

Manchmal bilden *an derselben Stelle* durchkreuzende Absonderungen die mannigfaltigsten Formen. Am häufigsten sind die Lithoklasen-Systeme mit drei Fallenrichtungen.

Die Tal-Erosion wird am meisten durch die unter 5—45° Fallwinkeln dahinziehenden lavabankartigen Absonderungen bedingt. Lavabänke und Lavatafeln die grössere Fallenwinkel aufweisen, als 45° Grad, gehören zu den Seltenheiten.

Die zahlreichen Absonderungen sind für den Bergbau und die Bearbeitung sehr günstig, weil aus schieferigen und rhomboidalen Structuren sich leicht Würfel abspalten lassen.

Für den Strassenbau bildet das Gestein des Tokajer-Berges ein sehr geeignetes Material.

Für den Hausbau dagegen sind die erwähnten Absonderungen ungünstig, infolge dessen sich aus dem Gestein keine Quader hauen lassen. Ferner ist auch die Festigkeit der Blöcke unsicher, weil auch noch andere unsichtbare Klüfte und Risse das Gestein durchsetzen.

## BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SILIKATE.

Von A. ENDRÉDY.\*

Viele Forscher suchten die Konstitution der Silikate aufzuklären. Die ersten Versuche, z. B. jene von RAMMELSBURG<sup>1</sup> bezweckten die rationellere Formulierung der durch die Analysen gewonnenen empirischen Resultate. Derartige Berechnungen konnten aber bezüglich der Konstitution der Moleküle keinen positiven Aufschluss geben. Eine bereits viel rationellere Grundlage liefern hiefür die Abbau- und Umgestaltungsversuche, die von LEMBERG,<sup>2</sup> THUGUTT<sup>3</sup> und CLARKE<sup>4</sup> durchgeführt wurden, oder die Untersuchungen G. TSCHERMAK's<sup>5</sup> und seiner Schüler bezüglich der Herstellung der Kieselsäurehydrate. Von den vielen Forschern will ich nur noch die Namen von GAUS,<sup>6</sup> VAN BEMMELEN,<sup>7</sup> STREMMER,<sup>8</sup> JORDIS<sup>9</sup> und VERNADSKY<sup>10</sup> nennen. Wie aus

\* Vorgetragen in der Fachsitzung der Ung. Geol. Gesellsch. am 19. Mai 1926.

<sup>1</sup> RAMMELSBURG: Mineralchemie.

<sup>2</sup> LEMBERG: Zeitschrift d. deutsch. Geol. Ges. 1876—1895.

<sup>3</sup> THUGUTT: N. JB. für Min. Beil. Bd. 9. 555. 1894.

<sup>4</sup> CLARKE: Am. Chem. Journ. [8] 245, 1899. [9] 117 u. 345 etc.

<sup>5</sup> G. TSCHERMAK: Sitzungsber. Wien. Akad. Abt. I. 1903—1910.

<sup>6</sup> R. GAUS: Doelter Hb. d. Mineralch. Bd. II.

<sup>7</sup> VAN BEMMELEN: Die Adsorption. Dresden, 1910.

<sup>8</sup> STREMMER: Z. B. für Mineralogie. 1908. 622—662.

<sup>9</sup> JORDIS: Z. f. anorg. Chemie. 1905. (43. p. 48.) etc.

<sup>10</sup> VERNADSKY: Z. f. Kristallographie 39, 50. (1901).

dieser Liste ersichtlich, beschäftigte dieses Problem viele Forscher, die erzielten Resultate sind aber noch immer nicht befriedigend. Eine weitere Aufzählung der Literatur wäre zwecklos, ich will nur noch zwei Forscher erwähnen, auf deren Versuche ich mich wiederholt berufen werde, namentlich JAKOB<sup>11</sup> und REYNOLDS.<sup>12</sup>

JAKOB fasste die Silikate im Sinne der WERNERSchen<sup>13</sup> Theorie als komplexe Salze auf, und suchte die konstituierenden komplexen Säuren aus den Resultaten der Analyse zu berechnen.<sup>14</sup> REYNOLDS<sup>15</sup> stellte die sog. „Silikalcyanide“ her, die er dann im Wasserdampfstrom oxydierte. Es gelang ihm z. B. durch die Oxydation der Verbindung  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  Anorthit zu gewinnen. Meiner Ansicht nach sagen uns jedenfalls die Versuche von REYNOLDS das meiste über die Konstitution der Moleküle, da sie auf einer sukzessiven Synthese beruhen.

Ich begann meine Versuche mit der sog. „fraktionierenden“ Lösung der Silikate, wobei dieselben mit Lösungsmitteln von verschiedener Konzentration behandelt werden, und man nach der Analyse der Lösung oder des ungelösten Rückstandes, aus dem Verhältnis der beiden auf die Struktur des Moleküls zu schliessen sucht.

Das Verfahren will ich hier nicht detailliert besprechen, nur auf einige Fehlerquellen hinweisen. Eine solche ist z. B. das „Einschliessen“. Das Produkt der Zersetzung, z. B. das Kieselsäurehydrat schliesst gelegentlich seiner Abscheidung unzersetzte Teilchen in sich ein, die dadurch der weiteren Einwirkung des Lösungsmittels entgehen. Eine andere ist die Hydrolyse; es entsteht z. B. eine komplexe Alumokieselsäure, die aber dem Wasser gegenüber nicht beständig ist, sondern in Kieselsäurehydrat und Aluminiumhydroxyd zerfällt. Im ersten Fall kann ein einfaches Ortho- oder Metasilikat ein komplexes Alumosilikat vortäuschen, im zweiten erfolgt das Gegenteil: statt dem komplexen Alumosilikat glaubt man es mit einem Ortho- oder Metasilikat zu tun zu haben.

Ausser dem bisher gesagten spielt auch die Korngrösse eine wichtige Rolle. Die Versuche HULLET's<sup>16</sup> und anderer zeigten, dass die Löslichkeit durch die Grösse des Kornes (nach Überschreitung gewisser Grenzen) stark beeinflusst wird. Die durch die Korngrösse verursachten Fehler sind besonders bei den schwerlöslichen Silikaten augenfällig. Der Sillimanit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) z. B. ist unter normalen Ver-

<sup>11</sup> JAKOB: 2. f. Kristallographie. und Helv. chim. Acta, mehrere Stellen.

<sup>12</sup> REYNOLDS: N. JB. für Mineralogie. 1915. II. 305.

<sup>13</sup> WERNER: Anorganische Chemie. 1913.

<sup>14</sup> NIGGLI: Mineralogie 1920.

<sup>15</sup> REYNOLDS: L. c.

<sup>16</sup> HULETT: 2. Phys. Chem. 37.385. 1901.

hältnissen in HF nicht restlos löslich, zu einem extrem feinen Pulver zerrieben lässt es sich hingegen vollständig aufschliessen.

In Anbetracht dieser Fehlerquellen schien es geboten, die ersten Versuche mit einem relativ leicht löslichen Silikat: dem Granat zu beginnen. Als Versuchsmaterial dienten ein sehr reiner Andradit und ein Grossular, beide von Dognácska in Ungarn.

Vor Beginn der Fraktionierungsversuche schien es zweckmässig, die Löslichkeit des Granats zu prüfen. Nach den Angaben DOELTER's<sup>17</sup> ist nämlich der Granat in konzentriertem HCl nur nach vorherigem Schmelzen (Dekomponieren) vollständig löslich. Um diese Frage zu klären, unternahm ich mehrere Versuche. Ich schloss den Granat zum Teil ohne, zum Teil nach vorherigem Schmelzen mittels HCl auf, und prüfte die Kieselsäuren auf ihre Reinheit. Zur Kontrolle wurde der Granat auch mit Soda aufgeschlossen. Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Material	Grossular Dognácska	Andradit, Dognácska				Andradit, Dognácska	
	mit HCl ohne vorherg. Schmelzen					mit HCl, nach vorherg. Schmelzen	mittels Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Si O <sub>2</sub> g . . . . .	0·3160	0·1954	0·2872	0·2987	0·3935	0·2987	0·2413
HF. Rest g ..	0·0198	0·0020	0·0024	0·0039	0·0046	0·0039	0·0039

Wie aus den Versuchen ersichtlich, lassen sich die beiden untersuchten Granattypen mittels Salzsäure völlig aufschliessen.

Zum Zweck der Fraktionierungsversuche wurden 20—30 cg des fein gepulverten Materials mit 2 g Salzsäure (1 cm<sup>3</sup> HCl pro 1 cg) im Thermostat bei 50 C° 1, 3, 9 Stunden hindurch erwärmt (mit Rückflusskühler und bei ständigem Umrühren), die Lösung filtriert und die Menge des in Lösung übergegangenen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO in der üblichen Weise bestimmt. Die Resultate der Versuche sind aus der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2.

Abgewogenes Material g . . . . .	0·2311	0·2673	0·2964
Gelöstes Fe, in Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ausgedrückt, g ..	0·0094	0·0150	0·0352
Gelöstes Ca, in CaO ausgedrückt, g ..	0·0087	0·0140	0·0321
Zeitdauer . . . . .	1h	3h	9h

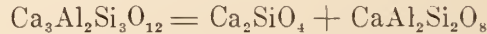
<sup>17</sup> DOELTER: Hb. d. Mineralchemie. Bd. II. 2. 888.

Um aus den Resultaten folgern zu können, berechnete ich das Verhältnis der Molquotienten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO im ursprünglichen Material und in den gelösten Fraktionen. Ist dieses Verhältnis im gelösten Teil dasselbe, wie im unveränderten Silikat, und ändert es sich im Verlaufe der Zeit nicht, so gestattet dieser Umstand den Schluss, dass der Salzsäure gegenüber in der Bindung des Fe und des Ca kein Unterschied besteht. Die gefundenen Quotienten sind in der Tabelle 3 enthalten.

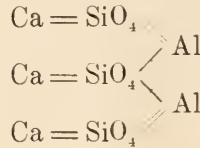
Tabelle 3.

Versuch	Unverändertes Material	Während 1h z. T. in Lösung übergegangen	Während 3h z. T. in Lösung übergegangen	Während 9h z. T. in Lösung übergegangen
CaO g/mol .....	2·7772	2·6357	2·6580	2·5970
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g/mol .....	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaO g/mol .....	1·0000	0·9490	0·9571	0·9351

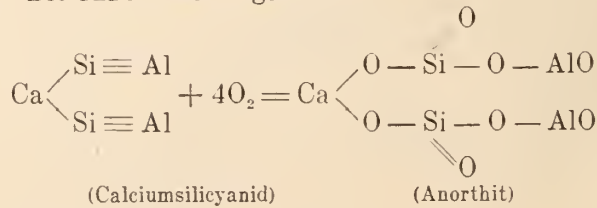
Die gefundenen Quotienten deuten darauf hin, dass der Granat der Salzsäure gegenüber sich als ein Orthosilikat verhält. Gegen die Auffassung des Granats als ein Orthosilikat sprechen aber verschiedene Tatsachen, in erster Linie die thermische Dissoziation. Es ist bekannt, dass der Granat in inkongruenter Weise schmilzt und sich aus dem Schmelzfluss im Sinne der Gleichung<sup>18</sup>



Kalkolivin und Anorthit herauskristallisiert. Wäre der Granat ein Orthosilikat, würde ihm die nachstehende Konstitutionsformel entsprechen:



In dieser Struktur ist das Anorthit-Molekül auf keinem Fall praeformiert enthalten, dessen wahrscheinlichste Gestalt nach den Versuchen von REYNOLDS<sup>19</sup> die folgende ist:

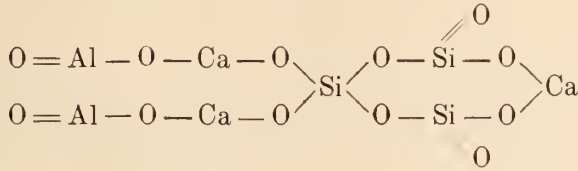


<sup>18</sup> DOELTER: Hb. d. Mineralchemie Bd. II. 2. 911.

<sup>19</sup> CLARKE: 2. f. Kryst. 28. 327. 1897.



Aber auch mit der auf Grund der von TSCHERMAK aus dem Grossular von Wilni hergestellten „Granatsäure“<sup>20</sup> konstruierten Formel lässt sich die Auffassung des Granats als ein Orthosilikat in keiner Weise vereinbaren. Denn diese Formel ist die folgende:<sup>21</sup>



Beide Formeln sind von jener des Orthosilikats gründlich verschieden. Hieraus folgt, dass die Aufklärung der Granat-Formel im Wege der fraktionierten Lösung mittels Salzsäure kaum jemals erhofft werden kann. Ich musste mich also nach einem anderen Lösungsmittel umsehen. Ich hätte es auch mit organischen Säuren versuchen können, dies hätte aber viele Tastversuche erheischt und wäre auch mit anderen Komplikationen verbunden gewesen, so dass ich diesen Weg aufgab.

Es wäre mir womöglich ein „dispergierendes“, also nicht ausgesprochen chemisch wirkendes Lösungsmittel erwünscht gewesen, ein solches aufzufinden ist mir aber nicht gelungen.

Beim Studium der Literatur ist es mir aufgefallen, dass die Polymolybdate und Polywolframate befähigt sind, Kieselsäure zu lösen.<sup>22, 23, 24</sup> Per Analogiam dachte ich an das in derselben Kolonne des periodischen Systems enthaltene Chrom, und begann Versuche mit der wässerigen Lösung der Chromsäure anzustellen.<sup>25</sup> Ich gelangte zu dem interessanten Resultat, dass die wässrige Lösung der Chromsäure tatsächlich die Silikate löst. Meine ersten qualitativen Versuche führte ich mit dem Andradit und dem Grossular durch, dann unternahm ich quantitative Versuche mit denselben Mineralien und mehreren anderen Silikaten.

Die Resultate sind in der Tabelle 4 (siehe Seite 110) zusammengestellt.

<sup>20</sup> G. TSCHERMAK: 55. f. Kryst. 45. 599. 1908.

<sup>21</sup> TSCHERMAK: L. c.

<sup>22</sup> ARIGNAE: Am. Phys. Chem. [4] 3. 1864. p. 55.

<sup>23</sup> PARMENTIER: Compl. Read. 104. (1886.) p. 686.

<sup>24</sup> ASCH: 2. f. anorg. Chem. 28. 1901. 273.

<sup>25</sup> Vor ziemlich langer Zeit experimentierte Quesneville hiermit, seine Versuche konnten aber nicht reproduziert werden, und die Sache wurde aufgegeben (siehe Quesneville I.: Pharm. 16. 131. N. Tr. 22. 1.).

Tabelle 4.

Silikat	Grossular (Dognácska)		Andradit (Dognácska)	Olivin	Quarz (Máramaros)	Orthoklas (Ytterbi)	Topas	Disthen
Abgewogenes Material .....	0·6232	0·6176	0·4536	0·5733	0·4006	0·6533	0·3942	0·7175
Unlöslicher Teil..	0·0230	0·0193	0·0744	0·2315	0·3760	0·5860	0·3124	0·6702
Gelöster Teil ....	0·6002	0·5983	0·3792	0·3418	0·0246	0·0673	0·0368	0·0473
Menge der Chrom- säure .....	100 cm <sup>3</sup> 5%	100 cm <sup>3</sup> 5%	50 cm <sup>3</sup> 10%	100 cm <sup>3</sup> 10%	100 cm <sup>3</sup> 10%	100 cm <sup>3</sup> 10%	100 cm <sup>3</sup> 10%	100 cm <sup>3</sup> 10%
Zeitdauer .....	24h	24h	96h	66h	62h	72h	72h	8Tage

Wie aus den Resultaten ersichtlich, wurden die Silikate durch die wässrige Lösung der Chromsäure mehr oder minder angegriffen und gelöst. Dieses Lösen ist aber anders, als das durch Salzsäure oder andere Säuren bewirkte. Hier wird auch die Kieselsäure gelöst, und zwar der grössten Wahrscheinlichkeit nach als *komplexes Silicochromatanion* ( $\text{SiO}_2$  u.  $\text{CrO}_3$ ). Versuchsweise behandelte ich das „Kahlbaum“-sche Kieselsäurehydrat — dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  entspricht — in einer Platinschale beiläufig eine Stunde hindurch mit Chromsäure. Durch 5·3745 g  $\text{CrO}_3$  in ca 10%-iger Lösung wurden 0·0162 g Kieselsäure gelöst. Aus der Lösung hat sich weder nach Beigabe von Elektrolyten, noch beim Aufkochen Kieselsäure ausgeschieden, die Lösung ist demnach wahrscheinlich kein Kolloide. Dem Anscheine nach ist es also gelungen, in der Chromsäure ein zur Eruiierung der molekularen Struktur der Silikate ziemlich geeignetes Lösungsmittel zu finden. Auf den möglichen Mechanismus des Lösungsprozesses komme ich noch zurück, doch will ich vorher noch ein mit dem Andradit von Dognácska durchgeführtes Experiment besprechen.

0·5 g Material wurde in eine Platinschale auf dem Wasserbade mit 10%-iger Chromsäure 48 Stunden hindurch behandelt und schliesslich stark konzentriert. Das Material wurde z. T. gelöst, doch wurden gelegentlich der Konzentration weisse Flocken ausgeschieden. Die Lösung wurde filtriert, der Rückstand mit heissem Wasser vollkommen ausgewaschen und die Lösung beiseite gestellt. Der Rückstand war ein lebhaft gelbes Pulver mit weissen Flocken vermischt. Letztere wurden mit einer 5%-igen Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  herausgelöst, die Lösung filtriert, sodann Lösung und Rückstand in der üblichen Weise analysiert. Die Resultate zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.

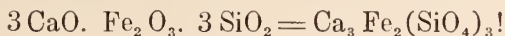
	Aus dem ungelösten Teil	Aus dem gelösten Teil
Abgewogenes Material: 0·5000 g	SiO <sub>2</sub> : 0·0997 g	0·0741 g
Ungelöst: 0·1412 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0·0128 „	0·1513 „
Gelöst: 0·3588 „	CaO : 0·0160 „	0·1461 „
	Na <sub>2</sub> O* : 0·0127 „	

Die Berechnung der Zusammensetzung des ursprünglichen Materials und des ungelösten Teiles ergibt die nachstehenden numerischen Werte:

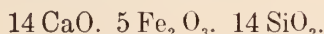
Tabelle 6.

Ursprünglicher Granat		Ungelöster Teil		Gelöster Teil	
%	Molquotient	%	Molquotient	%	Molquotient
SiO <sub>2</sub> : 35·00	2·8155	70·61	20·6980	19·95	1·3021
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 33·05	1·0000	9·07	1·0000	40·73	1·0000
CaO : 32·23	2·8060	11·33	3·8706	39·32	2·7425
MnO : 0·42		Na <sub>2</sub> O: 9·19	2·6096		
Sa : 100·70		100·00		100·00	

Diese Daten ergeben für den Granat die Formel:

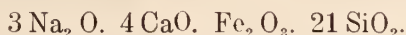


oder noch genauer das fünffache desselben:

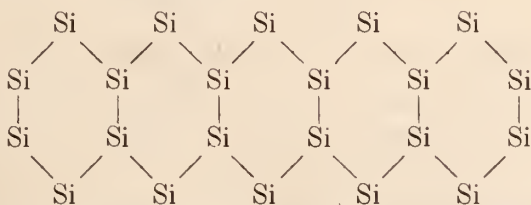


Welches die richtigere ist, kann auf Grund der bisherigen Resultate schwerlich entschieden werden.

Gelegentlich der Extrahierung mittels Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> traten an Stelle von 3 Ca 6 Na; stellt man die Formel auf, ergibt sich:



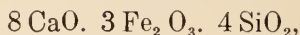
Diese Formel entspricht vielleicht am besten einem Asch'schen<sup>26</sup> „kondensierten Hexit“, namentlich:



\* Die äquivalente Menge von Ca ist in die Lösung übergegangen.

<sup>26</sup> ASCH: Die Silikate. Berlin, 1911.

Der gelöste Teil besitzt entschieden den Charakter eines Aluminats (*Ferrits*):



wodurch die Auffassung Tschermaks gerechtfertigt würde. Wie sich die Sache eigentlich verhält, wird durch die weiteren Experimente zu entscheiden sein.

Was den Lösungsmechanismus der Chromsäure anbelangt, sprechen die Erfahrung und die theoretischen Erwägungen dafür, das die Chromsäure zuerst die nicht, oder nur wenig kondensierten  $\text{SiO}_2$ -Bestandteile auflöst, während die höheren polymeren derselben nur schwer oder überhaupt nicht in die Lösung übergehen. Die *Asch'sche Hypothese* scheint insoferne gerechtfertigt zu sein, dass die Silikatmoleküle aller Wahrscheinlichkeit nach tatsächlich benzolartige, und eben deshalb auffallend stabile Gruppen *enthalten*. Selbstverständlich setze ich meine Versuche — einstweilen mit den Silikaten der Granatgruppe — fort.

Zum Schluss: Grundbedingung jedwelcher silikat-chemischen Forschung ist die sorgfältigste Durchführung der Analysen, da kleine Differenzen grosse Verschiebungen in der molekularen Zusammensetzung verursachen können.

Meine Arbeit habe ich im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Univesität Budapest begonnen, und im Agrochemischen Laboratorium der Kgl. Ung. Geologischen Anstalt beendet. Ich spreche auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus dem Herrn Professor Dr. BÉLA MAURITZ, der meine Aufmerksamkeit auf dieses Thema lenkte und mich bei meiner Arbeit in jeder Hinsicht unterstützte, ferner Herrn Chefchemiker DR. KOLOMAN EMSZT für das wohlwollende Interesse, mit dem er meiner Arbeit Vorschub leistete, und schliesslich Herrn Ökonomierat PETER TREITZ, der mir die Fortsetzung meiner Arbeit im Agrochemischen Laboratorium gestattete.

## ÜBER EIN VORKOMMEN VON HÄMATIT BEI BERNECE (KOM. HONT, UNGARN).

Von FR. PAPP.\*

— Mit Fig. 3—7 und einer Tafel am Ende des Bandes. —

Bei Bernece, nordwestlich von Budapest, erhebt sich im nordwestlichen Teile des *Börzsöny-Gebirges*, östlich von der Gemeinde der „*Huszár*“-*Berg* (ehemals „*Kraholya*“). Auf seinem östlichen Abhang entdeckte ich zwischen zwei aufgelassenen Steinbrüchen, in einer

\* Vorgetragen in der Fachsitzung der Ung. Geol. Gesellsch. am 2. März 1927.