser Kristall.

Die Analysen O 1 und O 2 wurden vom Verfasser ausgeführt. Die Analyse O 3 wurde unter meiner Leitung von Dr. D. Giusca ausgeführt, mit Ausnahme der Alkalien und des Wassers, welch letztere ebenfalls durch den Verfasser selbst bestimmt wurden. Die Resultate sind die folgenden:

	O 1	O 2	O 3
SiO_2	48,35	47,35	47,54
TiO_2	0,40	0,51	0,20
ZrO_2	0,00	—	—
Al_2O_3	1,08	3,13	1,88
Fe_2O_3	13,19	14,77	15,97
FeO	20,27	20,38	22,74
MnO	1,28	0,49	0,63
MgO	0,28	0,00	0,00
CaO	0,64	1,21	1,45
Na_2O	7,59	7,13	6,02
K_2O	2,00	2,20	1,86

	O 1	O 2	O 3
H_2O (+110°)	1,57	1,49	1,91
H_2O (−110°)	0,00	0,00	0,00
O_2	3.35	1,34	0,00
	100,00	100,00	100,20

Bei diesen Analysen ist das besonders auffallend, dass die Summe von Al_2O_3, Fe_2O_3 und FeO das Wesentliche ist, das von O 1 bis O 3 hin zunimmt. Es ergeben sich nämlich folgende Zahlen hiefür:

O 1	O 2	O 3
34,54	38,28	40,59

Berechnen wir die Molekularprozente, dann ergeben sich folgende Werte:

	O 1	O 2	O 3
SiO_2	51,69	52,80	53,24
TiO_2	0,32	0,43	0,17
Al_2O_3	0,68	2,06	1,24
Fe_2O_3	5,31	6,20	6,73
FeO	18,12	19,00	21,30
MnO	1,16	0,46	0,60
MgO	0,44	0,00	0,00
CaO	0,73	1,44	1,74
Na_2O	7,87	7,70	6,52
K_2O	1,36	1,57	1,33
H_2O	5,60	5,54	7,13
O_2	6,72	2,80	0,00
	100,00	100,00	100,00

Es stellt sich uns hier die Frage, ist die Erscheinung des Sauerstoffüberschusses, die hier zum ersten Mal festgestellt wird, eine ganz spezifische Erscheinung dieser portugiesischen Osannite, vielleicht durch den extrem hohen Gehalt an FeO und Fe_2O_3, oder durch den Alkaliüberschuss über die Summe der Sesquioxyde hinaus bedingt, oder lässt sich diese Erscheinung auch bei andern Hornblenden feststellen?

Bevor wir uns näher mit der Frage des Sauerstoffüberschusses befassen, muss diese Frage erst gelöst werden. Zu diesem Zwecke wurden drei weitere Hornblenden untersucht, deren Resultate hier ebenfalls mitgeteilt werden sollen.

4. CHEMISCHE ANALYSEN GEWÖHNLICHER HORNBLENDEN

Es wurden nun ferner noch folgende Hornblenden untersucht:

H 4. Amphibol aus einem Amphibolitzug im Peridotit von Ponte Creves, südlich von Finero, Val Cannobina, Italien. Ich ver-

danke das Material meinem Kollegen, Herrn Dr. C. BURRI, Zürich.

H 5. Metamorphe Hornblende aus einem Amphibolit vom Parpaner Rothorn, Kanton Graubünden. Dieses Material verdanke ich Herrn Dr. F. DE QUERVAIN, Zürich.

H 6. Einen Hornblendekristall aus den Auswürflingen des Hegau, gesammelt von Herrn Reallehrer LEUTENEGGER in Schaffhausen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	H 4	H 5	H 6
SiO_2	42,63	40,74	40,90
TiO_2	0,27	1,65	4,08
Al_2O_3	16,25	15,84	12,64
Fe_2O_3	4,52	2,94	2,82
FeO	4,02	9.92	6,26
MnO	0,10	0,17	0,10
MgO	16,01	11,67	14,18
CaO	11,25	10,93	11,31
Na_2O	1,65	1,24	2,09
K_2O	0,58	0,55	1,37
H_2O (+110°)	0,68	2,83	1,47
H_2O (−110°)	0,00	0,00	0,02
O_2	2,04	1,52	2,76
	100,00	100,00	100,00

Diese Hornblenden weisen verhältnismässig wenig FeO auf und ebenfalls nur geringe Mengen an Akalien, umgekehrt aber enthalten sie viel Tonerde, dennoch tritt bei allen diesen ein Analysenmanko auf, das auf ein Vorhandensein von überschüssigem Sauerstoff schliessen lässt.

In Molekularprozente umgerechnet, ergeben sich folgende Zahlen:

	H 4	H 5	H 6
SiO_2	41,99	39,26	39,29
TiO_2	0,20	1,19	2,94
Al_2O_3	9,42	8,99	7,16
Fe_2O_3	1,68	1,07	1,02
FeO	3,31	7,99	5,03
MnO	0,08	0,14	0,09
MgO	23,50	16,74	20,29
CaO	11,87	11,29	11,64
Na_2O	1,57	1,16	1,95
K_2O	0,37	0,34	0,84
H_2O (+110°)	2,23	9,08	4,71
H_2O (−110°)	0,00	0,00	0,06
O_2	3,78	2,75	4,98
	100,00	100,00	100,00

Bei diesen Analysen ist zu bemerken, dass die Wertigkeit des Titans immer noch eine umstrittene Sache ist. Sollte das Titan, entgegen der hier gemachten Annahme, dreiwertig sein, dann würde das den Gehalt an freiem Sauerstoff noch wesentlich erhöhen. Der Gehalt an freiem Sauerstoff dürfte zwar noch aus einem andern Grunde etwas höher sein. Meine Analysen silikatischer Minerale ergeben fast durchwegs Summen, die sich in den Grenzen von 100.05 bis 100.10 bewegen, seltener jedoch in den Grenzen von 100.00 bis 100.15. Man sollte deshalb auch hier die Summen der Gewichtsprozente nicht, wie das getan wurde, auf 100.00 ergänzen, sondern etwa auf 100.08, was ein Mehr an freiem Sauerstoff von 0.08 Gewichtsprozente betragen würde. Es wurde jedoch auf 100.00 aufgerundet, weil das objektiver erschien.

Diese hier festgestellten Analysenmankos, oder das Auftreten von freiem Sauerstoff, wurde bisher nur in Hornblenden, nicht aber in Augiten oder Biotiten festgestellt.

5. DAS VERHALTEN DER AMPHIBOLE IM GLÜHENDEN SAUERSTOFFSTROM

Die hier untersuchten Amphibole reagieren im glühenden Sauerstoffstrom sehr verschiedenartig. Man sollte glauben, dass gepulverte Hornblende dabei vorerst in der Weise reagieren würde, dass alles FeO zu Fe_2O_3 oxydiert würde, dem scheint aber gar nicht immer so zu sein.

In folgender Tabelle sind nun einige Daten, die dieses Verhalten beleuchten sollen, zusammengestellt. Es wurde die Gewichtsänderung festgestellt, die das eingewogene Substanzpulver durch das Glühen während mindestens einer Stunde im Sauerstoffstrom erfährt. Ferner wurde die Menge Sauerstoff in Gewichtsprozenten berechnet, die zur Oxydation des FeO zu Fe_2O_3, sowie des Ti_2O_3 zu TiO_2 nötig wäre. Letzteres natürlich unter der Annahme, dass alles Titan in den Amphibolen in dreiwertigem Zustande wäre. Weiter sei noch die Menge des bestimmten Wassers angegeben, sowie das Analysenmanko, oder der Gehalt an freiem Sauerstoff.

	O 1	O 2	O 3	H 4	H 5	H 61
Gewichtsänderung:	0,00	+0,54	−0,17	−0,223	−1,83	−0,26
FeO erfordert Sauerstoff:	2,25	2,26	2,54	0,45	1,10	0,70
Ti_2O_3 erfordert Sauerstoff:	0,04	0,05	0,02	0,03	0,165	0,41
Enthaltene Menge Wasser:	1,57	1,49	1,91	0,676	2,83	1,49
Freier Sauerstoff:	3,35	1,34	0,00	2,04	1,52	2,76

Alle diese Zahlen sind zu verstehen als Gewichtsprozente, bezogen auf die Gesamtanalyse.

H 4. Betrachten wir nun zuerst die Verhältnisse, wie sie von H 4 geboten werden. Durch die Verbrennung wurde eine Gewichtsabnahme von 0.223 % bedingt, zur Oxydation des FeO wurden 0.45% Sauerstoff benötigt, die Summe dieser beiden Grössen ergibt 0.673, was dem ausgetriebenen Wasser äquivalent wäre. Die Bestimmung des Wassers ergab nun den Wert 0.676, welcher mit der vorhin berechneten Grösse sehr gut übereinstimmt. Titan wird hier offenbar vierwertig vorliegen. Interessant ist hier ferner der Umstand, dass der freie Sauerstoff nicht ausgetrieben wurde, aber wie sollte das denn der Fall sein in einer Sauerstoffatmosphäre? Das Sauerstoffgitter wird offenbar durch das Glühen im Sauerstoffstrom erhalten.

O 1. Einen ganz besonders interessanten Fall haben wir in O 1. Hier ergab die Verbrennung keine Gewichtsveränderung, trotzdem die Menge des zur Oxydation des FeO benötigten Sauerstoffs 2.25% beträgt, wogegen Wasser nur 1.57 % bestimmt wurde. Das heisst so viel, dass entweder nicht alles FeO oxydiert wurde, was mit der immer noch sehr schwarzen Farbe des Mineralpulvers nach stattgehabter Verbrennung gut in Übereinstimmung wäre, oder aber dass ein Teil des zur Oxydation benötigten Sauerstoffs aus dem vorhandenen sehr grossen Betrag an freiem Sauerstoff bestritten wurde. Diese letztere Annahme scheint durch den Fall O 2 bestätigt zu werden, wogegen sie durch O 3 wiederum widerlegt wird.

O 2. Hier ergab sich eine Gewichtszunahme von 0.54 %. Es wurde hier offenbar infolge des viel geringeren Gehaltes an freiem Sauerstoff eine grössere Zufuhr von Sauerstoff nötig. Die Menge des bestimmten Wassers ist hier 1.49, addieren wir hierzu noch die Gewichtszunahme 0.54, dann ergibt sich eine Menge von zugeführtem Sauerstoff von 2.03 %, wogegen für die Oxydation des FeO total 2.26 % erforderlich wäre. Es ist also sehr wohl möglich, dass nicht alles FeO oxydiert wurde, einen Beweis hiefür bietet gerade Osannit O 3.

O 3. In diesem Falle haben wir es mit einer Gewichtsabnahme zu tun. Die enthaltene Menge Wasser wurde bestimmt zu 1.91 %, subtrahieren wir hier die Gewichtsabnahme von 0.17 %, dann ergibt sich, da hier kein freier Sauerstoff vorhanden ist, eine Zufuhr von Sauerstoff in der Höhe von nur 1.74 %, wogegen der zur Oxydation des FeO erforderliche Sauerstoff 2.54 betragen würde. Aus diesem Beispiele geht einwandfrei hervor, dass durch den Verbrennungsprozess nicht alles FeO oxydiert wird. Infolge des sehr geringen Gehaltes an Titan spielt hier die Vernachlässigung einer eventuellen Oxydation keine Rolle.

H 5. Hier haben wir einen Betrag für Wasser in der Höhe von 2.83. Subtrahieren wir hievon den Betrag für die Gewichtsabnahme 1.83, dann hätten wir an zugeführtem Sauerstoff bloss 1.00 %, wogegen einzig zur Oxydation des FeO im ganzen 1.10 % erforderlich wäre.

H 6. Einen ganz extremen Fall haben wir hier. In dieser Hornblende muss den erhaltenen Zahlen zufolge das Titan dreiwertig vorgelegen haben. Berechnen wir aus den ersten drei Zahlen den Wassergehalt, dann ergibt sich hiefür die Zahl 1.37, wogegen das Wasser zu 1.49 bestimmt wurde. Dieser letztere Fall zeigt uns, dass freier Sauerstoff offenbar nicht zur Oxydation des FeO in Frage kommt. Ob diese letztere Feststellung allgemeine Gültigkeit hat, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Die an den vorliegenden sechs Analysen gemachten Feststellungen gestatten leider noch keine allgemeingültigen Gesetzmässigkeiten abzuleiten; diese Untersuchungen sind ja bloss als ein erstes Tasten in dieser Richtung zu bewerten. Auffallend ist jedoch die Tatsache, dass selbst in den zahlreichen neueren Hornblendeanalysen anderer Analytiker dieser hier festgestellte Fehlbetrag, der als überschüssiger Sauerstoff aufgefasst werden muss, nie konstatiert wurde.

Untersuchungen über die Grösse des chemischen Elementarkörpers sollen in einer späteren Arbeit angestellt werden.

II. Röntgenographischer Teil

(von *E. Brandenberger*)

Eine röntgenographische Paralleluntersuchung sollte versuchen, die im ersten Teil zunächst an den Osanniten und dann auch an andern Gliedern der Amphibolgruppe festgestellten Anomalien in ihrem kristallstrukturellen Wesen zu erfassen, um dadurch die Deutung der eigenartigen Befunde der chemischen Analyse zu ergänzen. Gleichzeitig sollte die kristallographische Kennzeichnung der Osannite, die sich makroskopisch nur unvollständig erbringen lässt, vervollständigt werden. Methodisch schien es uns dabei wesentlich, dass zur Bestimmung der Gitterkonstanten dieselbe Probe verwendet wurde, die der chemischen Analyse und Dichtebestimmung gedient hatte. Diese völlige Identität des Untersuchungsmaterials dürfte eine notwendige Forderung sein, wenn es sich um kristallstrukturelle Untersuchungen handelt, die an komplex gebauten Stoffen Variationen innerhalb der Strukturtypen feststellen wollen. — Die Unter-

suchung der Osannite wurde dadurch wesentlich erleichtert, dass der Strukturtyp der Amphibole kürzlich durch B. E. WARREN[1]) eine Analyse erfahren hatte, welche insbesondere auch die Beziehungen der Amphibole zu den Augiten abzuklären vermochte. Durch Intensitätsvergleich mit in ihrer Atomanordnung bekannten Gliedern der Hornblendegruppe sollte sich die der Osannite leicht finden lassen.

Die Ausbildung der zur Verfügung stehenden Osannitkristalle war derart, dass neben Pulverdiagrammen einzig Drehaufnahmen um die c-Achse und Röntgengoniometeraufnahmen der Schichtlinien (hk0) und (hk1) in Frage kamen. Die Richtung [001], welche durch eine zum Teil recht ausgesprochene Faserstruktur der Osannite zum Ausdruck kommt, erlaubte allein eine genügend genaue Justierung der Kristalle, während Drehaufnahmen um [100] und [110] nicht die gewünschten Resultate ergaben. Der hohe Fe-Gehalt der Osannite zwang dazu, entweder bei Cr—K- oder Fe—K-Strahlung zu bleiben oder zu Mo—K-Strahlung überzugehen. Es wurde die erste Möglichkeit gewählt, um eine möglichst grosse Dispersion nach ϑ zu erzielen.

1. BESTIMMUNG DER GITTERKONSTANTEN UND DER ATOMANZAHLEN DER ELEMENTARZELLE.

Wegen der oben angegebenen aufnahmetechnischen Beschränkungen musste die Bestimmung der Gitterkonstanten in der folgenden Weise durchgeführt werden: Aus dem Schichtlinienabstand der Drehaufnahme um [001] liess sich ein roher c-Wert bestimmen, aus den Röntgengoniometeraufnahmen der Schichtlinie (hk0) ergaben sich direkt aus den Reflexionen (200), (400), (600), (800), bezw. (040), (080), (0 10.0), (0 12.0), (0 14.0) die Grössen $a \cdot \sin\beta$ bezw. b. Zur Kontrolle wurde mit diesen Werten die Gesamtheit der (hk0) durchindiziert. Mit diesen drei vorläufigen Parametern wurden die Pulverdiagramme, welche unter Verwendung von Steinsalz als Eichsubstanz hergestellt worden waren, indiziert und die Koeffizienten der quadratischen Form gegenüber der vorläufigen Bestimmung, wenn notwendig, korrigiert. Zur präzisen Ausmessung durften dabei nur Linien verwendet werden, welche sich durch die notwendige Schärfe auszeichneten, während die zahlreichen durch Koinzidenzen verwaschenen Linien unberücksichtigt bleiben mussten.

In Tabelle 1 sind die Daten der Pulveraufnahmen mit Fe—K-Strahlung in einer Kamera von 57.2 mm Durchmesser für die drei Osannitproben zusammengestellt. Sämtliche Linien wurden zunächst mit einem Metallmasstab ausgemessen und sodann die Lage der in-

[1]) B. E. WARREN, Z. Krist. 72, 42. 1929 und Z. Krist. 72, 493. 1930.

Tabelle 1. Pulverdiagramme der Osannite O1, O2, O3.
(Fe-K_α-Strahlung, Kameradurchmesser = 57,2 mm)

2s			NaCl		$2s_0$			$\bar{s}_0$	ϑ	q^2		(hkl)	J
O1	O2	O3	$2s_0$	(hkl)	O1	O2	O3			beob.	berechn.		
13,2	13,8	14,0			13,1	13,2	13,0	13,1	6°33′	0,0139	0,0141	(110)	stst
$25,1_5$	25,4				24,9	24,8		$24,8_5$	12 26	0,0496	0,0494	(040)	m
32,9	33,3	33,8			32,8	32,7	32,8	32,8	16 24	0,0852	0,0854	(23$\bar{1}$)	m
34,5	34,9				34,4	34,5		$34,4_5$	17 13	0,0936	0,0934	(240)	ms
36,1	36,6	37,1			36,0	36,0	36,1	36,0	18 00	0,1020	0,1017	(310)	stst
37,9	38,4				37,8	37,8		37,8	18 54	0,1122	0,1127	(32$\bar{1}$)	ms
40,3	40,8	41,2	40,2	(200)α									
41,7	42,2	42,6			41,6	41,6	41,6	41,6	20 48	0,1348	0,1348	(25$\bar{1}$)	stst
43,8	44,3	44,7			43,7	43,7	43,7	43,7	21 51	0,1481	0,1480	(16$\bar{1}$)	st
44,8	45,3	45,7			44,7	44,7	44,7	44,7	22 21	0,1546	0,1546	(002)	st
49,2	49,7	50,2			49,1	49,1	49,2	49,1	24 33	0,1845	0,1846	(251)	st
50,4	51,0				50,3	50,4		$50,3_5$	25 $10,_5$	0,1934	0,1933	(112)	m
52,8	53,2	53,7	52,4	(220)β	52,7	52,6	52,6	52,6	26 18	0,2098	0,2113	(36$\bar{1}$)	diff
55,4	56,0				55,4	55,4		55,4	27 42	0,2310	0,2313	(40$\bar{2}$)	m
	57,5					56,9			28 27	0,2426	0,2423	(45$\bar{1}$)	ms
$58,1_5$	58,8	59,3	$58,1_5$	(220)α									
	65,5					64,9			32 27	0,3077	0,3080	(010.0)	ms
71,4	72,0	72,5			71,4	71,4	71,4	71,4	35 42	0,3639	0,3632	(56$\bar{1}$)	st
73,2	73,9	74,3			73,2	73,2	73,2	73,2	36 36	0,3801	{0,3738 0,3837	(480) (111,0)	} diff
74,8	75,3				74,8	74,7		$74,7_5$	37 $22,_5$	0,3939	0,3937	(25$\bar{3}$)	m
	76,1							75,5	37 45	0,4006	0,3974	(600)	diff
78,9	79,6	$80,0_5$			78,9	79,0	$78,9_5$	$78,9_5$	39 $28,_5$	0,4320	0,4319	(16$\bar{3}$)	st
85,1	85,7	86,2			85,1	85,1	85,1	85,1	42 33	0,4888	0,4880	(561)	stst
86,9	87,5	88,1	86,9	(400)α									
89,1	89,6	90,1			89,1	89,0	89,0	89,4	44 30	0,5251	0,5258	(71$\bar{2}$)	mst
91,5	92,1				91,5	91,5		91,5	45 45	0,5484	0,5461	(710)	diff
	96,4					95,8			47 54	0,5884	0,5880	(651)	mst
	97,5					96,7			48 24	0,5977	0,5981	(012.2)	mst
	99,8					99,1			49 33	0,6190	0,6192	(004)	m
100,5	101,1	101,6	100,5	(420)α									
108,2	108,7	109,1			108,2	108,2	108,1	108,2	54 06	0,7014	0,7020	(602)	m
114,7	115,1	115,7	114,7	(422)α									

$$q^2 = 0{,}0110\,h^2 + 0{,}0030_8\,k^2 + 0{,}0387\,l^2 - 0{,}0125\,hl$$

$a = 9{,}98 \pm 0{,}03$ Å.E. $b = 18{,}0_2 \pm 0.06$ Å.E. $c = 5{,}33 \pm 0{,}02$ Å-E.

$\beta = 107°34'$.

tensiven Linien relativ zu den Steinsalzlinien mit dem Messmikroskop bestimmt. Man erkennt aus den mitgeteilten Werten der Linienabstände 2 s, dass dieselben bis auf ± 0.1 mm übereinstimmen. Für die mit dem Messmikroskop gemessenen Differenzen „(310) Osannit: (200) Steinsalz" wurden z. B. in mm die Werte 2.04 (Osannit I),

2.05 (Osannit II), 2.06 (Osannit III) erhalten. Um die Übereinstimmung der Gitterkonstanten der drei Osannitproben einer weitern Prüfung zu unterziehen, wurden zudem Aufnahmen an Gemischen der verschiedenen Osannitproben und zwar der Interferenzen mit Ablenkungswinkeln $2\vartheta > \frac{\pi}{2}$ ausgeführt, welche dieselbe vollkommene Linienschärfe ergaben wie die Aufnahmen an den Einzelproben. Eine solche Aufnahme ist in Fig. 1 wiedergegeben.

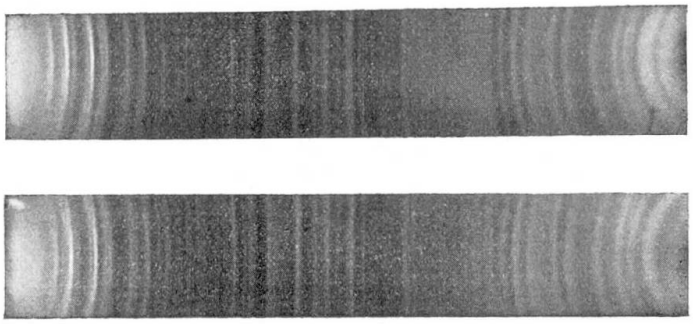

Fig. 1. Pulverdiagramme an Osanniten (Fe—K-Strahlung).
Oben: Gemisch zweier Osannite (O 2 + O 3).
Unten: Reiner Osannit (O 3).
Die ϑ-Werte nehmen von links nach rechts zu.

Die drei Osannite stimmen somit trotz der Variation in der chemischen Zusammensetzung und dem damit wechselnden Manko in der Analysensumme in ihren Gitterkonstanten und damit in ihrem Elementarzellenvolumen überein. Eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Manko in der Analysensumme besteht demnach nicht. Die Auswertung der quadratischen Form führte auf die folgenden Gitterkonstanten

$$a = 9{,}98 \pm 0{,}03 \text{ Å.E.}, \quad b = 18{,}0_2 \pm 0{,}06 \text{ Å.E.}, \quad c = 5{,}33 \pm 0{,}02 \text{ Å.E.}$$
$$\text{und} \quad \beta = 107^\circ 34',$$

woraus sich das Achsenverhältnis $a:b:c = 0.296:1:0.554$ ergibt. Verglichen mit den von B. E. Warren, K. Johansson,[1]) B. Gossner und F. Mussgnug[2]) mitgeteilten Parametern an andern Hornblenden ist bei ungefähr gleichbleibender c-Konstante eine kleine Vergrösserung der b- und eine wesentlichere Zunahme der a-Konstante zu erkennen.

[1]) K. Johansson, Z. Krist. 73, 31. 1930.

[2]) B. Gossner und F. Mussgnug, Z. Krist. 72, 111. 1929. Dort auch Hinweise auf weitere Arbeiten.

In Tabelle 2 sind die mit den erwähnten Gitterkonstanten, welche auf ein Elementarvolumen von $914.4 . 10^{-24}$ cm³ führen, berechneten Atomanzahlen für die drei Osannite zusammengestellt. Dabei sind zum Vergleich neben den reellen Atomanzahlen die idealen Atomanzahlen angeführt, d. h. die Anzahl Atome jeder Sorte, welche auf 48 O-Atome, wie sie der Idealbauplan der Amphibole besitzt, entfallen.

Tabelle 2. Reelle und ideale Atomanzahlen der Osannite O 1, O 2, O 3.

	Osannit O 1				Osannit O 2				Osannit O 3			
	In der Elementarzelle		Auf 48 O-Atome bezogen		In der Elementarzelle		Auf 48 O-Atome bezogen		In der Elementarzelle		Auf 48 O-Atome bezogen	
	Metall-Atome	O-Atome	Metall-Atome	O-Atome	Metall-Atome	O-Atome	Metall-Atome	O-Atome	Metall-Atome	O-Atome	Metall-Atome	O-Atome
SiO_2	15,11	30,22	14,51	29,01	14,72	29,44	14,66	29,31	14,76	29,52	15,05	30,12
Al_2O_3	0,40	0,60	0,40	0,60	1,15	1,72	1,14	1,71	0,69	1,04	0,70	1,05
TiO_2	0,09	0,18	0,09	0,18	0,12	0,24	0,12	0,24	0,05	0,10	0,05	0,10
Fe_2O_3	3,17	4,76	3,04	4,56	3,53	5,28	3,52	5,27	3,82	5,73	3,88	5,83
FeO	5,28	5,28	5,08	5,08	5,29	5,29	5,28	5,28	5,90	5,90	6,01	6,01
MgO	0,13	0,13	0,12	0,12	0,00	0,00	0,00					
MnO	0,34	0,34	0,32	0,32	0,13	0,13	0,13	0,13	0,16	0,16	0,17	0,17
Na_2O	4,58	2,29	4,41	2,20	4,30	2,15	4,28	2,14	3,63	1,81	3,70	1,85
CaO	0,21	0,21	0,21	0,21	0,41	0,41	0,40	0,40	0,48	0,48	0,49	0,49
K_2O	0,80	0,40	0,76	0,38	0,88	0,44	0.86	0,43	0,72	0,36	0,74	0,37
H_2O		1,64		1,57		1,54		1,54		1,98		2,01
O		3,93		3,77		1,56		1,56				
Σ	30,11	49,98	28,94	48,00	30,53	48,20	30,39	48,00	30,21	47,08	30,79	48,00

Ausser von den Osanniten 1—3 wurde ein Pulverdiagramm der Hornblende H 4 hergestellt, welches die in Tabelle 3 verzeichneten Interferenzen ergab. Die Auswertung des Diagramms führte auf die Gitterkonstanten

$$a = 9{,}89 \pm 0{,}03 \text{ Å. E.}, \quad b = 17{,}9_4 \pm 0{,}06 \text{ Å. E.}, \quad c = 5{,}32 \pm 0{,}02 \text{ Å. E.}$$
$$\text{und} \quad \beta = 106^0 19'$$

und damit auf ein Elementarvolumen von $904.6_5 . 10^{-24}$ cm³. Die sich hieraus ergebenden Atomanzahlen sind in Tabelle 4 erwähnt, wo gleichzeitig die idealen Atomanzahlen für die Hornblenden H 4—6 zu finden sind.

Tabelle 3. Pulverdiagramm der Hornblende 4.
(Fe-K_α-Strahlung, Kameradurchmesser = 57,2 mm)

2s	NaCl		$2s_0$	ϑ	H 4		(hkl)	J
	$2s_0$	(hkl)			q^2 beob.	q^2 berechn.		
33,3			33,3	16°39′	0,0877	0,0875	(23$\bar{1}$)	mst
34,6			34,6	17 18	0,0945	0,0940	(240)	m
36,2			36,2	18 06	0,1032	0,1030	(310)	stst
40,2	40,2	(200) α						
41,9			41,9	20 57	0,1368	0,1371	(25$\bar{1}$)	st
44,0			44,0	22 00	0,1500	0,1495	(16$\bar{1}$)	diff
44,5			44,5	22 15	0,1533	0,1536	(002)	
48,9			48,9	24 27	0,1831	0,1835	(251)	st
53,3			53,3	26 39	0,2151	0,2151	(36$\bar{1}$)	st
$58,1_5$	$58,1_5$	(220) α						
72,0			72,0	36 00	0,3693	0,3695	(56$\bar{1}$)	st
75,4			75,4	37 42	0,3997	0,3996	(600)	mst
79,1			79,2	39 36	0,4334	0,4335	(16$\bar{3}$)	mst
80,6			80,7	40 21	0,4468	0,4464	(012.0)	mst
84,6			84,7	42 21	0,4851	0,4855	(561)	stst
95,2			95,4	47 42	0,5847	0,5851	(651)	st
96,9			97,1	48 33	0,6005	0,6000	(012.2)	st
100,2	100,4	(420) α						

$$q^2 = 0{,}0111\,h^2 + 0{,}0031\,k^2 + 0{,}0384\,l^2 - 0{,}0116\,hl.$$

$a = 9{,}89 \pm 0{,}03$ Å.E. $b = 17{,}9_4 \pm 0{,}06$ Å.E. $c = 5{,}32 \pm 0{,}2$ Å.E.
$\beta = 106°19'$.

2. VERGLEICH DER REELLEN ATOMANZAHLEN MIT DEN IDEALEN

Die von B. E. WARREN abgeleitete Amphibolstruktur lässt sich zweckmässig im Sinne von F. MACHATSCHKI[1]) durch die Summenformel

$$R'_{2-3}\,R''_5\,(OH)_2\,(R'''_8\,O_{22})$$

darstellen, wobei die Symbole R', R'', R''' Gruppen von Metallatomen bezeichnen, welche gegenüber O gleiche oder ähnliche Bindungsabstände (mit andern Worten: ähnliche Ionenradien) besitzen. Nach der von WARREN und MACHATSCHKI gegebenen Darstellung der Isomorphieverhältnisse in der Amphibolgruppe umfasst die Gruppe R' die Atome Na, Ca, K, eventuell Mn, die Gruppe R'': Ti, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Mn, Al und die Gruppe R''': Si, Al. Die durch die Formel gegebene

[1]) Bereits vor einer abschliessenden kristallstrukturellen Untersuchung waren die Isomorphieverhältnisse in der Hornblendegruppe von F. MACHATSCHKI diskutiert worden, siehe Z. Krist. 71, 219. 1929.

Tabelle 4. Reelle und ideale Atomanzahlen der Hornblende H 4, ideale Atomzahlen der Hornblenden H 5 und H 6.

	Hornblende 4				Hornblende 5		Hornblende 6	
	In der Elementarzelle		Auf 48 O-Atome bezogen		Auf 48 O-Atome bezogen		Auf 48 O-Atome bezogen	
	Metall-Atome	O-Atome	Metall-Atome	O-Atome	Metall-Atome	O-Atome	Metall-Atome	O-Atome
SiO_2	12,24	24,48	11,98	23,98	11,54	23,08	11,53	23,06
Al_2O_3	5,50	8,25	5,38	8,07	5,28	7,92	4,18	6,28
TiO_2	0,06	0,12	0,06	0,12	0,35	0,70	0,86	1,72
Fe_2O_3	1,00	1,50	0,98	1,47	0,64	0,96	0,61	0,92
FeO	0,96	0,96	0,94	0,94	2,35	2,35	1,47	1,47
MgO	6,84	6,84	6,70	6,70	4,92	4,92	5,96	5,96
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03
Na_2O	0,92	0,46	0,90	0,45	0,68	0,34	1,14	0,57
CaO	3,46	3,46	3,38	3,38	3,31	3,31	3,41	3,41
K_2O	0,22	0,11	0,20	0,10	0,20	0,10	0,50	0,25
H_2O		0,65		0,64		2,67		1,40
O		2,20		2,15		1,61		2,92
Σ	31,22	49,05	30,55	48,00	29,31	48,00	29,69	48,00

Einheit ist in der Amphibolelementarzelle viermal enthalten, so dass dieselbe 16 Metallatome der Gruppe R''', 10 Metallatome der Gruppe R'' und 4—6 Metallatome der Gruppe R', also total 30—32 Metallatome gegenüber 48 Anionen, 44 O-Atomen und 4 (OH)-Gruppen, umfasst. Neben die Forderung, welche an die Verteilung der Metallatome auf die drei Gruppen hinsichtlich ihrer Grösse gestellt wird, tritt die weitere Bedingung des Valenzgleichgewichtes, die sich naturgemäss erst bei fixierter Zahl der (OH)-Gruppen unter den Anionen aussprechen lässt, wobei nach der PAULING'schen Regel Valenzgleichgewicht nicht nur für das Kristallgebäude als Ganzes, sondern für jedes einzelne Anion erfüllt sein soll.

Bei der Berechnung der chemischen Analysen im ersten Teil wurde wie üblich angenommen, dass die Bedingung des Valenzgleichgewichtes erfüllt sei, und dementsprechend jedes Metallatom mit der normalen Zahl Anionen abgesättigt. Die Summe dieser „Oxyde" ergab jedoch nicht die Gesamtmasse, woraus auf einen Überschuss an Sauerstoff im Betrage 100 — (Summe der „Oxyde") geschlossen wurde. Vor der Diskussion der experimentellen Daten soll vom kristallstrukturellen Standpunkte aus die Frage nach den grundsätz-

lichen Möglichkeiten eines Sauerstoffüberschusses in Silikatgittern gestellt werden. Die Erfahrungen an Silikatstrukturen haben gezeigt, dass die O-Atome zusammen mit den Metallatomen R''', die stets einen Verband bilden, welcher eine Anordnung von Tetraedern ($R'''O_4$) darstellt, den Bauplan einer Silikatstruktur weitgehend festlegen. Die andern Bestandteile, welche neben diesem Verband der O- und R'''-Atome in die Struktur eingehen können, sind durch die sterischen Verhältnisse und die Überschussladung der Gesamtheit der ($R'''O_4$)-Tetraeder gegeben. In einem solchen Gitter werden Kationen bezw. Anionen verschieden stark das Wesen der Struktur bestimmen, je nachdem ob sie diesem Gitterträger der ($R'''O_4$)-Tetraeder angehören oder nicht.

Ein Überschuss an Anionen bezw. ein Defizit an Kationen lässt sich in einer derart gebauten Struktur in der folgenden Weise erreichen:

a) In der valenzmässig neutralen Idealstruktur bleiben Metallatomplätze unbesetzt bei voller Besetzung der Anionenplätze. Die Zahl der Anionen ist dann die ideale, die der Kationen würde dagegen zu klein ausfallen. Eine solche Anomalie dürfte für die Metallatome ausserhalb des ($R'''O_4$)-Verbandes durchaus möglich sein; dies folgt in gewissem Sinne bereits aus dem Versuch von WARBURG, aus Silikaten durch Elektrolyse Metallatome wie Na zu entfernen, wobei ein entsprechender Abgang von Sauerstoff nicht beobachtet wird. Ein solcher tritt dagegen bei Erhitzen ein, indem die thermische Agitation erst die Zerstörung des ($R'''O_4$)-Verbandes zu bewirken vermag.

b) Die Idealstruktur kann nach der Zahl der Anionen und Kationen ungestört sein, so dass also die sämtlichen Plätze mit Atomen besetzt sind, wie es die ideale Basisgruppe verlangt. Ein Anionenüberschuss (defizit) kann in diesem Falle dann vorhanden sein, wenn an den Kationenplätzen Kationen kleinerer (grösserer) Wertigkeit sitzen, als es der Anzahl Anionen entspricht. Ein solcher Effekt ist nach den neuen Gesichtspunkten über die Isomorphie überhaupt[1]) zu erwarten, indem die Bindungsabstände (Ionenradien) und die Koordination der Metallatome oder Radikale und nicht deren Wertigkeit über die Möglichkeiten ihrer gegenseitigen Vertretung entscheiden. Weil in einer Silikatstruktur beispielsweise Si^{4+} durch Al^{3+}, Fe^{3+} durch Mg^{2+}, Ca^{2+} durch Na^{+}und K^{+} ersetzt werden können,

[1]) Eine Darstellung dieser Gesichtspunkte hat W. L. BRAGG in seiner zusammenfassenden Darstellung „The Structure of Silicates" gegeben (Z. Krist. 74, 237. 1930).

und zwar Kation für Kation und nicht Valenz für Valenz, ist ein Überschuss an Anionen bei idealer Anzahl Kationen und Anionen möglich, indem auf diese Weise das Valenzgleichgewicht bei zahlenmässig vollständiger Basisgruppe gestört werden kann. Der umgekehrte Ersatz führt auf ein Anionendefizit. Diese oder jene Störung des Valenzgleichgewichtes kann ohne wesentlichen Gitterumbau durch Abgabe von H^+, d. h. durch Übergang von $(OH)^-$ in O^{2-}, bezw. Aufnahme von H^+, d. h. durch Umwandlung von O^{-2} in $(OH)^-$, gehoben werden. Immerhin dürfte diese Möglichkeit vorzugsweise auf O-Atome ausserhalb des R'''O-Verbandes beschränkt sein. (Siehe hierzu eine Bemerkung von F. MACHATSCHKI, l. c.)

c) Schliesslich kann die Zahl der Anionen grösser als die formelmässig verlangte sein; die Bedeutung eines solchen, unmittelbaren Anionenüberschusses ist eine verschiedene, wenn die zusätzlichen Anionen in den $(R'''O_4)$-Verband eingehen oder ausserhalb desselben in die Struktur eingebaut werden. Im Falle der Amphibole würde eine Einlagerung von O-Atomen in die $(Si, Al)_4O_{11}$-Ketten deren partieller Übergang in die nächst Anionen-reichere, nämlich die im Diopsid vorhandene Si_4O_{12}-Kette bedeuten. Ein Einfügen der zusätzlichen O-Atome ausserhalb der $(Si, Al)_4O_{11}$-Ketten würde zur Struktur des Chrysotils[1]) überleiten, welche den gleichen $(R'''O_4)$-Tetraederverband in Form von $(Si, Al)_4O_{11}$-Ketten, aber dazwischen gelagert eine wesentlich grössere Zahl weiterer Anionen besitzt, wie es der Idealformel $Mg_6Si_4O_{11}(OH)_6 \cdot H_2O$ entspricht.

Zwischen den verschiedenen angeführten Möglichkeiten eines Anionenüberschusses kann zunächst die Betrachtung der Anionensummen und Kationensummen, die experimentell bestimmt wurden, entscheiden: zu kleine Kationensumme bei idealer Anionensumme führt auf a), ideale Anionen- und Kationensumme auf b) und schliesslich ideale Kationensumme und überschrittene Anionensumme auf c). Dabei stört die Variation der Kationensumme, wie sie bereits im Idealfall der Amphibolstruktur auftritt, zwar die Schärfe dieser Kriterien.

Die Kationensummen lauten O 1: 30.11; O 2: 30.53; O 3: 30.39 und H 4: 31.22. Bei den Osanniten liegen sie durchgehend nahe der untern Grenze (keine Besetzung der Punktlage A der Tremolitstruktur!); Fall a) ist somit auszuschliessen.

Die Anionensummen betragen: O 1: 49.98; O 2: 48.20; O 3: 47.08 und H 4: 49.05, die halben Summen positiver Valenzen dagegen O 1: 46.05; O 2: 46.64; O 3: 47.08 und H 4: 46.85, so dass die Zahl

[1]) B. E. WARREN and W. L. BRAGG, Z. Krist. 76, 201. 1930.

der unabgesättigten O-Atome für O 1: 3.93; O 2: 1.56 und H 4: 2.20 wird. Man bemerkt, dass in allen Fällen, in welchen analytisch ein Manko in der Analysensumme festzustellen war, die ideale Zahl der Anionen überschritten wird. Dabei muss die Genauigkeit der Anionenzahlen auf ca. 1 % veranschlagt werden, während das Verhältnis der Anionenzahlen der drei Osannite untereinander wegen der ausgezeichneten Übereinstimmung ihrer Elementarvolumen, welche sich genauer bestimmen lässt als deren absolute Grösse, einen kleinern Fehler, nämlich ca. 0.4 %, aufweisen dürfte. Es kann demzufolge darüber kein Zweifel bestehen, dass die Anionenzahlen der drei Osannite voneinander und von der idealen Anionenzahl abweichen und zwar beträgt die Abweichung zwischen O 1 und O 3 5.8 %. Für O 1 und H 4 ist damit der oben diskutierte Fall c) und zwar kombiniert mit b) nachgewiesen; für O 2 ist möglicherweise der Anionenüberschuss durch die Annahme b) allein erklärt (die Abweichung von 48 wäre dann durch Versuchsfehler bedingt und nicht reell).

Der in den Analysen nachgewiesene Fehlbetrag ist somit auch vom strukturellen Standpunkte aus als überschüssiger Sauerstoff anzusehen, indem die Summe der in den „Oxyden" gebundenen Sauerstoffatome die von der Idealstruktur geforderte Anzahl Anionen weit unterschreitet. Dieser Sauerstoffüberschuss der Analyse ist in der strukturellen Betrachtung als die Folge einer Vertretung von Metallatomen durch solche, welche gleiche oder ähnliche Bindungsabstände, aber kleinere Wertigkeit besitzen, in gleicher Anzahl zu deuten. Dem analytisch vorhandenen Sauerstoffüberschuss würde so zunächst kein Überschuss an Anionen im strukturellen Sinne entsprechen (Fall von O 2). Ein solcher kommt erst dadurch zustande, dass die Existenz unabgesättigter Anionen einen weitern Einbau solcher, über die ideale Anionenzahl hinaus, bedingt. Ferner ist auffallend, dass bei O 3, der eine normale Analysensumme ergab, eine Unterschreitung der idealen Anionenzahl vorliegt; auch dort ist ein Manko an positiven Valenzen bei idealer Kationensumme vorhanden. Das Gitter enthält jedoch nur so viele Anionen, als es der Zahl vorhandener positiver Valenzen entspricht, und bleibt somit unter der idealen.

Bei den experimentell bestimmten Anionenzahlen fallen weiterhin zwei Tatsachen auf, welche jedoch erst endgültig diskutiert wer-

den sollen, nachdem eine Überprüfung an weitern Hornblenden erfolgt ist. Erstens sind alle Anionensummen nahezu ganze Zahlen, nämlich für O 3: 47, O 2: 48, O 1: 50 und für H 4: 49. Sodann ist für O 3 und H 4 folgende Beziehung nahezu erfüllt: Der Betrag, um welchen die reelle Anionensumme die ideale überschreitet, ist gleich dem Betrag, um welchen die halbe Summe der positiven Valenzen die ideale Anionensumme unterschreitet. Für O 3 sind die Zahlen 46.05 und 49.98, Mittel 48.01 statt 48.00, für H 4 dagegen 46.85 und 49.05, Mittel 47.95. O 2 gehorcht hingegen einer solchen Beziehung nicht. Es ist selbstverständlich, dass die Bedeutung dieser beiden Befunde sich wesentlich verschieben wird, je nachdem ob die überzähligen Anionen in das (Si, Al)O-Gerüst eingehen oder zwischen die (Si, Al)O-Ketten gelagert werden. Hier soll in erster Linie die Tatsache festgehalten werden, dass ein Überschuss an Anionenvalenzen eine Überschreitung der idealen Anionenzahl bedingen kann. Unentschieden bleibt, ob diese überzähligen O-Atome in die $(Si, Al)_4O_{11}$-Ketten eingehen und diese z. T. in die Pyroxenketten $(Si, Al)_4O_{12}$ umwandeln, wobei zunächst die ausserhalb der $(Si, Al)_4O_{11}$-Ketten in der Amphibolstruktur auftretenden (OH)-Gruppen bezw. O-Atome erhalten blieben, oder ob die überschüssigen O-Atome zusätzlich zu diesen letztern Anionen der Amphibolstruktur eingelagert werden und damit eine ähnliche Rolle wie die (OH)-Gruppen in der Chrysotilstruktur übernehmen.

Um darüber Aufschluss zu erhalten, welcher Art die Metallsubstitutionen sind, die einen Überschuss an Anionenvalenzen bedingen, sind in Tabelle 5 die Metallatome im Sinne der oben gegebenen Summenformel in drei Gruppen R', R'' und R''' aufgeteilt. Es zeigt sich jedoch, dass man die von der obigen Formel verlangten Anzahlen erst erhält, wenn man einzelne Metallatome auf zwei der Gruppen aufteilt, wie dies der kritischen Grösse ihrer Bindungsabstände entspricht. Gegenüber den in den bisherigen Arbeiten über die Isomorphie in der Hornblendegruppe angenommenen Vertretungen sind für den Fall der Osannite zwei Erweiterungen notwendig:

1. Die Summe (Si + Al) ergibt in keinem Fall 16, sondern bleibt stets darunter. Aus diesem Grunde scheint es wahrscheinlich, dass in O 1: 0.49 Fe^{3+}-Atome, in O 2: 0.13 Fe^{3+}-Atome und in O 3: 0.55 Fe^{3+}-Atome in das R'''—O-Gerüst eintreten. Ein solcher Ersatz von Si durch Fe^{3+} ist von J. HEDVALL [1]) in Gemischen SiO_2—Fe_2O_3 künstlich herbeigeführt worden und dürfte daher sehr wahrscheinlich sein.

[1]) J. HEDVALL und P. SJÖMAN, Z. Elektrochem. 1931, 130.

2. Die Summe (Fe^{3+} + Fe^{2+} + Ti + Mg + Mn?) ist stets wesentlich kleiner als 10. Den Bindungsabständen (Ionenradien) nach am wahrscheinlichsten scheint ein Eintritt von Na^+ in die Punktlage der Mg-Atome der Idealstruktur. Derselbe würde für O 1: 1.48 Na-Atome, O 2: 1.06 Na-Atome und O 3: 0.62 Na-Atome betragen.

Tabelle 5. Die isomorphen Vertretungen in den Osanniten O 1, O 2, O 3 und in der Hornblende H 4.

	Metallatom	O 1	O 2	O 3	H 4	Idealzahl
R‴	Si^{4+}	15,11	14,72	14,76	12,24	16
	Al^{3+}	0,40	1,15	0,69	3,76	
	Fe^{3+}	0,49	0,13	0,55	—	
R″	Al^{3+}	—	—	—	1,74	
	Fe^{3+}	2,68	3,40	3,28	1,00	
	Fe^{2+}	5,28	5,29	5,90	0,96	
	Ti^{4+}	0,09	0,12	0,05	0,06	
	Mg^{2+}	0,13	—	—	6,22	10
	Mn^{2+}	0,34	0,13	0,16	0,02*)	
	Na^+	1,48	1,06	0,62	—	
R′	Mg^{2+}	—	—	—	0,62	
	Na^+	2,99	3,24	3,01	0,92	
	Ca^{2+}	0,21	0,41	0,48	3,46	4
	K^+	0,80	0,88	0,72	0,22	
	Δ	0,11	0,53	0,21	1,22	0

Δ = Überschuss an Metallatomen gegenüber Tremolit.

*) Ebensowahrscheinlich zur Gruppe R′ gehörig.

Aus der Tabelle erkennt man, dass ein Anionenvalenzüberschuss durch die Substitutionen von Si^{4+} durch Al^{3+} und Fe^{3+}, von Mg^{2+} durch Na^+, von Ca^{2+} durch Na^+ und K^+ erzeugt wird, dem ein Mehrverbrauch an negativen Valenzen durch die Vertretungen Mg^{2+} durch Fe^{3+}, Ti^{3+} bezw. Ti^{4+}, sowie von $(OH)^-$ durch O^{2-} entgegenwirkt. Die nicht vollständige Kompensation führt auf ein Manko an positiven Valenzen und damit zu freien Valenzen der Anionen, welche (offenbar als eine Folgeerscheinung) die Einlagerung weiterer Anionen über die ideale Zahl der Amphibolstruktur hinaus auslösen.

In Fällen mit einer Substitution von Si durch Al in grösserem Betrage hat B. E. WARREN den Eintritt weiterer Metallatome in eine Punktlage, welche im Idealfall nicht besetzt wird, angenommen, da

er Analysen fand, bei welchen parallel zu dieser Vertretung eine entsprechende Überschreitung der idealen Metallatomzahl 30 auftritt.[1]) In dieser Beziehung ist das Beispiel H 4 besonders lehrreich: Ein Ersatz Si durch Al findet im Betrage von 23.5 % statt, so dass ein Überschuss an negativen Valenzen von 3.76 für die $(Si, Al)_4O_{11}$-Ketten resultiert. Der Überschuss an Metallatomen über 30 beträgt dagegen nur 1.22, reicht also nicht aus, um das Manko an positiven Valenzen zu decken. Es folgt hieraus, dass auch in Fällen mit über 30 Metallatomen die Möglichkeit eines Anionenüberschusses gleichwohl besteht; die zusätzliche Einlagerung von Alkaliatomen verringert zwar den Anionenvalenzüberschuss, aber er braucht dadurch (wie im vorliegenden Fall) nicht völlig kompensiert zu werden.

3. DIE ATOMANORDNUNG DER OSANNITE.

Dass zwischen der Atomanordnung des Tremolits und derjenigen der Osannite weitgehende Analogien bestehen müssen, liess sich an Vergleichsaufnahmen, welche von Tremolit, Rusell New York aufgenommen wurden, leicht feststellen. Die Intensitätsverhältnisse auf einer Drehaufnahme um [001] und einer Röntgengoniometeraufnahme (hk0) zeigen sehr weitgehende Ähnlichkeit. Für die Unterschiede, welche sich für die Intensitäten einzelner Reflexe ergaben, wurde der Versuch gemacht, dieselben auf den Ersatz von Mg durch Fe und Na, sowie von Ca durch Ca, Na und K zurückzuführen. Während die erste Substitution das Streuvermögen der Basis erhöht, wird es durch die zweite, allerdings in geringerem Masse, herabgesetzt. Für die Zusatzamplitude in der Strukturamplitude[2]) erhält man den Ausdruck

$$\Delta S = (F_{Fe,Na} - F_{Mg})\{4 \cos 60^0\, k + e^{\pi i l} \cdot 4 \cos 33^0\, k + 2\} + \\ + (F_{Ca,Na,K} - F_{Ca}) \cdot e^{\pi i l} \cdot 4 \cos 105^0\, k,$$

(F sind die Atomfaktoren), wenn man annimmt, dass die Atomkoordinaten für den Tremolit unverändert im Osanngitter bestehen bleiben, was streng zwar sicher nicht erfüllt sein wird. Um die Intensitäten

[1]) Diese Überschreitungen der Kationensumme, welche WARREN für die idealen Atomanzahlen erhält, sind zwar nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht als stichhaltig anzusehen, indem ebensogut eine Unterschreitung der Anionensumme vorliegen kann, wie dies bei O 3 der Fall ist. H 4 beweist jedoch, dass Fälle mit der von WARREN geforderten Überschreitung der Kationensumme existieren; ihr Nachweis kann aber nur dadurch eindeutig erbracht werden, dass (wie eingangs betont) chemische Analyse, Bestimmung der Gitterkonstanten und der Dichte an vollständig identischem Material durchgeführt werden.

[2]) Die Funktion S selber siehe B. E. WARREN, l. c.

zwischen den Osanniten und Tremolit zu vergleichen, schreibt man den obigen Ausdruck zweckmässig als

$$\Delta S = \Delta F_1 \cdot \Delta_1 + \Delta F_2 \cdot \Delta_2 ,$$

so dass Δ_1 und Δ_2 rein geometrische Grössen sind. Ist $|\Delta S| \leqq |S|_{\text{Tremolit}}$, so folgt bei

$\|S\|_{\text{Tremolit}} > 0$	starke Intensitätszunahme bei	$\begin{cases} \Delta_1 > 0 \\ \Delta_2 < 0 \end{cases}$
	schwächere Intensitätszunahme bei	$\begin{cases} \Delta_1 > 0 \\ \Delta_2 > 0 \end{cases}$
	starke Intensitätsabnahme bei	$\begin{cases} \Delta_1 < 0 \\ \Delta_2 > 0 \end{cases}$
	schwächere Intensitätsabnahme bei	$\begin{cases} \Delta_1 < 0 \\ \Delta_2 < 0 \end{cases}$
$\|S\|_{\text{Tremolit}} < 0$	starke Intensitätszunahme bei	$\begin{cases} \Delta_1 < 0 \\ \Delta_2 > 0 \end{cases}$
	schwächere Intensitätszunahme bei	$\begin{cases} \Delta_1 < 0 \\ \Delta_2 < 0 \end{cases}$
	starke Intensitätsabnahme bei	$\begin{cases} \Delta_1 > 0 \\ \Delta_2 < 0 \end{cases}$
	schwächere Intensitätsabnahme bei	$\begin{cases} \Delta_1 > 0 \\ \Delta_2 > 0 \end{cases}$

Tabelle 6. Faktoren Δ_1, Δ_2 für verschiedene Tripel (h k l) (u = ungerade Zahl, g = gerade Zahl)

k	l = u, h = u		l = g, h = u		l = u, h = g		l = g, h = g	
	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2
0	2,000	-4,000	—	—	—	—	10,000	4,000
1	—	—	7,356	-1,036	-0,644	1,063	—	—
2	-1,628	3,464	—	—	—	—	1,628	-3,464
3	—	—	-2,624	2,828	-1,376	-2,828	—	—
4	2,676	-2,000	—	—	—	—	-2,676	2,000
5	—	—	-0,136	-3,864	7,864	3,864	—	—
6	7,804	0,000	—	—	—	—	0,196	0,000
7	—	—	1,444	3,864	6,556	-3,864	—	—
8	0,418	2,000	—	—	—	—	-0,418	-2,000
9	—	—	-1,818	-2,828	-2,182	2,828	—	—
10	-3,464	-3,464	—	—	—	—	3,464	3,464
11	—	—	7,996	1,036	0,004	-1,036	—	—
12	2,764	4,000	—	—	—	—	9,236	-4,000

In Tabelle 6 sind die Faktoren Δ_1, Δ_2 für die Tripel (hkl) bis k = 12 tabuliert worden, da dieselben auch bei weitern Unter-

suchungen nützlich sein können. Der Vergleich der Intensitäten der Osannite mit denen des Tremolits führt (bis auf wenige Fälle mit kleinen Intensitätsdifferenzen) tatsächlich auf Intensitätsverschiebungen, wie sie die Δ_1- und Δ_2-Werte fordern, so dass im Osannitgitter sicher eine sehr ähnliche Atomgruppierung vorliegt wie bei den übrigen Hornblenden. Eine systematische Prüfung der Intensitätsunterschiede soll im Verlauf weiterer Untersuchungen an Hornblenden vorgenommen werden.

Insbesondere wird eine Untersuchung von Überstrukturlinien wesentlich sein, indem sich daraus Aussagen über die Anordnung der Metallatome innerhalb der Gruppen R machen lassen. In einer Drehaufnahme um [001] des Osannits 2 mit Cr-Strahlung, die eine grosse Dispersion innerhalb der einzelnen Schichtlinien erzielte, liess sich in der ersten Schichtlinie (hk1) die Reflexion (001) nachweisen, welche für die ideale Amphibolstruktur raumgruppenmässig ausgelöscht sein sollte. Ihr Auftreten braucht jedoch nicht gegen die WARREN'sche Raumgruppenbestimmung, mit welcher alle übrigen Befunde unserer Diagramme übereinstimmen (zur Prüfung wurde auch eine Röntgengoniometeraufnahme (hk1) angefertigt), zu sprechen. Wenn nämlich in einem homogenen Gitterkomplex an seinen verschiedenen Punkten Streuzentren verschiedenen Streuvermögens auftreten, müssen die durch die Raumgruppe geforderten Auslöschungen nicht notwendig erfüllt sein. Weil im Falle der Osannite in die Punktlage der Metallatome R'' an die Stelle von Mg vorzugsweise Fe und Na eingehen, welche sich voneinander im Streuvermögen wesentlich unterscheiden (die F-Werte von Fe liegen ca. 120—150 % höher als diejenigen von Na), ist hier ein Auftreten einzelner, in der Idealstruktur verbotener Linien leicht zu verstehen. Da nach der VON LAUE'schen Theorie über Röntgeninterferenzen an Mischkristallen eine statistische Verteilung der Atome auf den gemischt besetzten Plätzen zu keinen neuen Interferenzen führen soll, müsste aus dem Auftreten verbotener Reflexe auf eine gesetzmässige Anordnung der Metallatome geschlossen werden, indem beispielsweise die Na-Atome unter den 10 Plätzen für Metallatome R'' bestimmte Lagen bevorzugen würden.

4. UNTERSUCHUNGEN AN GEGLÜHTEN AMPHIBOLEN

Wenn auch die bisherigen Röntgenuntersuchungen an (im Sauerstoffstrom) geglühten Amphibolen nur vorläufigen Charakter haben, so soll deren Ergebnis dennoch mitgeteilt werden:

Eine im Sauerstoffstrom geglühte Probe des Osannit 1, welche nach dem Glühen gesintert war (es handelt sich um eine andere Probe

als die in Teil I beschriebene), ergab ein Diagramm, in welchem die ursprünglichen Linien verschwunden und durch ein neues System von Interferenzen ersetzt waren. Die Linienschärfe hatte nur wenig abgenommen, trotzdem die Probe von der Glühtemperatur auf Zimmertemperatur abgeschreckt worden war.

Eine im Sauerstoffstrom geglühte Probe der Hornblende 4 liess dagegen ein Diagramm herstellen, welches nach dem Glühen dieselben Interferenzen aufwies wie jenes der Hornblende in ungeglühtem Zustande. Die Interferenzen hatten durch das Glühen in diesem Falle nichts an ihrer Schärfe eingebüsst. Auch hier erfolgte die Abkühlung der geglühten Probe auf Zimmertemperatur durch Abschrecken.

Es scheint die Untersuchung von verschieden stark geglühten und unter verschiedenen Sauerstoffdrucken geglühten Hornblenden für die Entscheidung der Rolle des überschüssigen Sauerstoffes in der Amphibolstruktur besonders aufschlussreich zu werden; eine Fortsetzung dieser Versuche ist deshalb vor allem beabsichtigt.

ZUSAMMENFASSUNG DER RÖNTGENOGRAPHISCHEN UNTERSUCHUNG

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung an Amphibolen, insbesondere an Osanniten, deren Analysensummen ein Manko aufweisen, sind folgende:

1. Die Summe der Kationen in der Elementarzelle ist für alle untersuchten Hornblenden die ideale. Die Summe der Anionen ist entweder die ideale (?) oder übersteigt die ideale bis um 4 %.

2. Der analytisch festgestellte Fehlbetrag an „Oxyden" ist daher als ein Überschuss an Anionen zu betrachten, welcher durch die isomorphe Vertretung von Metallatomen durch solche, die zwar gleiche Grösse, aber verschiedene Wertigkeit besitzen, bedingt wird. Dieses Auftreten von unabgesättigten Anionen kann dann zusätzlich eine Einlagerung von weitern Anionen, über die ideale Anionenanzahl hinaus, bewirken.

3. Die Volumen der Elementarzellen der Osannite sind vom Gehalt an überschüssigem Sauerstoff unabhängig.

4. Durch Glühen im Sauerstoffstrom kann eine Veränderung der Struktur eintreten. Die nähern Bedingungen, unter denen eine solche erfolgt, und diejenigen, unter welchen die Amphibolstruktur nicht zerstört wird, sollen durch weitere Versuche festgestellt werden.

Zürich, Mineralogisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Eingegangen: 1. Mai 1931.