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

Band: 21 (1941)

Heft: 1

Artikel: Chemische und strukturelle Untersuchungen am Staurolith

Autor: Jakob, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-18938

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Chemische und strukturelle Untersuchungen am Staurolith

Von *J. Jakob* in Zürich

Veranlassung zu den vorliegenden Untersuchungen gab eine Arbeit von ST. NÁRAY-SZABÓ über die Struktur des Staurolith [1]).

Nachdem G. M. CARDOSO [2]) bereits die Dimensionen des Elementarkörpers bestimmt hatte, unternahm es ST. NÁRAY-SZABÓ, die Struktur dieses Minerals festzulegen. Als Grundlage für diese Strukturbestimmung diente dem genannten Autor die von FR. HÖRNER [3]) aufgestellte Formel $Si_4O_{24}Al_9Fe_2H$, die er aber zweckdienlich abänderte. Da die obige Formel und ihr Molekulargewicht sich nicht in Übereinstimmung bringen liessen mit der Grösse und den Symmetrieverhältnissen des Elementarkörpers, änderte der Autor diese Formel ab zu $Si_2O_{12}Al_4FeH_2$, von welcher nun vier Moleküle als in der Elementarzelle enthalten angenommen werden. Diese neue Formel von ST. NÁRAY-SZABÓ, $Si_2O_{12}Al_4FeH_2$, gründet sich somit nicht auf irgendwelche chemisch-analytische Feststellungen; diese Formel ist reine Willkür und muss erst durch analytische Untersuchungen bewiesen werden.

Die ziemlich zahlreichen Analysen, die vom Staurolith bereits existieren, weisen alle hauptsächlich einen wunden Punkt auf: die Alkalien sind nirgends bestimmt. Da es sich gezeigt hat, dass auch die polymorphen Aluminiumsilikate Andalusit [4]), Disthen [5]), Sillimanit [6]) beträchtliche Mengen Alkalien enthalten, war anzunehmen, dass auch das mit diesen Silikaten verwandte Mineral Staurolith einen wesentlichen Bestandteil an Alkalien enthalten wird. Die in

---

[1]) Z. Krist. **71**, 103—116, 1929.

[2]) Ber. Sächs. Ges. **80**, 165, 1928.

[3]) Inaug.-Diss. Heidelberg, 1915. Ebenfalls C. DOELTER, Handb. d. Mineralchemie **2**, 3. Teil, 371, 1921.

[4]) J. JAKOB, Schweiz. Min. Petr. Mitt., Bd. **20**, 8, 1940.

[5]) J. JAKOB, Schweiz. Min. Petr. Mitt., Bd. **17**, 214, 1937.

[6]) R. MASSON, Schweiz. Min. Petr. Mitt., Bd. **18**, 207, 1938.

dieser Hinsicht gehegten Erwartungen haben sich erfüllt, ebenso waren auch die Zweifel der oben erwähnten Formel gegenüber berechtigt. Es wurden insgesamt sechs Staurolithanalysen ausgeführt, jede von diesen jeweils nur an einem Kristall.

1. Methodisches zur chemischen Analyse

Betreffend die Bestimmung von Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Titandioxyd sei auf die bereits erwähnte Arbeit über Disthen verwiesen, wo auch weitere Literatur zitiert ist. Die Alkalien werden in der gleichen Weise bestimmt wie für die Disthene. Von besonderer Wichtigkeit ist beim Staurolith die Bestimmung des Oxydationsgrades des Eisens und die Wasserbestimmung; auf diese beiden Bestimmungen muss hier noch näher eingegangen werden.

a) Bestimmung des Oxydationsgrades des Eisens

Die übliche Bestimmung des Gehaltes an FeO durch Aufschliessen mit Fluorwasserstoffsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und nachfolgender massanalytischer Bestimmung mit Permanganat versagt hier. Staurolith schliesst mit Flussäure sehr schlecht auf, man muss sehr fein pulverisieren. Dazu kommt noch der Umstand, dass sich das Mineral während des Pulverisierens wesentlich oxydiert. Eine Unterscheidung von Fe_2O_3 und FeO ist aus diesen Gründen sehr wenig zuverlässig; es ist der jeweils bestimmte Betrag an Fe_2O_3 auf alle Fälle bedeutend zu hoch. Es ist aber sehr wohl möglich, dass überhaupt praktisch alles Eisen als FeO aufzufassen ist. In den nun folgenden Analysen ist nun mit Rücksicht auf die erwähnten Schwierigkeiten alles Eisen als FeO in Rechnung gestellt worden. Wie sich nun bei der rechnerischen Auswertung der analytischen Daten ergibt, dürfte diese Annahme für das Eisen sehr gerechtfertigt sein; auf alle Fälle entstehen auf diese Weise die geringeren Fehler.

b) Die Wasserbestimmung

St. Náray-Szabó nahm für seine Strukturbestimmung betreffend das Mineral Staurolith folgende Atomgruppen an: 2 Al_2SiO_5 und 1 $Fe(OH)_2$. Nach seiner Annahme wechseln Schichten mit Disthenstruktur ab mit Hydroxydschichten des zweiwertigen Eisens. Der Umstand, dass die bestehenden Analysen und Formeln diesem Strukturbau nicht genügen, erklärt er mit der Annahme von fehlerhaften Bestimmungen. Es ist daher besonders wichtig, dass auch die Wasserbestimmung einwandfrei ist.

Die Wasserbestimmung wurde nun in der gleichen Weise durchgeführt, wie das für die Hornblenden geschah; siehe hiezu die Arbeit über das Analysen-Manko bei Amphibolen, diese Zeitschrift, Band *27*, 220, 1937.

2. Die chemischen Resultate

Es wurden im ganzen sechs Analysen durchgeführt; für jede derselben wurde das Material einem einzigen Kristall entnommen. Da reiner Staurolith, ohne Einschlüsse von Fremdkörpern, eine Seltenheit ist, stand mir nur Material aus der Gegend von Campolungo im Tessin zur Verfügung. Das Material zu den Analysen Nr. 1—4 kommt von der Alpe Sponda und zeigt säuligen Habitus, dasjenige der Analysen Nr. 5 und 6 dagegen ist mit Monte Campione etikettiert und zeigt tafeligen Habitus, tafelig nach (010). Das Material der beiden letzten Analysen ist ausserdem dem gleichen Handstück entnommen. Die Dichte wurde nur für die fünf ersten Analysen ermittelt.

	1	2	3	4	5	6
Dichte:	3,695	3,723	3,641	3,715	3,709	—
SiO_2	27,83	27,68	27,24	27,32	27,75	27,33
TiO_2	0,88	0,81	0,74	0,82	0,55	0,61
Al_2O_3	54,76	53,66	52,20	51,94	53,87	52,64
FeO	13,43	13,69	14,72	13,74	12,43	10,22
MnO	0,12	0,10	0,09	0,12	0,09	0,09
MgO	2,80	2,45	2,61	2,83	2,57	2,90
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na_2O	0,35	0,41	0,20	0,64	0,91	3,19
K_2O	0,04	0,11	0,18	0,13	0,16	0,24
+ H_2O	0,00	1,21	2,19	2,61	1,69	2,85
— H_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	100,21	100,12	100,17	100,15	100,02	100,07

Auf die Ausführung dieser Analysen wurde grosse Sorgfalt verwendet, insbesondere auch auf die Bestimmung der Tonerde und des Wassers. Es war nun reiner Zufall, dass gerade die erste Analyse, die in Angriff genommen wurde, überhaupt kein Wasser enthielt. Das Wasser gehört somit nicht zu den wesentlichen Bestandteilen des Staurolith. In dieser Beziehung muss somit die Strukturbestimmung für den Staurolith revidiert werden. Überraschend ist ferner die Tatsache, dass auch die Alkalien in recht bedeutenden Mengen vorhanden sein können.

Zur besseren Orientierung sollen nun noch die molekularen Werte mitgeteilt werden:

	1	2	3	4	5	6
SiO_2	46,33	46,09	45,35	45,49	46,20	45,50
TiO_2	1,10	1,01	0,92	1,02	0,69	0,76
Al_2O_3	53,72	52,64	51,21	50,95	52,84	51,64
FeO	18,70	19,05	20,49	19,12	17,30	14,21
MnO	0,17	0,14	0,13	0,17	0,13	0,13
MgO	6,94	6,08	6,48	7,02	6,38	7,18
Na_2O	0,56	0,66	0,32	1,03	1,47	5,14
K_2O	0,04	0,12	0,19	0,14	0,17	0,25
H_2O	0,00	6,71	12,17	14,49	9,38	15,83

Wenn wir die analytischen Daten in eine stöchiometrische Formel zusammenfassen wollen, dann müssen wir wohl die molekularen Werte für TiO_2, FeO, MnO, MgO, Na_2O, K_2O zusammenziehen, wir geben unten diese Summe unter FeO an und erhalten:

	1	2	3	4	5	6
SiO_2	46,33	46,09	45,35	45,49	46,20	45,50
Al_2O_3	53,72	52,64	51,21	50,95	52,84	51,64
FeO	27,51	27,06	28,53	28,50	26,14	27,67
H_2O	0,00	6,71	12,17	14,49	9,38	15,83

Wenn wir nun den molekularen Wert für SiO_2 in jedem Falle gleich 7 setzen, dann reduzieren sich die andern Werte proportional:

SiO_2	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Al_2O_3	8,12	8,00	7,90	7,84	8,01	7,94
FeO	4,16	4,11	4,40	4,39	3,96	4,26
H_2O	0,00	1,02	1,88	2,23	1,42	2,43

Es ist nun das Auffallende bei diesen Staurolith-Analysen, dass das Verhältnis von $SiO_2 : Al_2O_3$ ein sehr konstantes ist und sehr genau dem Verhältnis $7\,SiO_2\ 8\,Al_2O_3$ entspricht. Ziemlich stark schwanken dagegen die Werte für FeO; dabei ist zu bemerken, dass es sich hiebei nicht um Schwankungen handelt, die bloss durch Ungenauigkeiten der analytischen Methoden bedingt sind. Diese Schwankungen liegen in unterschiedlichem Kristallbau begründet. Weit grösser als die Schwankungen der Werte für FeO sind die Werte für H_2O, die sogar von 0 bis etwa $2\frac{1}{2}$ ansteigen können. Die stöchiometrische Formel kann nun etwa folgendermassen geschrieben werden:

$$7\,SiO_2\ 8\,Al_2O_3\ 4\text{—}4\tfrac{1}{2}\,FeO\ 0\text{—}2\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

3. Strukturelle Betrachtungen

In der eingangs erwähnten Arbeit von St. Náray-Szabó werden als Grundlage der Strukturbestimmung 48 Sauerstoffatome in der Elementarzelle angenommen. Als Folge dieser Annahme ergeben sich

dann für diesen Elementarbereich 8 Si-Atome, entsprechend auch die übrigen Komponenten. Berechnen wir nun auf Grund der gegebenen Tabelle der molekularen Werte, wie viele Atome der Kationen auf 48 O-Atome kommen. Hiebei haben wir drei verschiedene Berechnungsmöglichkeiten zu unterscheiden:

a) Sämtlicher Sauerstoff, auch der des Wassers, wird in die Berechnung einbezogen.
b) Der Sauerstoff des Wassers wird nicht in die Berechnung einbezogen.
c) Der Sauerstoff des Wassers und der Alkalien wird nicht in die Berechnung einbezogen.

Wenn der Fall b) oder c) der Natur entsprechen würde, dann würde das bedeuten, dass im Falle b) das Wasser nicht durch das Gitter bedingt ist, sondern dass es bloss eingelagert ist. Diese Annahme wird uns aufgedrängt durch die Tatsache, dass die eine der gegebenen Analysen, Nr. 1, überhaupt kein Wasser enthält; die Staurolithstruktur ist somit auch ohne Wasser möglich. Andere Überlegungen ergeben sich auch für den Fall c), wenn dieser der Natur entsprechen würde.

In den nun folgenden Tabellen bedeuten Si nur Si-Atome, ebenso Al nur Al-Atome. Die Bezeichnung Fe umfasst jedoch alle Atome der Elemente Ti, Fe, Mn, Mg. Die Alkalien dagegen werden unter Na zusammengefasst.

Fall a). Sämtlicher Sauerstoff, auch der des Wassers, wird in die Berechnung einbezogen. Es kommen nun auf 48 O-Atome:

	1	2	3	4	5	6
Si	—	7,766	7,612	7,586	7,705	7,526
Al	—	17,739	17,192	17,027	17,666	17,084
Fe	—	4,428	4,354	4,541	4,081	3,558
Na	—	0,262	0,171	0,391	0,549	1,783

Da die Analyse Nr. 1 kein Wasser enthält, lassen wir die Daten hier weg, sie folgen weiter unten.

Fall b). Der Sauerstoff des Wassers wird nicht in die Berechnung einbezogen, wohl aber der der Alkalien. Auf 48 O-Atome kommen:

	1	2	3	4	5	6
Si	7,874	7,953	7,951	7,988	7,965	7,960
Al	18,259	18,167	17,956	17,893	18,263	18,069
Fe	4,572	4,534	4,913	4,799	4,233	3,899
Na	0,204	0,269	0,179	0,411	0,567	1,885

Fall c). Der Sauerstoff des Wassers und der Alkalien wird nicht in die Berechnung einbezogen. Auf 48 O-Atome kommen:

	1	2	3	4	5	6
Si	7,890	7,975	7,965	8,022	8,012	8,120
Al	18,298	18,218	17,990	17,970	18,372	18,432
Fe	4,583	4,547	4,922	4,819	4,258	3,976

Da in diesem letzten Fall die Alkalien, wie der zugehörige Sauerstoff, als nicht zum Kristallgitter gehörig betrachtet wird, sind sie weggelassen.

Wenn wir die Resultate dieser drei Fälle eingehend überblicken, wobei das Hauptaugenmerk auf die extremen Fälle, nämlich die Nr. 1 und 6, zu richten ist, dann kommt man zu der Überzeugung, dass der Fall b) derjenige ist, dem die grösste Wahrscheinlichkeit zukommt.

Im Falle b) pendeln die Werte für Si sehr nahe um die Zahl 8 herum, desgleichen die Werte für Al sehr nahe um die Zahl 18 herum. Das gleiche gilt auch für den Fall c), nur erreichen in diesem letzteren Fall die Werte für Al bei den alkalireichen Typen Nr. 5 und 6 Zahlen, die wesentlich über 18 hinausgehen. Mir erscheint der Fall c) aus dem eben erwähnten Grunde nicht sehr wahrscheinlich, doch kann auf Grund der wenigen Analysen, die hier gegeben werden konnten, keine endgültige Entscheidung gefällt werden.

Für den Fall b) pendeln die Werte für Fe etwa zwischen den Zahlen 4 und 5, die Werte für die Summen Fe + Na dagegen zwischen den Zahlen 4,8 und 5,8.

Die Kristallstruktur des Staurolith ist nach allen obigen Resultaten, ihrer Bedeutung nach, aus drei Arten von Bau-Elementen gebaut:

1. Aus Atomen, die in einer konstanten ganzen Zahl im Elementarbereich enthalten sind. Es betrifft das die Atome

$$O = 48, \quad Si = 8, \quad Al = 18.$$

2. Aus Atomen, die in einer wechselnden Anzahl im Elementarbereich enthalten sind, deren Anzahl aber innerhalb bestimmter unterer und oberer Grenzen schwankt. Es betrifft das die Atome

$$Fe = 4 \text{ bis } 5, \quad Fe + Na = 4{,}8 \text{ bis } 5{,}8.$$

3. Aus Atomen, die nicht als wesentliche Bestandteile zu betrachten sind, die zum Bau des Kristallgitters nicht erforderlich sind, und die innerhalb weiter Grenzen schwanken. Diese Atome sind zwischen das Kristallgitter eingefügt. Es handelt sich hier vornehmlich um die Elemente des Wassers. Die Zahl der Wasser-Sauerstoffatome, oder einfacher gesagt, die Zahl

der Wassermoleküle, die ohne eigentliche Gitterbausteine zu sein, in das Gitter eingelagert sind, schwankt von 0 bis etwa 3 pro Elementarzelle.

Möglicherweise gehören auch die Alkaliatome zu dieser letzteren Gruppe, doch dieser Fall kann zur Zeit noch nicht endgültig entschieden werden.

4. Zusammenfassung

Es werden sechs neue Analysen von Staurolith gegeben, darunter eine, die gar kein Wasser enthält. Die gewonnenen Resultate werden in eine neue Formel zusammengefasst. Die aus diesen neuen Untersuchungen sich ergebenden strukturellen Fragen werden diskutiert. Es sei nun noch hingewiesen auf eine Erscheinung, die schon für die Mineralien Sillimanit und Mullit bekannt ist; Staurolith zeigt in seinem Gitterbau Disthenstruktur, obgleich er bedeutend mehr Al-Atome enthält, als das bei Disthen der Fall ist.

Mineralogisch-petrographisches Institut der E. T. H.
Eingegangen: 17. April 1941.