

101470⁶

Mineralchemische Studien.

Eine zur Erlangung des Grades

eines

Magisters der Chemie

der physiko-mathematischen Facultät der Kaiserl. Universität Dorpat.

vorgelegte

Abhandlung

von

Stanislaus Joseph Thugutt.

Ordentliche Opponenten:

Doc. Dr. G. Tammann. — Prof. Dr. J. Lamberg. — Prof. Dr. C. Schmidt.



Dorpat.

Druck von G. Mattiason.

1891.

109376

Die Abhandlung des Herrn Cand. chem. Stanislaus Joseph Thugutt: „Mineralchemische Studien“ ist nebst Thesen als *Magisterschrift* angenommen und der Druck seitens der physiko-mathematischen Facultät gestattet worden.

Dorpat, den 9. December 1891.

Decan: C. Schmidt.

D 109376

Herrn Professor Dr. J. Lemberg, Director des Mineralogischen Instituts, welcher mich in das interessante Gebiet der Mineralchemie einführte und mich bei der Verfassung der vorliegenden Arbeit mit Rath und That auf's Zuvorkommenste unterstützte, bitte ich meinen wärmsten und herzlichsten Dank entgegen nehmen zu wollen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Professor Dr. C. Schmidt, Director des Chemischen Instituts für die gütige Erlaubniss, die Mittel des letzteren in ausgiebigster Weise auszunützen zu dürfen, an dieser Stelle meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Meiner theuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Wenn im Allgemeinen die Resultate, die die Mineralchemie erzielt, sehr gering und mangelhaft sind, so liegt das hauptsächlich daran, dass die Mineralogen den mühevollen, mit grossen Schwierigkeiten verbundenen Weg des Experimentes nur sehr vereinzelt betreten haben, während die meisten mit der Beobachtung der natürlichen Vorgänge und der daran geknüpften Speculationen sich auszuhelfen suchten. Die Silicate, z. B., weder unzersetzt löslich, noch flüchtig, schwer umsetzbar und schwer krystallisirbar, trotzen allerdings jedem chemischen Angriffe. Es ist auch von keinem einzigen Silicate das Moleculargewicht bekannt, von keinem einzigen die Constitution mit Sicherheit erwiesen. Für den Augenblick reicht keine der bekannten physikalischen Constanten aus, um als Anhaltspunkt für Moleculargewichtbestimmung zu dienen. Dagegen sind die Wege zu einer, wenn auch nicht endgiltigen Ermittlung der näheren Atomgruppierung, trotz aller Schwierigkeiten und Hindernisse, keineswegs abgeschnitten.

Es liegt auf der Hand, dass die Constitution einer chemischen Verbindung einzig und allein mit Hilfe des Experiments ergründet werden kann: man untersucht die Substitutionsprodukte, zerlegt in nähere Bestandtheile und setzt aus denselben die ursprüngliche Verbindung wieder zusammen, mit einem Worte — Substitution, Spaltung und Synthese sind die einzigen zum Ziele führenden Mittel. Mit

Unrecht scheint daher Döllter die so wichtige Methode der Substitution zu unterschätzen. Döllter¹⁾ meint, dass, beispielsweise, durch einen Ersatz von Aluminium durch Eisen in einem Silicate, wenig für die chemische Constitution des letzteren gewonnen wird. Im Gegentheil. Durch das Studium der Substitutionsprodukte wurde vor allen Dingen klar gemacht, dass das Kalium und das Natrium, resp. das Calcium, das Barium und das Magnesium nicht gleichwertig sind²⁾, welchen Unterschied die modernen structurechemischen Speculationen ganz und gar übersehen haben. Durch den Basenaustausch sind wir im Stande eine vorliegende Metamerie zu erkennen: zwei empirisch gleich zusammengesetzte Silicate sind metamere, wenn ihre Substitutionsprodukte verschieden sind. Auf diesem Wege hat z. B. Lemberg³⁾ drei metamere Silicate von der Zusammensetzung Na_2O , Al_2O_3 , 4SiO_2 entdeckt. Umgekehrt, kann, wenn auch nicht mit absoluter Sicherheit, aus gleichen Substitutionsprodukten verschiedener Silicate auf gleiche Constitution derselben geschlossen werden. Gehen z. B. Sodalith, Hauyn, Ittnerit, Canermit, nach der Behandlung mit einer wässrigen Lösung von kohlen-saurem Kali, alle in dasselbe Silicat K_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 über⁴⁾, so ist eine analoge Constitution derselben nicht unwahrscheinlich. Aus der Thatsache z. B., dass Silberultramarin bei der Behandlung mit Kochsalzlösung nur zwei Drittel Silber mit Leichtigkeit gegen Natrium austauscht⁵⁾, kann geschlossen werden, dass das zurückbleibende Drittel Silber eine besondere Rolle in der Silicatmolekel spielt. Nach diesem ist die ganze Tragweite des Studiums der Substitutionsprodukte unverkennbar; ohne die Frage der Constitution der Si-

1) Döllter, Allgemeine chemische Mineralogie 1890, pg. 236 ff.
 2) Lemberg, Z. d. d. G. G. 1876, 508, 503–508; 1883, 573, 588, 598, 607, 613, 617; 1885, 981, 908, 909, 965–966; 1887, 570; 1888, 628.

3) Z. d. d. G. G. 1883, 573–574; 1887, 588; 1888, 642.

4) Lemberg, 1885, 966, 971.

5) Heumann, Lieb. Ann. 1880, 201, 292

licite endgiltig zu lösen, was ja bei unbekanntem Moleculargewichte derselben so wie so unmöglich wäre, orientirt es uns wenigstens theilweise in der näheren Gruppierung der Atome.

Einer besonderen Besprechung verdienen noch die in jüngster Zeit im Laboratorium der United States Geological Survey von F. W. Clarke und E. A. Schneider¹⁾ ausgeführten Experimentaluntersuchungen.

Clarke und Schneider studirten fünfzehn verschiedene Magnesiasilicate in ihrem Verhalten bei erhöhter Temperatur (400° und mehr) gegenüber gasförmiger Salzsäure²⁾ und verglichen die Wirkung derselben mit derjenigen der wässrigen Salzsäure. Serpentin z. B., der von letzterer leicht zersetzt wird, gibt an gasförmige Salzsäure nur ein Drittel der Magnesia ab. Hieraus wird nun geschlossen, dass die Magnesia im Serpentin auf zweierlei Weise gebunden vorkommt. Bei künftigen Untersuchungen jedoch dürfte man nicht unterlassen, den nach dem Auswaschen des Magnesiumchlorids hinterbleibenden Rückstand mit Natriumcarbonatlösung auf Kieselsäure zu prüfen. Möglicherweise wirkt gasförmige Salzsäure ganz ebenso zersetzend auf das Magnesiumsilicat ein, wie die wässrige, nur weniger energisch. In diesem Falle müsste die Menge der ab-geschiedenen Kieselsäure zur gelösten Magnesiummenge in demselben Verhältnisse stehen, wie im ursprünglichen Silicate. Die langsame Einwirkung der gasförmigen Salzsäure erklärt sich zum Theil dadurch, dass das gebildete Magnesiumchlorid die Silicatkömchen umhüllt und so einen weiteren Säurezutritt verhindert; zum Theil aber die Ungleich-

1) Zeitschr. f. Kryst. 1891, Bd. 18, pag. 390–418 und Bd. 19, pag. 465–477.

2) Die Anwendung der gasförmigen Salzsäure für das Studium der Silicate ist übrigens nicht mehr neu. Schon 1881 liess Silber (Berl. Ber. Bd. 14, 941–946) Salzsäuregas auf Natronnephelin einwirken und fand, dass dabei ein Drittel Natrium leicht abgespalten werde, während die übrigen zwei Drittel einer weiteren Einwirkung hartnäckig widerstehen. Da das Silbernitrat ebenfalls nur ein Drittel Natrium zu substituiren vermag, schloss Silber, dass das Moleculargewicht des Natronnephelins verdreifacht werden müsse.

mässigkeit der Korngrösse des Silicates einen wesentlichen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit aus; die Hauptsache ist nun, dass die Salzsäure in wässriger Lösung, in ihre Zonen zerfallend, reactionsfähiger wird, und dass das gebildete Magnesiumchlorid durch das Wasser fortwährend entfernt wird.

Nicht einwurfsfrei sind die Schlüsse, welche Clark und Schneider über die Constitution des Talkes aus dem Verhalten desselben bei der Weissglühhitze ziehen. Bei dem Studium der Constitution einer chemischen Verbindung mit Hilfe der s. g. Abbaumethode darf principiell keine hohe Temperatur angewandt werden, indem die bei derselben eintretenden Spaltungen sich nimmehr auf das molekular veränderte Mineral beziehen 1).

Auch die Annahme, dass die drei (pag. 409 l. e.) untersuchten Mg- resp. Fe-glimmer, weil dieselben durch verdünnte Salzsäure zersetzt werden, keine Muscovitmolekel mehr enthalten können, ist nicht zwingend. Bekanntlich wird der in Salzsäure kaum lösliche Albit, als Bestandtheil des Labradora, durch dasselbe Lösungsmittel leicht zerlegt 2). Warum sollte sich denn nicht der Muscovit in der Magnesiaglimmermolekel anders verhalten als für sich allein?

Auf die sonst sehr gelungenen Siliciatsynthesen, die wir zum grössten Theil der französischen Schule zu verdanken haben, soll hier nicht näher eingegangen werden, da dieselben ein anderes Ziel verfolgen.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in kupfernen, mit Platineinsätzen versehenen Digestoren ausgeführt. Zwei derselben, von je 180 cm.³ Inhalt, haben eine Wandstärke von 25 mm., bei einer Lochtiefe von

125 mm. und 50 mm. im lichten Durchmesser, der dritte 520 cm.³ fassende Digestor hat 19 mm., 140 mm. und 80 mm. in entsprechenden Dimensionen. Der Verschluss wird durch einen zwischen dem Deckel und dem Rande des Gefässes eingepassten Dichtungsring aus Blei bewerkstelligt. Der 25 resp. 28 mm. starke Deckel wird mittelst vier resp. drei stählernen Mutterschrauben aufgepresst.

Die Erwärmung der Kupfergefässe wurde nicht direct, sondern in einem ein doppeltes Luftbad repräsentirenden Digestorium vorgenommen.

Die Einrichtung desselben veranschaulicht die zum Schluss dieser Arbeit beigegebene Zeichnung.

Ueber 230° zu erhitzen ist, bei der Anwendung von Blei als Verschlussmittel, nicht rathsam, indem oft, besonders beim Abkühlen, in dem sich zusammenziehenden Blei Poren entstehen, durch welche der unter Druck stehende Inhalt leicht ausgeschleudert wird. Schon bei 260° leistet das erweichende Blei dem stattfindenden Dampfdrucke keinen Widerstand entgegen.

Um den einwirkenden Lösungen einen möglichst leichten Zutritt zu den betreffenden Substanzen zu gewahren, wurden letztere auf mehreren in die Digestoren hineingesenkten Platinetagen ausgebreitet.

Ausser diesem Digestorium stand mir noch ein anderes, vier Gefässe von je 60 cm. Inhalt enthaltendes, dank der zuvorkommenden Bereitwilligkeit des Herrn Directors des Chemischen Instituts Professor Dr. C. Schmidt, zur Verfügung.

1) Lemberg zeigte z. B., dass der geschmolzene und bei schwacher Glühhitze entwässerte Analcim nicht mehr identisch sind. Z. d. d. G. G. 1887, 588.

2) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1876, 522 und 1887, 576.

I. Die Sodalithgruppe.

Zweck der nachstehenden Versuche war, möglichst verschiedene Natronsalze mit dem Silicate Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 zu verbinden. Die Möglichkeit einer Addition von Natriumchlorid, Jodid, Carbonat, Sulfat, Chromat, Borat, Nitrat, Phosphat und Sulphydrat wurde zwar schon 1883 von L e m b e r g ¹⁾ dargethan, zum Ausgangspunkte dienten aber sehr verschiedene Minerale, wie die Feldspäthe, deren Vertreter und Hydrate, Kaolin und amorphe mit kieselurem Natron vermengte Thonerde; das so erhaltene Material war eines directen Vergleiches nicht fähig, um so mehr als bei verschiedenen Versuchen verschiedene Temperatur und verschiedene Concentration angewandt wurde. Eine erneuerte Untersuchung der Sodalithreihe erschien schon aus diesem Grunde als geboten.

Als Ausgangspunkt diente mir bei allen Sodalithen der Kaolin, die Temperatur schwankte um 200° herum, die Concentration war nicht in allen Fällen constant, schwankte jedoch nur unerheblich.

Es wird vielleicht nicht unzweckmässig sein für alle in diesem Abschnitte zu besprechenden Silicate den Gruppennamen — Sodalith — beizubehalten und nur durch vangesetzte Bezeichnungen der hinzuaddirten Salze dieselben von einander zu unterscheiden. Der Sodalith par excellence würde dann Chloridsodalith heissen, während seine Ana-

loga — Bromid- und Jodidsodalith. Der Sulfatsodalith würde dem Nocean entsprechen, der Carbonatsodalith — dem Caucernit u. s. w. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Silicat- sowie die Salzbase immer Natrium ist. Wird letzteres durch eine andere Base ersetzt, so muss diese Aenderung in einer entsprechenden Bezeichnung ihren Ausdruck finden: wir hätten z. B. einen Calcium-Carbonatsodalith, Kalium-Chloridsodalith u. d. gl. Sind zwei verschiedene Basen vorhanden, so müssen beide ausgedrückt werden. Auf den ersten Blick mögen diese Namen etwas lang erscheinen, man bedenke aber, dass die organische Chemie sich noch längerer Ausdrücke bedient. Das Ideal einer chemischen Nomenclatur ist, ein jedes Individuum nach dessen chemischen Constitution zu benennen. Nur wenn letztere unbekannt ist, wird zu irgend einem nichtsagenden Namen, als Nothbehelf, gegriffen. In der Mineralogie ist der Uebergang zur chemischen Nomenclatur ein lange empfundenes Bedürfniss; derselbe könnte jetzt an einer grossen Zahl von Mineralen vollzogen werden und zwar an Sulfiden, Oxyden, Haloidsalzen, Nitraten, Boraten, Carbonaten, Sulfaten und deren Doppelverbindungen; während die so wenig erforschten Silicate bei ihren alten Bezeichnungen vorläufig beharren müssen.

1. Natronnephelinhydrat.

Nr. 1. Kaolin von Carlsbad, 1883 von L e m b e r g analysirt (l. c. pag. 577), einer erneuerten Analyse unterworfen, erwies sich als rein genug, besonders für diejenigen Versuche, wo concentrirte ¹⁾ alkalische Lösungen zur Anwendung gelangten.

¹⁾ In verdünnten Lösungen machte sich schon der geringe, in Form von Quarz oder Orthoklas vorhandene Kieselsäureüberschuss stark geltend, wie das spätere Versuche zeigen werden.

¹⁾ Z. d. d. G. G. 1883, pag. 579 ff.

Nr. 1a entspricht der Formel $\text{H}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2; \text{H}_2\text{O}$

	Nr. 1	Nr. 1a
H_2O	13,93	13,94 ²⁾
SiO_2	46,97	46,50
Al_2O_3	37,94	39,56
CaO	0,27	
K_2O	0,80	
R ¹⁾	1,39	
	100,40	100

Da den Ausgangspunkt der ganzen Sodalithreihe das Silicat $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ bildet, so wurde zunächst dieses nach dem von L e m b e r g³⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Es wurden 35 grm. Kaolin mit 16,8 grm. Natriumhydroxyd⁴⁾ und 105 cm.³ Wasser 100 Stunden lang bei 213°—220° erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt bestand zum grössten Theil aus Krystallen, daneben aus Longuliten, Margariten und Globaliten und wenigen amorphen Flocken, die leicht durch Schlämmen getrennt werden konnten. Die grössten nur sehr vereinzelt vorkommenden Krystalsäulchen waren 0,2458 mm. lang, bei einer Breite von 0,0614 mm. Die Länge der die Hauptmasse bildenden Krystalle schwankte zwischen 0,0532 und 0,076 mm., die Breite zwischen 0,0171 und 0,0266 mm. Die Doppelbrechung war deutlich, doch nicht besonders stark ausgesprochen, Auslöschung — gerade, Krystallsystem rhombisch, die häufigste Formencombination: $\infty \checkmark \infty, \infty P \infty, m \checkmark \infty$, daneben $\infty P, \infty \checkmark \infty, P$; die Zwilling- resp. Vierlings-

bildung — garnicht selten, wobei ∞P die Zwillingsebene bildete. In verdünnter Salzsäure lösten sich die Krystalle klar auf. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus Nr. 2.

	Nr. 2	Nr. 2a
H_2O	7,25	7,34
SiO_2	39,28	39,15
Al_2O_3	33,20	33,28
Na_2O	20,27	20,23
	100	100

Zur Analyse wurden hier, so wie in allen übrigen Fällen 1 grm. des lufttrockenen Materials verwendet. Diese Zahlen stimmen mit den von L e m b e r g (l. c.) erhaltenen gut überein. In Bezug auf den Wassergehalt, lässt sich auf Grund derselben jedoch keine befriedigende Formel ableiten. Erst bei einer anderen Gelegenheit (Nr. 43) erhaltene, bedeutend grössere und schön ausgebildete Krystalle ermöglichten eine endgültige Entscheidung. Die Wahl lag zwischen der Formel 4 ($\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) ; 5 H_2O , welche 7,34 pCt. Wasser verlangt, und der Formel 5 ($\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) + 6 H_2O mit 7,07 pCt. Wasser. Es zeigte sich, dass die erstere Formel Nr. 2a die richtige ist. Der gefundene Wassergehalt stimmte mit dem berechneten bis auf 0,01 pCt. genau überein. Ein Theil des Krystallwassers in Nr. 2 ist bedeutend lockerer gebunden, als der übrig bleibende Rest, was an ausgelesenem, besonders schönem Materiale festgestellt werden konnte. Nach 22-stündigem Stehen im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure blüsst das Silicat fast genau eine Molekel Krystallwasser ein: 1,50 pCt. sind gefunden, 1,47 pCt. werden verlangt. Nach weiteren 24 Stunden gehen noch 0,12 pCt. Wasser fort, worauf selbst nach längerem Stehen im Exsiccator, keine Veränderung mehr wahrgenommen wird. Die Krystalle verlieren dabei weder Glanz noch Durchsichtigkeit. Auf zwei Stunden dem Luftzutritt überlassen, nehmen dieselben zwei Drittel des verlorenen Wassers wieder auf. Zwanzig Mi-

1) R bedeutet den in concentrirter Schwefelsäure unlöslichen Rückstand.

2) In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Atomgewichte benutzt:

H=1; Li=7; Bo=9; B=11; C=12; N=14; O=16; Na=23; Mg=24; Al=27; Si=28; P=31; S=32; Cl=35,4; K=39; Ca=40; V., 51; Cr=52; Mn=55; Fe=56; Zn=65; As=75; Se=79; Br=80; Sr=87; Mo=96; Ag=107,7; J=127; Ba=137; W=184.

3) Z. d. d. G. G. 1887. 562.

4) Chlor- und Schwefelsäure frei. Die Beschickung des Digestors muss sehr rasch geschehen, da sonst die Kohlensäure der Luft die Bildung von Carbonatsodalith veranlassen würde.

nuten bei 115° C. erwärmt, bleibt das, schon einer Molekel Wasser beraubte Silicat so gut, wie unverändert, erst im Laufe von zwei Stunden bei 170°—200° erhitzt, verliert es die zweite Molekel Wasser, nach weiteren neun Stunden bei 250°—280° — die dritte und vierte und über 300° die letzte Molekel. Beim Betupfen mit Wasser tritt bis auf 0,6 pCt. Wiederhydratation ein, doch ohne wahrnehmbare Erwärmung.

Mit Clarke's Hydronephelin¹⁾ hat dieses Silicat Nichts gemeinsames. Ob es nach dem Entwässern mit dem leider nicht analysirten, hexagonalen Natronephelin Doelter's²⁾ identisch ist, kann durch weitere Untersuchungen erst entschieden werden. Die Deutung desselben als Natronephelinhydrat erscheint gar nicht unwahrscheinlich. Die Verschiedenheit der Krystallform spricht noch nicht dagegen. Der Uebergang von einer höheren zur niedrigeren Symmetrie, durch stattgefundene Wasseraufnahme allein, ist eine nicht so selten beobachtete Erscheinung.

Der wasserfreie Natronephelin wurde schon von Gmelin 1828 bei Gelegenheit der Ultramarindarstellung erhalten. Später erhielten denselben Fouqué und Lévy³⁾ durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Thonerde und kohlensaurem Natron, dann P. G. Silber⁴⁾ — durch Erhitzen von Kaolin mit kohlensaurem Natron. Aus dem schon in der Einleitung erörterten Verhalten gegenüber der gasförmigen Salzsäure und dem Silbernitrat folgerte Silber, dass das Moleculargewicht des Natronephelins verdreifacht werden muss. Gorgeu⁵⁾ erhielt letzteren durch Glühen von Kaolin mit Kochsalz, doch war das Produkt amorph und ein wenig chlorhaltig.

1) The amer. Journ. of science, 1886, 31, 265.

2) Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 321.

3) C. R. 16. Dec. 1878 und Synth. min. rech. 1882, 156.

4) Berl. Ber. 1881, 14, 941.

5) Ann. Chim. Phys. 1887, Sér. VI, T. X, 145.

2. Chloridsodalith.

Derselbe wurde von Lemberg¹⁾ auf sehr verschiedenem Wege erhalten: durch Zusammenschmelzen von Elaeolith mit Chlornatrium bei heller Rothgluth; das Produkt war an Kieselsäure reicher als gewöhnlich, die Chlornatriummenge betrug 7,56 pCt.; durch Zusammenschmelzen von Na₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂ mit Chlornatrium und von Hauyn mit Chlornatrium; im ersten Falle wurden 9,16 pCt. Natriumchlorid aufgenommen, im zweiten — war der Process nicht zu Ende geführt, doch konnten gut ausgebildete Sodalithwürfel wahrgenommen werden. Hydrochemisch stellte Lemberg²⁾ den Sodalith dar durch Behandlung von Kaolin, zu Glas geschmolzenem Orthoklas, Adular, Analcim, Leucit, Eudnoplit, Elaeolith Brevicit mit zwanzigprocentiger Natronlauge, die mit Chlornatrium gesättigt war. Der Natriumchloridgehalt der erhaltenen Produkte schwankte zwischen 10,22 und 11,32 pCt., der Wassergehalt dagegen zwischen 3,60 und 0,94 pCt. und zwar so, dass, je höher der Wassergehalt, desto geringer die hinzudröhte Kochsalzmenge war. Aehnliche Reciprocity wurde auch beim Chloridsodalith von Ditró beobachtet, worüber unten. Bei der Behandlung von Aluminiumhydroxyd mit einfach kieselsaurem Natron und Kochsalzlösung erhielt Lemberg, neben einem Sodalith, noch Analcim als Nebenprodukt; geschmolzener Elaeolith mit Chlornatriumlösung behandelt, ergab ein kieselsäurereicheres, stark wasserhaltiges (7,80 pCt. Wasser) Produkt, das 7,25 pCt. NaCl enthielt; schliesslich ein künstliches basisches Natronsilicat (Na₂O : Al₂O₃ : SiO₂ : H₂O = 0,86 : 1 : 2 : 4) einer analogen Behandlung unterworfen, nahm 10,12 pCt. Chlornatrium auf, während der Wassergehalt auf 1,90 pCt. herabging. — Die von Koch³⁾ 1881 ausgeführten

1) Z. d. d. G. G. 1876, 601 ff. 1883, 589 ff.

2) Z. d. d. G. G. 1883, 582 ff., 592; 1887, 596; 1885, 964.

3) N. J. f. Min. I. B. B. 152.

Versuche bestätigen die Möglichkeit einer Chlornatrium-addition zum Elaeolith: Elaeolith von Ditró mit Chlornatrium geschmolzen, nahm 1,963 pCt. Chlor auf; 0,338 grm. Elaeolith ein Jahr mit Natriumchloridlösung behandelt, sollen 3,241 pCt. Chlor aufgenommen haben. Letztere Zahl erscheint etwas fraglich, falls der Versuch bei Zimmertemperatur angestellt sein sollte; die zum Versuche genommene Elaeolith-Menge war ausserdem sehr gering, was den Fehler bei der Analyse nicht unerheblich vergrössern muss ¹⁾. — 1887 gelang es Gorgeu ²⁾ aus vier Theilen Kaolin und drei Theilen Chlornatrium bei Rothgluth, unter gleichzeitiger Salzsäureentwicklung, ein 1,5 pCt. NaCl-führendes Silicat zu erhalten. Durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Chlornatrium und kohlensaurem Natron auf Muscovit bei 500° erhielten 1890 C. und G. Friedel ³⁾ gut entwickelte Würfel und Rhombendodekaeder von Sodalith mit 10,49 pCt. Chlornatrium.

Werden je 40 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Chlornatrium ⁴⁾ mit 150 cm.³ Wasser 74 Stunden bei 211—213° erhitzt, so bildet sich ein aus Globuliten bestehendes in verdünnter Salzsäure klar lösliches Produkt Nr. 3.

Nr. 3a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Es ist sehr möglich, dass durch wiederholte Behandlung von Nr. 3 mit einer passend concentrirten Chlornatriumlösung ein ganz wasserfreies Produkt sich erzielen liesse.

Trotz vieler Bemühungen konnte ein ebenso chlorreicher Sodalith pyrochemisch nicht erhalten werden. Es wurden 6 grm. des entwässerten Natronnephelinhydrates Nr. 2 in 40 grm. schmelzenden Chlornatriums eingetragen ⁵⁾

1) Nach Lemberg setzt sich der nicht geschmolzene Elaeolith auch bei höherer Temperatur mit Kochsalzlösung kaum um.

2) Ann. Chim. Phys. Sér. VI. T. X, pag. 145.

3) C. R. L., T. 110, pag. 1170.

4) Etwas schwefelsäurehaltig.

5) In kleinen Portionen, um Klumpenbildung zu verhindern.

und, unter häufigem Umrühren, vier Stunden lang bei Hellrothgluth behandelt; nach dem Auswaschen des überschüssigen Chlornatriums mit heissem Wasser, zeigte das zurückgebliebene Silicat einen Chlornatriumgehalt von 8,87 pCt. Bei einem zweiten Versuche wurden 12 grm. desselben Natronnephelins einer ebensolchen Behandlung unterworfen, mit dem Unterschiede, dass die Abkühlung nicht plötzlich geschah, sondern die Flamme allmählich während einer halben Stunde immer kleiner und kleiner gemacht wurde. Nr. 4 gibt die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes. Die Hauptmasse von Nr. 4 war amorph; gut ausgebildete Würfel traten nur spärlich auf.

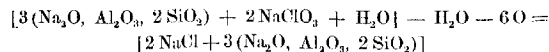
Nr. 4a entspricht der Formel: $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2)$

+ NaCl.

	Nr. 3	Nr. 3a	Nr. 4	Nr. 4a
H ₂ O	1,60	1,82	0,37	
SiO ₂	36,45	36,49	38,60	38,31
Al ₂ O ₃	31,40	31,01	31,95	32,57
Na ₂ O	19,41	18,85	19,48	19,80
NaCl	11,14	11,83	9,60	9,32
	100	100	100	100

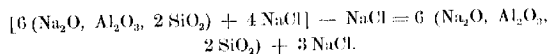
Zur Chlorbestimmung wurde der Chloridsodalith in Flusssäure und Salpetersäure gelöst, auf 24 Stunden an einem kühlen Ort abgestellt (bei Zimmertemperatur könnte sich ein kleiner Theil Salzsäure verflüchtigen), die ausgeschiedenen Kieselfluoride im Platintrichter durch ein in Flusssäure gewaschenes Filter abfiltrirt, mit Silbernitrat gefällt und mit dem Niederschlage, wie üblich, verfahren.

Der chlorreichere Chloridsodalith wird erhalten, indem man den Chlorat- resp. Perchloratsodalith ¹⁾ bei Rothgluth vorsichtig erhitzt, wobei Sauerstoff und Wasser entweichen:



1) siehe unten.

In der Natur kommen beide Chloridsodalithmodifikationen Nr. 3a und Nr. 4a vor. Aus obigen Versuchen darf keineswegs geschlossen werden, dass die eine Modification hydratogenen, die andere pyrogenen Ursprungs sei, namentlich als es sich erwiesen hat ¹⁾, dass das Silicat Nr. 3 blos metamor mit manchen natürlichen Sodalithen ist. — Soll zwischen 3a und 4a eine genetische Beziehung bestehen, indem z. B., der chlorärmere Sodalith 4a von dem chlorreicheren ²⁾ 3a durch Abspaltung von Chlornatrium entstanden gedacht wird, so muss das Moleculargewicht beider vergrössert (von 3a verdoppelt, von 4a verdreifacht) werden. Den Vorgang der Kochsalzabspaltung veranschaulicht dann die folgende Gleichung:



3. Bromidsodalith.

G o r g e n ³⁾ stellte denselben dar durch Schmelzen von Kaolin mit Natriumbromid, wobei 2 bis 4 pCt. des letzteren vom Silicate zurückgehalten wurden.

Erhitzt man nun je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Bromnatrium mit 30 cm.³ Wasser 75 Stunden bei 185—195°, so erhält man ein amorphes, in verdünnter Salzsäure, bis auf einige unzersetzt bleibende Kaolinfloeken, klar lösliches Produkt Nr. 5, dem vereinzelt doppelbrechende Körner beigemischt sind.

Zur Brombestimmung wurde Nr. 5 in Flusssäure und Salpetersäure gelöst und, nach der Entfernung der ausgeschiedenen Kieselfluoride, mit Silbernitrat gefällt.

1) siehe unten.

2) Den Wassergehalt ausser Acht lassend.

3) Ann. Chim. Phys. 1887. Sér. VI. T. X. 145.

	Nr. 5	Nr. 5a
H ₂ O	2,14	1,76
Si ₂ O	33,74	35,14
Al ₂ O ₃	29,29	29,86
Na ₂ O	18,39	18,17
NaBr	16,71	15,08
	100,27	100

Das erhaltene Produkt Nr. 5 ist bromnatriumreicher, als der Formel Nr. 5a: 6(Na₂O, Al₂O₃, 2SiO₂) + 3NaBr + 2H₂O entspricht. Entweder hat sich von vorne herein in Nr. 5 ein Gemenge von einem bromreicheren und bromärmeren Sodalith gebildet, oder aber es hat sich zunächst ein bromnatriumreicheres Produkt gebildet, das beim Auswaschen einen Theil des Bromnatriums abgibt. Nach den Versuchen von G o r g e n über Jodidsodalith (l. c.) zu urtheilen, erscheint letzteres mehr wahrscheinlich.

4. Jodidsodalith.

Der Jodidsodalith wurde von L e m b e r g ¹⁾ erhalten durch Einwirkung dreissigprocentiger, mit Jodnatrium gesättigter Natronlauge auf Analcim bei einer Temperatur von 100°. Der Wassergehalt betrug 1,87 pCt., die Jodnatriummenge — 21,83 pCt. — G o r g e n ²⁾ ging von Kaolin aus und behandelte denselben mit 20 Theilen Jodnatrium eine halbe Stunde bei dunkler Rothgluth. Das Produkt war krystallinisch, leicht durch Wasser und weniger leicht durch Alkohol zersetzbar. Beim Waschen mit Alkohol enthielten die Krystalle 23 pCt. Jodnatrium, bei der Anwendung von Wasser nur 19 pCt.

Es wurden nun je 5 grm. Kaolin und Jodkalium mit 7 grm. Natriumhydroxyd und 30 cm.³ Wasser 75 Stunden lang bei 185—195° erhitzt, man erhielt ein amorphes Produkt Nr. 6, das in verdünnter Salzsäure sich ohne Rück-

1) Z. d. d. G. G. 1883. 582.

2) l. c.

stand auflöst. Zur Jodbestimmung wurde Nr. 6 in Schwefelsäure gelöst und mit Silbersulfat gefällt. Der Wassergehalt wurde aus dem Glühverluste bestimmt, doch geht dabei etwas Jodwasserstoff verloren, indem $2 \text{NaJ} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HJ} + \text{Na}_2\text{O}$ giebt.

	Nr. 6	Nr. 6 a
H ₂ O	2,41	2,44
SiO ₂	32,04	32,61
Al ₂ O ₃	27,82	27,72
Na ₂ O	18,14	16,35
NaJ	20,17	20,38
	100,58	100

Nr. 6 a entspricht der Formel: $2 (\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2) + \text{NaJ} + \text{H}_2\text{O}$.

5. Einwirkung alkalischer Fluornatriumlösung auf Kaolin.

Werden je 6 grm. Fluornatrium, Natriumhydroxyd¹⁾ und Kaolin mit 30 cm.³ Wasser 75 Stunden bei 185--195° erhitzt, so erhält man, neben spärlichen, an Natronnephelinhydrat erinnernden Kryställchen, ein amorphes in Salzsäure unter Aufbrausen sich lösendes Produkt Nr. 7, in dem nur Spuren Fluor nachweisbar sind. Die Fluorbestimmung wurde nach der sehr empfindlichen Methode von *Tammann*²⁾ ausgeführt. Die Kohlensäure wurde im *Geyser'schen* Apparate, das Wasser direct durch Auffangen im Chlorealciumrohr bestimmt. Die Analyse Nr. 7 bezieht sich auf ein Gemenge von einem wasserreicheren Natronnephelinhydrat³⁾ und einem Carbonatsodalith.

1) Die Natronlauge hatte etwas Kohlensäure aus der Luft angezogen, wodurch eine Carbonatsodalithbildung veranlasst wurde.

2) *Fres. Zeitschr. f. Anal. Chem.* 1885, 328. Ich bin Herrn *Docenten Dr. Tammann* für die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Bestimmung zu lebhaftem Dank verpflichtet.

3) *Lembert. Z. d. d. G. G.* 1883, 579.

	Nr. 7	Nr. 8
H ₂ O	11,77	7,45
SiO ₂	34,62	39,04
Al ₂ O ₃	29,78	33,31
Na ₂ O	17,74	20,20
Na ₂ CO ₃	6,55	
F	0,15	
	100,61	100

Der Versuch, den Fluoridsodalith in einer verdünnteren Lösung zu erhalten, ist ebenfalls erfolglos geblieben. Es wurden je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Fluornatrium mit 150 cm.³ Wasser 144 stundenlang bei 213 bis 219° erhitzt.

Das Produkt Nr. 8 bestand aus schönen, mit blossen Auge schon erkennbaren, rhombischen Krystallen von Natronnephelinhydrat. Die Länge derselben betrug 0,13 mm., die Breite 0,045 mm.; die tafelförmigen Zwillinge hatten 0,09 mm. im Durchmesser. Die Formencombination blieb dieselbe wie früher (vergl. Nr. 2). Es wurde nicht weiter untersucht, ob bei der Ausbildung dieser verhältnissmässig grossen Krystalle ein höherer Verdünnungsgrad der einwirkenden Lösung, oder die Gegenwart von Fluornatrium, oder ob beide Factoren zusammen mitthätig gewesen sind. Nach der Analogie mit anderen, später zu besprechenden Versuchen zu schliessen, ist letzteres am meisten wahrscheinlich.

Wenn wir bedenken, dass Fluor überhaupt eine Ausnahmestellung unter den Haloiden einnimmt, so kann uns das Ausbleiben der Fluoridsodalithbildung nicht mehr befremden.

6. Chloratsodalith.

Der Chloratsodalith Nr. 9 wurde erhalten durch 55-stündiges Erhitzen von je 6 grm. Kaolin, Natriumchlorat und Natriumhydroxyd mit 50 cm.³ Wasser bei einer Temperatur von 200--205°.

	Nr. 9	Nr. 9a
H ₂ O	1,44	0,84
SiO ₂	33,35	33,53
Al ₂ O ₃	28,45	28,49
Na ₂ O	17,22	17,32
NaClO ₃	19,38	19,82
	99,84	100

Globulitisch ausgebildet, löste sich derselbe in warmer verdünnter Salzsäure unter Chlorentwicklung klar auf; war Jodkalium zugegen, so trat Jodausscheidung ein.

Nr. 9a entspricht der Formel $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 4\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

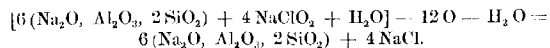
Der reine Chloratsodalith ist möglicherweise ganz wasserfrei. Der geringe Wassergehalt von Nr. 9 erklärt sich einmal dadurch, dass bisweilen nicht alles Krystallwasser im Natronmephelinhydrat durch Natriumchlorat ersetzt wurde, andererseits aber durch die Hygroskopieität des amorphen Produktes. Auf eine dritte Möglichkeit hat schon *L e m b e r g* ¹⁾ bei einer anderen Gelegenheit hingewiesen, worauf ich hier nur verweisen kann.

Die Chlorsäure wurde nach dem *B u n s e n*'schen Verfahren bestimmt, indem Nr. 9 im Glasballon mit Salzsäure gekocht, das frei werdende Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen, und letztere mit arsenigsäurem Natron titriert wurde. Der Wassergehalt wurde direct bestimmt durch Glühen des Chloratsodaliths in einem, von trockener Luft durchstrichenen, Verbrennungsrohre. Die entweichenden Wasserdämpfe wurden in einer vorgelegten gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen.

Im Platinrohr bei Rothgluth erhitzt, ging Nr. 9 unter Sauerstoffabgabe in Chloridsodalith über, dem nur Spuren Chlornatrium durch heisses Wasser entzogen werden konnten, während in der, mit Salpetersäure versetzten, fluss-sauren Lösung auf Zusatz von Silbernitrat ein beträchtlicher

1) Z. d. d. G. G. 1885, 1008.

Chlorsilberniederschlag entstand. Die Menge des letzteren betrug 24,24 pCt, was 18,08 pCt Natriumchlorat entspricht, während dem 8,36 pCt. betragenden Sauerstoffverluste 18,52 pCt. NaClO₃ entsprechen. In Wirklichkeit sind aber mehr NaClO₃ im Chloratsodalith enthalten. Es ist nämlich schwer den Zeitpunkt zu treffen, wo sämmtlicher Sauerstoff abgegeben wird, andererseits wird bei derselben Temperatur, bei der noch Sauerstoffabgabe stattfindet, schon etwas Chlornatrium abgespalten. Den Uebergang von Chlorat- in Chloridsodalith veranschaulicht folgende Gleichung:



7. Mesobromatsodalith.

Je 5 grm. Kaolin, Natriumbromat und Natriumhydroxyd mit 50 cm.³ Wasser 53 bei 200—201° erhitzt, ergaben das in Form kleiner Kügelchen auftretende Silicat Nr. 10.

Nr. 10a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{NaBrO}_3, \text{Na}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$.

	Nr. 10	Nr. 10a
H ₂ O	4,20	3,62
SiO ₂	35,55	36,20
Al ₂ O ₃	30,50	30,77
Na ₂ O	19,23	18,70
NaBrO ₃	7,55	7,59
Na ₂ O	3,10	3,12
	100,13	100

Bei einigen Körnchen waren polygonale Umriss er-kenubar. Doppelbrechung fehlte. In verdünnter Salzsäure löste sich das Silicat klar auf, die Lösung färbte beim Erwärmen Jodkaliumstärkekleister blau.

Der Rothgluth ausgesetzt verlor es neben dem Krystallwasser, welches, im Chlorcalciumrohr aufgefangen, direct bestimmt wurde, noch 2,4 pCt. Sauerstoff, was einem

Natriumbromatgehalte von 7,55 pCt. entspricht. Dass aller Sauerstoff auf diese Weise ausgetrieben wurde, konnte daraus geschlossen werden, dass eine entnommene Probe, mit Salzsäure versetzt, Jodkaliumstärkekleister unverändert liess. Versuche, den mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzten Bromatsodalith direct mit arseniger Säure zu titriren, schlugen fehl, indem wahrscheinlich ein Theil arseniger Säure durch die in der Lösung vorhandene Thonerde in Anspruch genommen wurde. Auf diese Art erhaltene Zahlen führten auf 8,94 pCt. Natriumbromat — einen entschieden zu hohen Werth. Die Titration mit schwefliger Säure verunglückte und für weitere Versuche reichte das Material nicht aus.

Das rothgeglühte Silicat Nr. 10 besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von Bromidsodalith und Natriumoxyd: nach der Behandlung mit heissem Wasser wird ein Uebergang von Bromnatrium in letzteres nicht constatirt, während ein Zusatz von kaltem Wasser schon genügt, um eine alkalische Reaction bemerkbar zu machen; heisses Wasser verstärkt letztere sehr bedeutend. Trotzdem ist die Möglichkeit einer chemischen Bindung des Natriumoxydes an Natriumcaphelin zu einem Oxydhydratsodalith in diesem Falle keineswegs ausgeschlossen.

Wird das ursprüngliche Produkt Nr. 10 mit Wasser befeuchtet, so ist keine alkalische Reaction wahrnehmbar, dieselbe tritt aber sofort ein, wenn man Nr. 10 mit Wasser kocht.

Nach Allem ist nicht unwahrscheinlich, dass im Nr. 10 ein Mesobromatsodalith



vorliegt. Drückt man das mesobromsaure Natrium durch die Formel $3\text{Na}_2\text{O}, \text{Br}_2\text{O}_5$ aus, so muss das Moleculargewicht des entsprechenden Sodalithes verdoppelt werden. Es sei hervorgehoben, dass das mesobromsaure Natrium für sich bis jetzt nicht bekannt ist.

8. Dimesojodatsodalith.

Der Dimesojodatsodalith Nr. 11 wird in Form kleiner Kugeln erhalten, wenn man je 5 grm. Kaolin, Natriumjodat und Natriumhydroxyd mit 50 cm.³ Wasser 53 Stunden bei 200—201° erhitzt.

	Nr. 11	Nr. 11 a
H ₂ O	5,80	5,18
SiO ₂	34,20	34,50
Al ₂ O ₃	28,90	29,32
Na ₂ O	17,63	17,83
Na ₂ J ₂ O ₆	11,81	11,39
Na ₂ O	1,85	1,78
	100,19	100

Bei einigen Körnern waren polygonale Umrisse schwach angedeutet. Eine Doppelbrechung war bei denselben nicht zu bemerken. In verdünnter Salzsäure löste sich Nr. 11 unter Jodabscheidung auf. In der Rothglühhitze gab es nicht allen im Natriumjodat enthaltenen Sauerstoff ab.

Die Jodsäure wurde nach der von R a m m e l s b e r g ¹⁾ angegebenen Methode bestimmt: Der Sodalith Nr. 11 wurde in Schwefelsäure gelöst, mit Jodkalium versetzt und mit schwefliger Säure tririrt. Das Krystallwasser wurde direct, durch Auffangen im Chlorcalciumrohre bestimmt.

Nr. 11 a entspricht der Formel: $10(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Zu erwähnen ist, dass bis jetzt für sich nur Mes- und Dimesohyperjodate bekannt sind, während Dimesojodate noch nicht erhalten wurden.

9. Perchloratsodalith.

Je 6 grm. Kaolin und überchlorsauren Kalis mit 10 grm. Natriumhydroxyd und 50 cm.³ Wasser 53 Stun-

¹⁾ Pogg. Ann. 135, 493.

den bei 220° erhitzt, ergaben ein aus kleinen Kugeln bestehendes Produkt Nr. 12.

Nr. 12a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

	Nr. 12	Nr. 12a
H ₂ O	1,75	1,62
SiO ₂	32,50	32,51
Al ₂ O ₃	27,85	27,47
Na ₂ O	17,14	16,70
K ₂ O	0,36	
NaClO ₄	20,54	21,90
	100,16	100

Ein sehr kleiner Theil desselben zeigte unregelmässige polygonale Umriss. In sonstigen Eigenschaften stimmte es mit dem Chloratsodalith vollkommen überein, ebenso wie letzterer ging Nr. 12, der Rothglühhitze ausgesetzt, in den Chloridsodalith über. — Das Wasser wurde direct bestimmt, der Sauerstoff aus der Differenz: Gesamtglühverlust minus Wasser, zu 10,65 pCt. berechnet. Dieser Sauerstoffmenge entsprechen 20,36 pCt. Natriumperchlorat, während der im rothgeglühten Sodalithe Nr. 12 bestimmten Chlormenge 20,56 pCt. NaClO₄ correspondiren.

Die Analyse weist einen sehr geringen Kaligehalt auf.

Aehnliches konnte schon bei Jodidsodalith constatirt werden, welchem ebenfalls ein Kalisalz zum Ausgangspunkte diente. In anderen Fällen, so im Sulfatsodalithe machte sich die geringste Kaligegegenwart schon stark geltend.

Nr. 12a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

10. Carbonatsodalith.

In der Natur unter dem Namen Cancrinit oder Davyn bekannt, wurde derselbe zuerst von Gustav Rose im Elaeolithsyenit von Miask entdeckt und als selbständige Species

aufgestellt. — Der natürliche Carbonatsodalith führt meist gleichzeitig Kalk und Natron, eine ganz natronfreie Varietät wurde von Lemberg¹⁾ 1876 analysirt. — Da die Kohlensäure- sowie die Kieselsäuremenge gewissen Schwankungen unterliegt, so wurde später der Carbonatsodalith für ein Gemenge von Calcit und Nephelin gehalten, bis schliesslich Lemberg seine Individualität auf experimentellem Wege feststellte. Lemberg²⁾ zeigte, dass die Carbonatsodalithe bei der Behandlung mit kalter verdünnter Salzsäure keine Kohlensäure entwickeln, während der kohlensäure Kalk unter denselben Bedingungen leicht gelöst wird; auch bedürfen die ersteren einer viel grösseren Hitze, um sich der Kohlensäure zu entledigen, als der Calcit. Die Existenzfähigkeit des Carbonatsodaliths wurde endgültig ausser Zweifel gesetzt, als es Lemberg gelang denselben synthetisch zu erhalten. Die Möglichkeit Alkalicarbonate mit Silicaten zu verbinden wurde von Lemberg³⁾ schon 1876 dargethan. Später wurden Carbonatsodalithe erhalten durch Einwirkung von Natriumcarbonat und Natronlauge, oder Natriumcarbonatlösung allein bei 200°, und auch bei 100° auf Kaolin, Analcim, Leucit, zu Glas geschmolzenen Orthoklas, Elaeolith, Kalinephelin, aus Skapolith dargestellten Analcim, Prehnit, Natronsolecit, geschmolzenen Natrolith, Natronthomsonit, künstlichen Sodalith, Natronnephelinhydrat, basischen Natronnephelinhydrat, Zoisit, Paragonit und ein Gemenge aus Thonerdehydrat und kiesel-saurem Natron⁴⁾. Die Individualität des Carbonatsodaliths vertheidigte auch H. Rauff⁵⁾, indem er sich einerseits auf der Constanz der chemischen Zusammensetzung verschiedener natürlicher Carbonatsodalithe, dann aber auf physikalischen und krystallographischen Eigenschaften derselben stützte.

1) Z. d. d. G. G. 1876. 582.

2) l. c.

3) Z. d. d. G. G. 1876. 580.

4) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883. 583 ff., 593, 607; 1885. 962; 1887. 563, 572, 583, 599; 1888. 651, 655.

5) Zeitschr. f. Kryst. 1878. Bd. 2. pag. 456—468.

Rau ff findet auch, dass die Kohlensäure und das Wasser im Cancrinit erst in stärkster anhaltender Glühhitze vollständig ausgetrieben werden, ferner weist er darauf hin, dass ein mit Essigsäure übergossener Cancrinitdünnschliff gleichmässig in allen Theilen Kohlensäure entwickelt.

Die künstlich von L e m b e r g erhaltenen Carbonat-sodalithe können in zwei Gruppen gesondert werden: die einen, in denen das Verhältniss von Thonerde zur Kieselsäure = 1:2 ist, die anderen mit mehr Kieselsäure; der Gehalt an letzteren wechselt in sehr weiten Grenzen; nicht weniger schwankend bleibt auch die Natriumcarbonatmenge. Nur die ersteren normalen Carbonatsodalithe können deshalb einer vergleichenden Untersuchung unterworfen werden. In nachstehender Tabelle sind nur die Natriumcarbonat- und die Wassermengen eingetragen, indem der Natriumgehalt in allen Fällen derselb bleibt.

Z. d. d.	1887	1887	1883	1885	1887	1887	1887	1883	1883
G. G.	Nr 36	Nr 35b	Nr 61i	Nr 4	Nr 35c	Nr 36b	Nr 8a	Nr 5	Nr 5b
H ₂ O	6,09	6,69	7,01	7,09	7,95	7,99	8,49	8,68	9,40
Na ₂ CO ₃	9,36	8,94	7,81	7,71	8,00	8,17	8,60	7,13	6,96

Mit alleiniger Ausnahme von Nr. 8a (Nr. 35c und Nr. 36b sind so gut wie identisch), weisen die angeführten Zahlen folgende Regelmässigkeit auf: mit steigendem Wassergehalte nimmt die Natriumcarbonatmenge ab, und umgekehrt: nimmt der Natriumcarbonatgehalt zu, so sinkt die entsprechende Wassermenge.

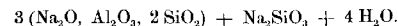
Am nächsten der Formel A: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ steht Nr. 6h und Nr. 4, der Formel B: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ nähert sich Nr. 36 am meisten, ohne jedoch die Maximalgrenze zu erreichen.

	A	B
H ₂ O	6,75	5,34
SiO ₂	36,04	35,57
Al ₂ O ₃	30,63	30,24
Na ₂ O	18,62	18,38
Na ₂ CO ₃	7,96	10,47
	100	100

Weiter unten wird gezeigt, dass man den Carbonat-sodalith auch auf dem Umwege erhalten kann, nämlich, durch einfaches Erhitzen des Formiat-, Acetat-, resp. Oxalatsodaliths bei der Rothgluth.

11. Silicatsodalith.

Derselbe wurde von L e m b e r g ¹⁾ nach folgendem Verfahren erhalten. In je 40 grm. des im Krystallwasser geschmolzenen Na₂SiO₃, 8 H₂O wurden je 3—5 grm. folgender Silicate eingetragen: Kaolin, Natronnephelinhydrat (mit 14,59 pCt. Wasser), Kalinephelin, Hydroxysodalith, Elacolith, Analcim, Leucit und Albit, und dann 100 Stunden lang bei 200° erhitzt. Der Zusammensetzung der erhaltenen Produkte entspricht die Formel:



12. Sulfitsodalith.

Zwei grm. mit schwefliger Säure übersättigten Natriumhydroxyds (in wässriger Lösung) mit 6 grm. Kaolin, 7 grm. Natriumhydroxyd und 50 cm.³ Wasser 78 Stunden lang bei 205—210° erhitzt, ergaben das Produkt Nr. 13 ²⁾.

	Nr. 13.	Nr. 13a.
H ₂ O	7,00	6,85
SiO ₂	35,20	34,29
Al ₂ O ₃	29,40	29,14
Na ₂ O	17,68	17,81
Na ₂ SO ₃	11,79	12,00
	101,07	100

¹⁾ Z. d. d. G. G. 1885, 961 ff.

²⁾ Die einwirkende Lösung war von Schwefelsäure und von Kohlensäure ganz frei.

Nr. 13a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2)$
 + $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Nr. 13 bestand aus lauter Globuliten von 0,001 bis 0,0014 mm. im Durchmesser und war in warmer verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure klar löslich.

Behufs der Analyse wurde das Sulfid in folgender Weise zu Sulfat oxydirt: überschüssiges chlorsaures Kali mit Salzsäure im Becherglase auf dem Dampfbade erwärmt, bis die Lösung genügend mit Chlor gesättigt erschien, was an ihrer Gelbfärbung, sowie am penetranten Chlorgeruche leicht zu erkennen war, dann abgekühlt, der Sulfitsodalith hineingetragen, lose mit einem Uhrglase bedeckt und bis zur Trockne eingeengt. (Das Becherglas muss hoch genug sein, indem beim Eindampfen starkes Spritzen eintritt). Dann wurde Wasser und etwas Salzsäure zugesetzt, die Kieselsäure nach 24 Stunden abfiltrirt, die Schwefelsäure mit Chlorbarium niedergeschlagen, überschüssiger Baryt durch Schwefelsäure gefällt und im Filtrate die Thonerde und das Natron bestimmt. Der Bariumsulfatniederschlag wurde noch einmal mit Salzsäure digerirt, filtrirt, getrocknet, gegläht und gewogen. Das Wasser wurde direct durch Auffangen im Chloreocalciumrohre bestimmt.

13. Selenitsodalith.

6 grm. Kaolin, 8 grm. Natriumhydroxyd, 4 grm. seleniger Säure und 50 cm. ³ Wasser 78 Stunden bei 205—210° erhitzt, ergaben ein meist aus Globuliten bestehendes Produkt Nr. 14, dem wenige grössere Kugeln, spärliche Nadelchen und unregelmässig polygenal begrenzte Körner beigemengt waren.

Nr. 14a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2)$
 + $4 \text{Na}_2\text{SeO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

	Nr. 14	Nr. 14a
H ₂ O	7,28	7,54
SiO ₂	33,76	33,50
Al ₂ O ₃	28,63	28,47
Na ₂ O	17,40	17,30
Na ₂ SeO ₃	13,09	13,19
	100,16	100

Nr. 14 löste sich in mit Jodkalium versetzter Salzsäure unter starker Jod- und Jodselenabscheidung auf. — Das Wasser wurde direct bestimmt, obgleich, wie Parallelversuche zeigten, eine Glührerbstbestimmung vollständig ausreichen würde, indem der Selenitsodalith selbst längere Zeit der Rothgluth ausgesetzt werden kann, ohne, dass sich die selenige Säure zur Selenensäure oxydirt. — Die selenige Säure wurde indirect aus dem Natriumüberschuss bestimmt, unter der Voraussetzung, dass das in Nr. 14 enthaltene Silicat ein Natronnephelin ist. Versuche, das Selen aus der mit Flusssäure versetzten salzsauren Lösung durch schweflige Säure niederzuschlagen, wurden unterbrochen, weil die Reduction viel zu langsam und zu unvollständig erfolgte. Möglicherweise würde hier die hydroschweflige Säure bessere Dienste leisten, ähnlich, wie sich dieselbe für die Tellurreduction bedeutend wirksamer erwies, als die schweflige Säure ¹⁾. Zur Alkalibestimmung wurde die kieselsäure- und thonerdefreie Lösung mit schwefligsaurem Ammon und Salzsäure versetzt, wobei das Selen, bei schwacher Erwärmung, frei von Schwefel abgeschieden wurde.

14. Sulfatsodalith.

Der wasserfreie Sulfatsodalith ist in der Natur unter dem Namen Nosean bekannt; der Kalknatronsulfatsodalith wird als Haüy bezeichnet, während dessen Hydrat — Itne-

¹⁾ Donath. Ueber die Bestimmung und Trennung des Tellurs. Z. f. anal. Chem. 1891, Bd. 30, pag. 482.

rit heisst¹⁾. Was die künstliche Bildung dieser Stoffe betrifft, so hat schon Lemberg²⁾ 1876 die Möglichkeit einer Natronulfataddition zum Anorthit, Granat und Nephelin, unter gleichzeitigem Austausch von Kalk resp. Kali gegen Natron, bei der Rothgluthitze dargezogen; 1883 stellte derselbe³⁾ den Sulfatsodalithhydrat synthetisch dar durch Erhitzen von Kaolin, Analcim, Leucit, zu Glas geschmolzenem Orthoklas, natürlichem Orthoklas, Sanidin, Breviet, Albit und Labrador mit Natronlauge, die mit Natriumsulfat gesättigt war, bei 100° resp. bei 200°; ferner durch Schmelzen von Natronnephelin, Elaeolith, künstlichem und natürlichem Sodalith mit Natriumsulfat bei Hellrothgluth; auch durch Erhitzen von Aluminiumhydrat mit einfachkieselsaurem Natron und Natriumsulfat bei 180°, wobei viel Analcim als Nebenprodukt erhalten wurde; endlich 1885 und 1887 durch Digestion von Kalinephelin, Anorthit, Kalkeancrinit, Elaeolith, Natronnephelinhydrat mit 15-procentiger Natriumsulfatlösung bei 200°.—210°. In nachstehender Tabelle sind die Natriumsulfat- und die Wassermengen der von Lemberg erhaltenen Produkte, in Procenten ausgedrückt, zusammengestellt.

	1883								1885	1887	
	Nr. 3	Nr. 3a	Nr. 3b	Nr. 3c	Nr. 3d	Nr. 3e	Nr. 3f	Nr. 3g	Nr. 5	Nr. 36a	Nr. 36d
H ₂ O	5,70	5,35	5,89	6,25	5,88	5,23	5,02	4,90	5,27	4,85	5,69
Na ₂ SO ₄	11,82	12,65	11,80	11,21	9,33	10,09	13,22	12,63	11,46	13,86	12,44

Es ergibt sich nun, dass nur die natriumsulfatreichsten Sulfatsodalithe: Nr. 36a, Nr. 3f, Nr. 3a, Nr. 3d (Nr. 3g ausgenommen) eine Reciprocität zwischen dem Salz- und

1) Lemberg, Z. d. d. G. G. 1883, 581; 1885, 964, 967, 971.

2) Z. d. d. G. G. 1876, 607.

3) Z. d. d. G. G. 1883, 579 ff., 589 ff., 592; 1885, 963 ff.; 1887, 599.

dem Wassergehalte aufweisen und zwar, in Bezug auf das Natriumsulfat, in absteigender Reihenfolge, während bei den übrigen keine Gesetzmässigkeit zu erkennen ist. Letztere Thatsache findet vielleicht ihre Erklärung einmal darin, dass zur Darstellung dieser Produkte verschiedene Silicate zum Ausgangspunkte gewählt wurden, dann aber, dass die in Rede stehenden Sodalithe ein Gemenge mehrerer Individuen sind.

Bei Dölter¹⁾ erfahre ich, dass auch C. und G. Friedel²⁾ Sulfatsodalithe erhielten, und zwar ebenfalls mit wechselndem Natriumsulfatgehalte, doch war mir leider die betreffende Originalarbeit nicht zugänglich.

Um der Frage, was eigentlich die Bildung der natriumsulfatreicheren Sodalithe begünstigt, näher zu treten, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Nr. 15. Es wurden je 6 grm. Kaolin, wasserfreien Natriumsulfat und Natriumhydroxyd mit 55 cm.³ Wasser 55 Stunden bei 200—205° erhitzt. Das Produkt war amorph und in warmer verdünnter Salzsäure klar löslich.

Nr. 16. Derselbe Versuch unter sonst gleichen Umständen wiederholt, nur dass, statt 6, je 3 grm. Kaolin, Natriumsulfat und Natriumhydroxyd auf dieselbe Wassermenge genommen wurden. Das Produkt war amorph.

Nr. 17. Es wurden je 6 grm. Kaolin und Natriumhydroxyd mit 12 grm. wasserfreien Natriumsulfats und 45 cm.³ Wasser 54 Stunden bei 207—208° erhitzt. Das Produkt bestand aus lauter kleinen Kugeln und unregelmässigen nicht doppelbrechenden Körnern.

Nr. 17a entspricht der Formel: 3 (Na₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂) + Na₂SO₄ + 3 H₂O.

Nr. 18. Es wurden je 40 grm. Kaolin, wasserfreien Natriumsulfats und Natriumhydroxyd mit 150 cm.³ Wasser 74 Stunden bei 211—213° erhitzt. Das Produkt bestand aus lauter Globuliten und Longuliten.

1) Dölter, Chemische Mineralogie 1890, pag. 256.

2) Bull. d. Soc. Min. 1890.

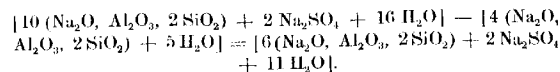
Nr. 18a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Nr. 19. Schliesslich wurden je 3 grm. derselben Stoffe mit 330 cm.³ Wasser 77 Stunden bei 186° bis 196° erhitzt. Das Produkt bestand, neben 3,95 pCt. unverändert gebliebenen Kaolin, meist aus 0,0095 mm. grossen Kugeln, ferner aus doppelbrechenden Nadeln. Die Trennung derselben gelang durch Schlämmen nur sehr unvollständig. Eine Anreicherung von Schwefelsäure war bei den kugeligen Produkte doch bemerkbar, wie aus der Analyse Nr. 20 zu ersehen ist.

Nr. 19a und Nr. 20a. Die Analysen Nr. 19 und Nr. 20 nach Abzug von Kaolin.

Nr. 19b entspricht der Formel: $5(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Offenbar liegt hier ein Gemenge von kugelig ausgebildetem Sulfatsodalith und krystallinischem Natronnephelinhydrat vor. Anders wäre die Anreicherung von Natriumsulfat im Nr. 20a, nach der theilweisen Entfernung des krystallinischen Produktes kaum verständlich. Verdoppelt man nun die Formel Nr. 19b und zieht von derselben die Natronnephelinhydratformel ab, so bleibt in der That der bekannte Sulfatsodalith nach:



Im Exsiccator giebt Nr. 19 2,05 pCt. Wasser an Schwefelsäure ab.

	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17	Nr. 17a
H ₂ O	5,05	5,00	4,75	5,15
SiO ₂	31,15	31,10	35,05	34,35
Al ₂ O ₃	29,60	29,10	29,35	29,20
Na ₂ O	18,29	18,11	18,18	17,75
Na ₂ SO ₄	13,35	12,87	13,23	13,55
	100,44	99,18	100,56	100

	Nr. 18	Nr. 18a	Nr. 19	Nr. 19a
H ₂ O	5,10	5,33	8,70	9,08
SiO ₂	35,30	35,56	33,30	34,75
Al ₂ O ₃	30,22	30,22	28,30	29,53
Na ₂ O	18,51	18,37	17,10	17,84
Na ₂ SO ₄	11,06	10,52	8,43	8,80
Kaolin			3,95	
	100,19	100	99,78	100
	Nr. 19b	Nr. 20	Nr. 20a	
H ₂ O	8,44	7,97	8,74	
SiO ₂	35,17	31,65	34,71	
Al ₂ O ₃	29,90	26,86	29,45	
Na ₂ O	18,17	16,36	17,94	
Na ₂ SO ₄	8,32	8,33	9,16	
Kaolin		8,02		
	100	99,19	100	

Die obigen Versuche beweisen uns jedenfalls, dass der Concentrationsgrad der einwirkenden Lösung in hohem Maasse das Endprodukt beeinflussen kann. In concentrirten Lösungen bilden sich salzärmerer Sodalithe, in verdünnten, salzreichere. Es ist ferner nicht einerlei, ob man die Concentration durch Natriumsulfat oder durch Natriumhydroxyd verstärkt. Bei 5,5-procentiger und bei 11-procentiger Natronlauge (Nr. 16 und Nr. 15) sind die Produkte salzreicher und entsprechen der Formel Nr. 17a, bei 20-procentiger¹⁾ sind dieselben salzärmer und bilden schon den Uebergang zu Nr. 18, wo 27-procentige Natronlauge in Anwendung gebracht und das salzärmste Produkt erzielt wurde. Verstärkt man nun die Concentration, bei gleichbleibender Natriumhydroxydmenge, durch Natriumsulfatsubstanz allein, so bildet sich der salzreichere Sodalith Nr. 17, identisch mit Nr. 15 und Nr. 16. Der Bildung salzreicherer Sodalithe scheint somit der grosse Natriumhydroxydgehalt der einwirkenden Lösung am meisten entgegen zu wirken. Es unterliegt keinem Zweifel, dass

1) Lemberg. Z. d. d. G. S. 1883. 579.

hier auch die Temperatur, Gegenwart fremder Stoffe u. s. w. ihren Einfluss geltend machen werden; und müsste die Bedeutung jedes dieser Factoren für das Endprodukt, *etceteris paribus*, besonders studirt werden.

15. Chromatsodalith.

Durch Behandlung von Analcim auf dem Dampfbade mit 30-procentiger und mit chromsaurem Kali gesättigter Natronlauge erhielt *Lemb erg*¹⁾ einen basischen Natronchromatsodalith, der gleichzeitig kalihaltig war.

Bei meinen Versuchen wurde Natriumchromat, Kaolin und Natriumhydroxyd zu je 6 grm. mit 20 cm.³ Wasser 72 Stunden bei 176—206° erhitzt und ein amorphes hellgelb gefärbtes Produkt Nr. 21 erhalten. Nach 40 stündigem Stehen im Exsiccator verlor dasselbe 0,35 pCt. Wasser, nach weiteren 49 Stunden blieb es unverändert.

Der Versuch wurde in einer weniger concentrirten Lösung wiederholt: je 6 grm. Kaolin und Natriumhydroxyd mit 5 grm. chlor- und schwefelsäurefreiem Natriumchromat²⁾ und 50 cm.³ Wasser bei 190—200° 79 Stunden lang erhitzt, ergaben ein ebenfalls amorphes Silicat Nr. 22, das im Exsiccator 0,75 pCt. Wasser verlor und in warmer verdünnter Salzsäure klar löslich war.

	Nr. 21	Nr. 22	Nr. 22a
H ₂ O	6,30	6,70	6,49
SiO ₂	34,13	34,57	34,58
Al ₂ O ₃	30,05	29,45	29,39
Na ₂ O	18,62	17,65	17,86
Na ₂ CrO ₄	11,18	12,04	11,68
	100,28	100,41	100

Zur Analyse wurde 1 grm. Chromatsodalith unter Zusatz von etwas Alcohol in Salzsäure gelöst, zur Trockne

1) Z. d. d. G. G. 1883. 582.

2) Dasselbe verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Doc. Dr. Tammann.

eingedampft, wie üblich, die Kieselsäure getrennt und im Filtrat das Chromoxyd und die Thonerde mit Ammoniak gefällt; der getrocknete, gegülhte und gewogene Niederschlag von Chromoxyd und Thonerde im Silbertiegel mit Natriumhydroxyd und Natronsalpeter geschmolzen, mit Wasser aufgenommen, die Thonerde durch Salmiak gefällt, das Natriumchromat im Filtrate von Neuem reducirt und als Chromoxyd gewogen. Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz.

Nr. 22a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

In Uebereinstimmung mit dem Sulfatsodalith hat sich auch hier in der verdünnteren Lösung etwas mehr Salz hinzuzaddirt, als in der concentrirteren.

16. Selenatsodalith.

Durch Erhitzen von je 5 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumselenat mit 50 cm.³ Wasser während 104 Stunden bei 192—210° wurde das in sehr feinen Nadeln krystallisirende Produkt Nr. 23 erhalten. Dasselbe löste sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung klar auf; bei Gegenwart von Jodkalium fiel das im überschüssigen Ammoniak lösliche Jodselen J₄Se heraus. Die Selenensäure wurde indirect, aus dem Natriumüberschusse bestimmt, unter der Voraussetzung, dass das im Nr. 23 enthaltene Silicat ein Natronnephelin ist. Der directen Bestimmung, bei Gegenwart von Kieselsäure und von Thonerde, setzen sich folgende Schwierigkeiten entgegen: erstens lässt sich das in salzsaurer Lösung entstehende Chlor, so lange die Lösung verdünnt ist, nur unvollständig austreiben, engt man dieselbe ein, so gelatinirt wieder die Kieselsäure. Setzt man Flusssäure hinzu, so darf die Lösung ebenfalls nicht concentrirt werden, weil sonst Kieselfluoraluminium und Kieselfluornatrium zur Abscheidung gelangen. Als Reductionsmittel ist schwefligsaures Ammonium nicht ge-

eignet, indem Kieselfluorammonium herausfällt; wird mit Schwefligsäureanhydrid gesättigtes Wasser benutzt, so tritt in der Kälte fast gar keine Reduction ein, die Lösung wird ausserdem sehr verdünnt; erwärmt man letztere auf dem Dampfbade, so entweicht das Schwefligsäureanhydrid sehr bald, ohne eine merkliche Wirkung ausgeübt zu haben. Möglicherweise erweist sich die hydroschweflige Säure als ein wirksameres Reduktionsmittel für selenige Säure.

	Nr. 23	Nr. 23 a
H ₂ O	5,36	5,15
SiO ₂	34,30	34,36
Al ₂ O ₃	29,30	29,21
Na ₂ O	17,81	17,75
Na ₂ SeO ₄	13,20	13,53
	99,97	100

Der Wassergehalt wurde direct bestimmt, obgleich eine Glühverlustbestimmung vollkommen ausreichen würde, nach angestellten Parallelversuchen verliert, der Selenatsodalith bei Rothgluth keinen Sauerstoff. Nach der Abscheidung der Kieselsäure und der Thonerde, wurde behufs Alkalibestimmung die selenige Säure ¹⁾ entfernt. Die Kieselsäure und besonders die Thonerde waren stark mit seleniger Säure verunreinigt; offenbar bildet die Thonerde mit der letzteren basische Salze, weshalb das Auswaschen derselben nur sehr unvollständig gelingt. Durch starkes Glühen auf dem Gebläse konnte das Selenigsäureanhydrid ausgetrieben werden.

Nr. 23 a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Der unter denselben Bedingungen dargestellte Sulfatsodalith war verhältnissmässig salzreicher.

17. Molybdatsodalith.

6 grm. Kaolin, 6 grm. Natriumhydroxyd, 15 grm. $3\text{Na}_2\text{O}$, 7MoO_3 mit 45 cm.³ Wasser 78 Stunden bei

1) Durch schwefligsaures Ammonium und Salzsäure zu Selen reducirt.

195—215° erhitzt, ergaben das amorphe in Salzsäure klar lösliche Produkt Nr. 24.

	Nr. 24	Nr. 24 a
H ₂ O	9,35	8,96
SiO ₂	34,50	34,14
Al ₂ O ₃	29,30	29,02
Na ₂ O	17,48	17,64
NaMoO ₄	9,90	10,24
	100,53	100

Nr. 24 a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Bei Zinngegenwart farbte sich die salzsaure Lösung von Nr. 24 blau, mit Rhodankalium roth, mit Schwefelwasserstoff fiel braunes Molybdänsulfid heraus. — Zur Analyse wurde 1 grm. Molybdatsodalith mit Salzsäure zersetzt; die abgeschiedene Kieselsäure war molybdänsäurehaltig, wurde deshalb in Flusssäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, gegläht und die Molybdänsäure gewogen. Die Hauptmasse der Molybdänsäure war in der Lösung mit der Thonerde und dem Alkali zurückgeblieben und wurde hieraus durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff als Molybdänsulfid abgeschieden; da ein Theil der Molybdänsäure bei diesem Vorgange zu einem blauen, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Molybdänoxyde reducirt wird, so ist es geboten die Lösung zuerst zur Trockne einzudampfen und nun die regenerierte Molybdänsäure mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das abgeschiedene Molybdänsulfid wurde im Porcellantiegel mit Salpetersäure oxydirt und als Molybdänsäure gewogen. Die Analyse wird bedeutend vereinfacht, wenn man von der directen Kieselsäurebestimmung Abstand nimmt und von vorneherein das Silicat in Flusssäure löst, durch Abrauchen mit Schwefelsäure die Kieselfluoride zersetzt und den mit Salzsäure aufgenommenen Rückstand mit Schwefelwasserstoff fällt.

18. Wolframiatsodalith.

	Nr. 25.	Nr. 25a.
H ₂ O	8,40	8,36
SiO ₂	34,35	34,29
Al ₂ O ₃	29,30	29,14
Na ₂ O	17,87	17,72
Na ₂ WO ₄	10,64	10,49
	100,56	100

Durch Erhitzen von 6 grm. Kaolin, 6 grm. Natriumhydroxyd, 9 grm. Natriumwolframat und 51 cm.³ Wasser während 79 Stunden bei 190°—200° erhalten. — Das wolframsaure Natrium enthielt Spuren von Kalium und Chlor. — Der so dargestellte Wolframiatsodalith Nr. 25 war amorph, in Salzsäure löslich unter Abscheidung weisser, beim Kochen gelb werdender Wolframsäureflocken, die auf Zusatz von Weinsäure wieder verschwanden. Mit Zinn und Salzsäure trat die bekannte Blaufärbung ein. Zur Analyse wurde Nr. 25 mit Salzsäure zersetzt; die abgeschiedene Kieselsäure enthielt 2,2 pCt. Wolframsäure eingeschlossen; die Trennung beider wurde mit Flusssäure vorgenommen. Mit der Thonerde waren 3,2 pCt. Wolframsäure mitgerissen; zur Trennung wurde die Thonerde mit saurem schwefelsaurem Natron aufgeschlossen, mit Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen; die Wolframsäure blieb ungelöst zurück. Das Alkali schliesslich hat 3 pCt. Wolframsäure zurückgehalten; durch Eindampfen mit Salzsäure und Wiederaufnahmen mit Wasser konnte die Wolframsäure vom Natriumchlorid getrennt werden. Die Procedur vereinfacht sich, wenn man den Sodalith direct mit Flusssäure aufschliesst: nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Wiederaufnehmen mit salzsäurehaltigem Wasser bleiben 7,6 pCt. Wolframsäure ungelöst zurück; an Natrium waren nur 0,7 pCt. gebunden, in Summa 8,30 pCt., während die salzsaure Lösung 8,40 pCt. Wolframsäure ergab.

Nr. 25a entspricht der Formel: 8 (Na₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂) + Na₂WO₄ + 13 H₂O.

Ist Nr. 25 kein Gemenge, so repräsentirt dasselbe im Augenblick den salzärmsten Sodalith.

19. Boratsodalith.

Denselben erhielt Lemberg¹⁾ durch Erhitzen von Eudophit mit 25 procentiger Natronlauge, die mit Borax gesättigt war, während 14 Tagen bei 100°. Das amorphe Produkt entspricht der Formel 5 (Na₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂) + Na₂O, B₂O₃ + 8 H₂O. Es ist sehr möglich, dass in verdünnterer Lösung natriumboratreichere Sodalithe erzielt werden könnten.

20. Arsenitsodalith.

6 grm. Kaolin, 6,5 grm. Arsenigsäureanhydrid und 12 grm. Natriumhydroxyd mit 45 cm.³ Wasser 54 Stunden lang bei 207—208° erhitzt, ergaben ein meist aus Globuliten, dann aber auch aus 0,020—0,025 mm. grossen Kugeln und polygonalen Körnern bestehendes Produkt Nr. 26.

	Nr. 26	Nr. 26a
H ₂ O	5,44	5,06
Si ₂ O	32,75	33,74
Al ₂ O ₃	23,95	23,68
Na ₂ O	16,32	17,43
Na ₂ As ₂ O ₄	16,52	15,09
	99,98	100

Zur Bestimmung der arsenigen Säure wurde dasselbe in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, Schwefelwasserstoff gasförmig eingeleitet, das abgeschiedene Schwefelarsen abfiltrirt, mit Königswasser oxydirt und als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt und gewogen.

1) Z. d. d. G. G. 1883. 585.

Nr. 26 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Uebereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werthen ist nicht befriedigend, was daran liegen mag, dass Nr. 26 ein Gemenge mehrerer Stoffe ist.

21. Nitratsodalith.

	Nr. 27	Nr. 27 a
H ₂ O	2,62	2,58
SiO ₂	34,00	34,32
Al ₂ O ₃	28,37	29,17
Na ₂ O	17,24	17,73
NaNO ₃	17,77	16,20
	100	100

Derselbe wurde von L e m b e r g ¹⁾ durch einmonatliches Erhitzen von Analeim mit Natronlauge von 30 pCt., die mit Natriumnitrat gesättigt war, erhalten und enthielt 8,19 pCt. Wasser und 8,47 pCt. NaNO₃.

Ein doppelt soviel Natriumnitrat führender Sodalith Nr. 27 wurde erzielt bei der Behandlung von je 5 grn. Kaolin, Natriumnitrat und Natriumhydroxyd mit 15 cm. ³ Wasser während 75 Stunden bei 185—195°. Derselbe bestand aus kleinen Körnern, löste sich in verdünnten Säuren beim Erwärmen klar auf, gab mit concentrirter Schwefelsäure und Brucin eine rothe Färbung, mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure den bekannten braunen Ring. — Beim Glühen trat Zersetzung unter Säureabgabe ein, so dass eine directe Wasserbestimmung nicht ausführbar war. Die Salpetersäure wurde aus dem Natronüberschusse berechnet, unter der Voraussetzung, dass das im Nitratsodalith enthaltene Silicat ein Natronnephelin ist. Möglich ist nun, dass ein kleiner Theil Natriumoxyd in Form von Hydroxydsodalith dem Nitratsodalith Nr. 27 beigemischt

1) Z. d. d. G. G. 1883. 584.

war, dann würde die Natriumnitratmenge im letzteren geringer ausfallen, dafür wäre seine Uebereinstimmung mit Nr. 27 a grösser.

Nr. 27 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 4\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Versuche den Nitratsodalith durch Einwirkung von schmelzendem salpetersaurem Natron auf Kalinephelin zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Nach fünfständigem Erhitzen konnte in dem erlangten Produkte selbst mit den empfindlichsten Reagentien, keine Salpetersäure nachgewiesen werden.

Möglicherweise spielt der Nitratsodalith in der Ackerkrume eine gewisse Rolle. Es ist das diejenige Form, in welcher Nitrats im Boden fixirt und so von dem Auswaschen geschützt werden könnten.

Die Ansicht von P r e s e n i u s ¹⁾, dass alle im Boden vorhandene Salpetersäure und salpetrige Säure in dem Wasserauszuge der Erde sich einfinden müsse, wäre dann nicht mehr zutreffend.

Durch die Annahme eines Nitratsodalithes erklärt sich vielleicht die für F r a n k ²⁾ räthselhafte Thatsache, dass Quarzstücke, die mit kaltem Wasser gewaschen, solange noch etwas an letzteres abgegeben wurde, bei jedesmaliger Behandlung mit heissem Wasser Salpetersäurereaction zeigten.

22. Phosphatsodalith.

In der Natur tritt sich bis jetzt nicht beobachtet, wohl aber als Beimengung zum Chloridsodalith bekannt. ³⁾ Auch in der Ackerkrume ist derselbe wohl zu erwarten.

Künstlich stellte L e m b e r g ⁴⁾ den Phosphatsodalith dar durch Erhitzen von Eudnophit mit Natronlauge von

1) Anl. zur quant. chem. Analyse, Bd. II. 1887. 679.

2) Landwirtschaftliche Jahrb. 1888, Bd. XVII. pag. 420.

3) Bergemann. Pogg. Ann. 84, 492.

4) Z. d. d. G. G. 1883. 585.

30 pCt., die mit Na_3PO_4 gesättigt war. Der Phosphorsäuregehalt betrug 2,69 pCt., das Krystallwasser—12,15 pCt.

Ein ebenfalls amorphes, in Salzsäure klar lösliches, aber wasserärmeres Produkt Nr. 28 wird erhalten durch 75-stündiges Erhitzen von je 5 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und secundärem Natriumorthophosphat mit 15 cm.³ Wasser bei 185—195°. Zur Analyse wurde 1 grm. desselben in Salzsäure gelöst, nach der Abscheidung der Kieselsäure¹⁾ die Thonerde und die Phosphorsäure zusammen mit essigsäurem Ammoniak gefällt, der geglähte und gewogene Niederschlag mit Natriumhydroxyd aufgeschlossen, mit Salpetersäure aufgenommen, und mit molybdänsäurem Ammoniak die Phosphorsäure abgeschieden. Eine andere Portion desselben Sodaliths wurde direct in Salpetersäure gelöst und mit molybdänsäurem Ammoniak gefällt. Es wurden so 3,68 pCt. Phosphorsäure gefunden.

Nr. 28a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Ein salzreicheres ebenfalls amorphes Produkt Nr. 29 wurde erhalten, indem 6 grm. Kaolin, 8 grm. secundären Natriumorthophosphats und 8 grm. Natriumhydroxyd mit 47 cm.³ Wasser 54 Stunden lang bei 207—208° erhitzt wurden. Es sind dabei 1,17 pCt. Kaolin unverändert geblieben. Die Analyse Nr. 29 bezieht sich auf den kaolinfreien Phosphatsodalith.

	Nr. 28	Nr. 28a	Nr. 29	Nr. 29a
H_2O	8,41	7,98	7,18	6,81
SiO_2	35,27	35,47	34,06	31,06
Al_2O_3	29,10	30,24	29,63	28,95
Na_2O	18,75	18,33	17,87	17,59
Na_3PO_4	8,47	8,08		
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			11,23	12,59
	100	100	100	100

Nr. 29a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$.

1) Die Kieselsäure hält einen kleinen Theil Phosphorsäure stets zurück. Vergl. auch Fresenius' Quant. Anal. Bd. 1. pag. 649. 1875.

Eine Aenderung der Concentration beeinflusst das Produkt immer in demselben Sinne: in der verdünnteren Lösung entsteht, ceteris paribus, der salzreichere Sodalith.

23. Vanadinatsodalith.

Durch Erhitzen von je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumoctavanadat mit 30 cm.³ Wasser während 75 Stunden bei 185—195° wurde ein amorphes in Salzsäure unter Chlorentwicklung lösliches Produkt Nr. 30 erhalten.

Nr. 30a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$.

	Nr. 30	Nr. 30a
H_2O	6,07	5,90
SiO_2	33,59	33,71
Al_2O_3	28,40	28,65
Na_2O	16,97	17,41
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	14,30	14,33
	99,33	100

In Ermangelung einer besseren Methode, wurde zur Analyse folgendes Verfahren eingeschlagen¹⁾: es wurde 1 grm. Vanadinatsodalith in Salpetersäure gelöst und, nach der Abscheidung der Kieselsäure, die Thonerde zusammen mit der Vanadinsäure durch Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag in Königswasser gelöst, zur Trockne verdampft, von neuem mit Salpetersäure aufgenommen, mit Ammoniumphosphat versetzt und die abgeschiedene phosphorsäure Thonerde filtrirt; zum Filtrate wurde nun Schwefelammonium in der Kälte zugesetzt, anfangs kalt, dann heiss das abgeschiedene Schwefelvanadium filtrirt, mit Salpetersäure oxydirt, gegläht und schliesslich als Vanadinsäure gewogen. Der Wassergehalt wurde direct bestimmt.

1) Bettendorff. Ueber den Ardennit und über eine Methode zur Scheidung der Vanadinsäure von Thonerde und Eisenoxyd. Pogg. Ann. 160, 126.

24. Arseniatsodalith.

Es wurden je 5 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumarseniat mit 15 cm.³ Wasser 75 Stunden lang bei 185—195° erhitzt. Das Produkt Nr. 31 bestand zum Theil aus Globuliten, zum Theil aus max. 0,002 bis 0,005 mm. grossen Kugeln und einigen polygonal begrenzten Körnchen; 0,004—0,021 mm. lange und 0,0015 bis 0,003 mm. breite Nadelchen waren nur sehr spärlich beigemengt. Die Globulite wurden von den grösseren Kugeln durch Schlämmen geschieden und getrennt analysirt, doch war die Zusammensetzung beider nahezu gleich. Der Wassergehalt wurde direct bestimmt, doch zeigte das im Chlorecalciumrohr aufgefangene Wasser eine saure Reaction. Bei der Arsensäurebestimmung wurde ebenso wie beim Arseniatsodalith verfahren.

Nr. 31 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

In einer verdünnteren Lösung wurde der wasserärmere Arseniatsodalith erhalten. Es wurden nämlich 6 grm. Kaolin, 8 grm. Arsensäure und 12 grm. Natriumhydroxyd mit 45 cm.³ Wasser 54 Stunden bei 207—208° erhitzt und, neben 2,7 pCt. unzersetzt gebliebenen Kaolins, ein in feinen, 0,0209 mm. langen und 0,0019 mm. breiten, gerade auslöschenden Nadeln krystallisirender Sodalith Nr. 32 erlangt.

	Nr. 31	Nr. 31a	Nr. 32	Nr. 32a
H ₂ O	8,58	8,60	6,38	6,18
SiO ₂	33,59	34,42	35,38	35,33
Al ₂ O ₃	28,71	29,26	29,80	30,03
Na ₂ O	17,81	17,77	18,12	18,25
Na ₃ AsO ₄	10,07	9,95	10,08	10,21
R ¹⁾	0,66			
	99,42	100	99,76	100

Nr. 32 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

1) Rückstand in Salzsäure unlöslich.

Eine grössere Verdünnung der einwirkenden Lösung begünstigt einmal die Krystallbildung, andererseits bedingt sie die Entstehung wasserärmerer Produkte.

25. Hyposulfitsodalith.

Es wurden je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumhyposulfit mit 50 cm.³ Wasser 53 Stunden lang erhitzt und ein aus sehr kleinen Kugeln bestehendes Produkt Nr. 33 erhalten.

Im feuchten Zustande meeresgrün gefärbt, sah dasselbe nach dem Trocknen ganz weiss aus; in Salzsäure löste es sich unter Schwefelabscheidung und Schwefeligsäureentwicklung auf; unter einer Kalkschicht im Platinschiffchen erhitzt, wurde es meeresgrün; bei Luftzutritt erhitzt, färbte es sich anfangs gelb, dann grün, dann hellblau, wobei gleichzeitig etwas Schwefelwasserstoff, Schwefel und alles Wasser entwichen. Die blaugefärbte Portion entwickelte, mit Salzsäure versetzt, Schwefelwasserstoff. Wahrscheinlich geht der Hyposulfitsodalith beim längeren Glühen an der Luft in Bisulfid- und Sulfatsodalith über.

Zur Feststellung des Gehaltes an Natriumhyposulfit wurde in einer Portion der Gesamtschwefel bestimmt, indem Nr. 33 mit KOH und KNO₃ aufgeschlossen wurde, in der anderen Portion wurde der durch Salzsäure abgeschiedene Schwefel einer ebensolchen Behandlung unterworfen. Im ersten Falle wurden 5,08 pCt. Schwefel gefunden, im zweiten 2,02 pCt., während theoretisch sich genau die Hälfte des ersten Werthes hätte ergeben sollen. Leider war das Material ausgegangen, so dass eine weitere Analyse zur Aufklärung dieses Widerspruches unterbleiben musste.

Der Wassergehalt wurde direct bestimmt, indem der Hyposulfitsodalith, mit einer dicken Schicht von frisch ausgeglühtem Calciumoxyd bedeckt, der Hitze ausgesetzt

wurde; das übergelassene Wasser wurde im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

	Nr. 33	Nr. 33a
H ₂ O	4,45	4,01
SiO ₂	35,02	35,61
Al ₂ O ₃	30,46	30,27
Na ₂ O	18,27	18,39
Na ₂ S ₂ O ₃	12,54	11,72
	100,74	100

Nr. 33a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

26. Hydroxydsodalith.

Derselbe wurde von Lemberg¹⁾ einmal durch Erhitzen von $2\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, 9\text{H}_2\text{O}$ mit Kalinephelin bei 195–205° während 102 Stunden, dann durch Erhitzen von Kaolin und von Elaeolith mit 56procentiger Natronlauge bei derselben Temperatur erhalten. Die Zusammensetzung des so dargestellten Produktes entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$.

27. Sulfid- Sulfhydrat- und Bisulfid-sodalith.

In der Natur kommen wahrscheinlich alle drei Sodalitharten vor, wobei der Sulfid- und Sulfhydratsodalith weiss, der Bisulfidsodalith blau gefärbt ist; letzterem verdanken auch die natürlichen Chlorid- und Sulfatsodalithe ihre blaue Färbung. Künstlich wurden diese Stoffe sowohl pyrochemisch als auch hydrochemisch erhalten. Die pyrochemisch dargestellten sind unter dem Namen der Ultramarine bekannt und wurden zuerst von Gmelin²⁾, Guimet und

1) Z. d. d. G. G. 1885. 960.

2) Pogg. Ann. 1828. 14, 363.

dem Director der Meissener Fabrik, Köttig³⁾, beinahe gleichzeitig erzielt, und zwar durch Erhitzen von aus Kieselerde, Thonerdehydrat und Natronlauge erhaltenem Natriumaluminiumsilicat mit Soda und Schwefel oder von Kaolin, Soda, Schwefel und Kohle. Alle pyrochemisch dargestellten Ultramarine sind sehr hygroskopisch, sie nehmen bis 5 pCt. Wasser an der Luft auf; wahrscheinlich gehört letzteres zur Constitution²⁾ der Ultramarine und ist als Krystallwasser aufzufassen. — 1883 wurde das weisse Ultramarin auf nassem Wege von Lemberg³⁾ erhalten, und zwar durch Behandeln von Anleim auf dem Dampfbade mit einer wässrigen Natriumhydroxyd- und Natriumsulfhydratlösung, dann von Kaolin mit Natriumsulfid- und mit unterschwefligsaurem Natron stark verunreinigter Natriumbisulfidlösung. An der Luft rothgeglüht, färbten sich die so erhaltenen Produkte gelb, grün, dann blau. Der Wassergehalt ging über 10 pCt. hinaus, der Schwefelgehalt schwankte zwischen 4 und 5 pCt.

Die Ansichten über die Constitution des natürlichen, so wie künstlichen Ultramarins gingen lange Zeit auseinander. Bald ward Schwefeleisen, bald Schwefeleisen mit Natriumsulfid, bald unterschwefligsaures Natron neben Natriumsulfid und -sulfat⁴⁾, bald Schwefel, bald S₂O₃, bald Schwefelaluminium als färbendes Princip angenommen. In allerletzter Zeit schrieb Fr. Knapp⁵⁾ einer schwarzen Schwefelmodification das Färbevermögen zu. Dass Natriumpolysulfid neben dem Natronnephelin zum Wesen des Ultramarins gehöre, wurde schon von Breunlin⁶⁾ ausge-

1) J. Heintze. Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins. Journ. f. pr. Chem. 1891. 151, 98.

2) Bis jetzt wurde nur basisches Wasser als Constitutionswasser bezeichnet, das Krystallwasser dagegen als unwesentlich angesehen, was nicht richtig ist.

3) Z. d. d. G. G. 1883, 585, 595.

4) Die diesbezügliche Litteratur findet man bei Stölzel L. A. 1856, 97, 35 und bei Henmann. L. A. 1880, 203, 174 zusammengestellt und kritisch beleuchtet.

5) Journ. f. pr. Chem. 1891. 151, 305 vgl. auch daselbst (2) 32, 375; (2) 34, 328; (2) 38, 48.

6) Lieb. Ann. 1856, 97, 295.

sprochen. Auch wies Breunlin darauf hin, dass eine bedeutende Aehnlichkeit des im Ultramarin enthaltenen Silicates mit dem der Haugruppe nicht zu verkennen ist. Breunlin's richtige Ansicht gerieth jedoch in Vergessenheit, bis sie von Heumann¹⁾ an Tageslicht gezogen und auf Grund sehr interessanter Experimente endgültig bewiesen wurde. Heumann stellte fest, dass das verschiedene Fabriken entnommene Ultramarinblau immer dieselbe Zusammensetzung hat²⁾, dass es frei von unterschwefligsaurem, schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron ist, dass es ferner, mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung behandelt, nur zwei Drittel Natrium gegen Silber tauscht, ebenso, wie das aus Natriumultramarin dargestellte Silberultramarin, bei der Behandlung mit Chlornatrium- oder Natriumhydroxydlösung, nur zwei Drittel Silber durch Natrium ersetzen lässt, während grade der dem Silberbisulfit entsprechende Silberrest unverändert zurückbleibt. Das blaue Ultramarin drückt endlich Heumann durch die Formel $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}_2$, das weisse dagegen durch: $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}$ aus. Die Vermuthung Heumann's (L. A. Bd. 203. pag. 205), dass verschiedene Farbenuntäncung der Ultramarine durch die Gegenwart gefärbter Sulfid- und Hyposulfitsodalithe bedingt sein soll, ist nicht mehr richtig, seitdem wir wissen, dass die beiden letzteren Sodalithe farblos sind (vergl. Nr. 33 und Nr. 13).

Aus Rücksicht auf den, aller Wahrscheinlichkeit nach, hydrogenen Lasnrstein, beanspruchen die auf nassem Wege ausgeführten Sulfidodalithsynthesen ein besonderes Interesse.

Werden je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumsulfid mit 28 cm.³ Wasser 75 Stunden bei 185 bis 195^o erhitzt, so bildet sich, wie das schon einmal von

Lemberg gezeigt ist, ein weisses, amorphes, in verdünnter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung lösliches Pulver Nr. 34.

	Nr. 34	Nr. 34 a
H ₂ O	4,50	4,08
SiO ₂	35,27	36,25
Al ₂ O ₃	31,25	30,82
Na ₂ O	18,55	18,73
NaHS	4,25	4,23
Na ₂ S	5,90	5,89
	99,00	100

Zur Schwefelbestimmung wurde eine Portion desselben mit Silbersulfat und Schwefelsäure versetzt, das abgeschiedene Silbersulfid abfiltrirt, mit Königswasser in Chlorsilber übergeführt und letzteres gewogen; hieraus berechnete sich die Schwefelmenge zu 4,85 pCt. Der Wassergehalt wurde ähnlich wie beim Hyposulfitsodalith bestimmt.

In der Analyse Nr. 34 wurde vorausgesetzt, dass der Schwefel zur Hälfte als Natriumhydrosulfid, zur Hälfte als Natriumsulfid vorliegt. Nimmt man nämlich an, dass sämtlicher Schwefel im Sodalith als Natriumsulfid vorhanden ist, so bleiben für den Natronnephelin nur 16,19 pCt. Na₂O nach, während den 31,25 pCt. Thonerde des letzteren über 19 pCt. Na₂O entsprechen würden. Nimmt man dagegen an, aller Schwefel sei als Natriumsulfhydrat vorhanden, so würden 20,89 pCt. Na₂O für den Natronnephelin nachbleiben, also mehr, als der im letzteren vorhandenen Thonerde entspricht. Die richtige Zahl für das dem Natronnephelin entsprechende Na₂O erhält man nur dann, wenn Natriumsulfid und Natriumsulfhydrat, als gleichzeitig vorhanden, angenommen werden, und zwar zu gleichen Theilen.

Wird derselbe Sodalith in einem an einem Ende zugeschmolzenen Röhren, also bei beschränktem Luftzutritt erhitzt, so verliert derselbe Wasser und Schwefelwasserstoff, ohne dass dabei die geringste Farbenänderung eintritt; steigert man die Hitze, so wird erst nach längerer Zeit ein

1) L. A. 1879, 199, 253; 1880, 201, 202

2) Neulichst wurde auch die Individualität des grünen Ultramarins von Szilasi (L. A. 1889; 251, 97) vertheidigt.

schwach grünlicher Farbenton merklich. Der entweichende Schwefelwasserstoff rührt offenbar vom 2NaHS her, das in H_2S und Na_2S gespalten wird. Sorgt man für mässigen Luftzutritt (bei Sauerstoffüberschuss treten weitere Oxydationen zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , Na_2SO_4 ein), verstärkt aber gleichzeitig die Hitze bis zur Weissgluth, so tritt ebenfalls keine Blaufärbung ein, indem der Schwefel unoxydirt wegsublimirt.

Die Farbenänderung kommt dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Stande, wenn man den weissen Sulfid-Sulhydratsodalith über eine halbe Stunde im Achtmörser reibt. Anfangs macht sich ein starker Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar, die weisse Farbe verschwindet allmählich und geht durch Graublau, Blaugrün in Grün über. Nach 24 Stunden ist die Grünfärbung fast vollständig verschwunden, doch genügt ein paar maliges Hin- und Herfahren mit dem Pistill, um dieselbe wiederherzustellen. Aehnlich, wie das Reiben in der Achatschale, wirkt ein starkes Stampfen des Pulvers.

Wasserstoffsperoxyd bewirkt weder in der Kälte noch beim Erwärmen, weder in alkalischer noch ammoniakalischer Lösung eine Bläuung. Ebenso unwirksam ist das übermangansaure Kali, selbst bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Dasselbe gilt von gasförmig eingeleitetem Sauerstoff.

In der Technik wirkt Ultramarinweiss, durch Erhitzen desselben in trockenem Salzsäuregas, welches letztere auch durch Salmiak, schweflige Säure oder Kohlensäure ersetzt werden kann, „blau gebrannt“¹⁾; alle diese Stoffe entziehen dem Natriumsulfid ein Theil Natrium, das als Chlornatrium, schwefligsaures oder kohlen-saures Natrium ausgewaschen werden kann, während Natriumbisulfid chemisch gebunden zurückbleibt. Lässt man Kohlensäure auf in Wasser sus-

pendirtes Ultramarinweiss einwirken, so tritt keine Blaufärbung ein, es entwickelt sich nur viel Schwefelwasserstoff.

Bei gewöhnlicher Temperatur, im trockenen Zustande, wird der Sulfidsodalith weder von Kohlensäure, noch von ozonisirter Luft irgend wie verändert.

Zum Schluss ist zu erwähnen, dass dem Sulfid-Sulhydratsodalith Nr. 34 spärliche rothbraun gefärbte, stark doppelbrechende, zum Theil zu Garben und Büscheln vereinigte, 0,007—0,070 mm. lange und 0,001—0,008 mm. breite Krystallnadeln beigemengt waren. In warmer Salzsäure lösten sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung auf. Wie weiter unten gezeigt werden soll, lässt sich ihre Zusammensetzung durch die Formel Na_2S , $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ausdrücken.

Da die mir anfangs zu Gebote stehenden Platingefässe mit Gold gelöthet waren und Gold von Na_2S_2 merklich angegriffen wird, so wurde die Darstellung des Natriumbisulfidsodalith in einem, an beiden Enden zugeschmolzenem, schwer schmelzbarem Glasrohre vorgenommen. Es zeigte sich jedoch, dass das Kaliglas bei 200° von der Natriumbisulfidlösung sehr stark angegriffen wird. Das erhaltene Produkt war weiss, kieselsäurereich, kalihaltig und führte nur 2,5 pCt. Schwefel. Es wurde nun derselbe Versuch in glisirten Porcellangefässen wiederholt, indem je 6 grm. Natronmephelinhydrat (Nr. 2) und Natriumbisulfid mit 50 cm.³ Wasser 76 Stunden bei $200\text{—}218^\circ$ erhitzt wurden. Auch hier war die Glasur ganz aufgelöst und der Porcellanthon stark angegriffen. Neben amorpher Masse und spärlichen feinen, in Salzsäure löslichen Nadeln, die leicht durch Schlämmen getrennt werden konnten, bestand die Hauptmasse des Produktes aus sehr scharf ausgebildeten 0,0798 mm. grossen Icositetraedern von Analcin Nr. 35.

Nr. 35a entspricht der Formel: Na_2O , Al_2O_3 , $4\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Gentile. Dingl. Journ. 140, 223; 160, 453. — Knapp und Ebell. Dingl. Journ. 229, 173. — P. G. Silber. Berl. Ber. Bd. 13, pag. 1854.

Da weder die amorphe Masse, noch die feinen Nadeln auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoffentwicklung zeigten, so wurde von der Ausführung einer chemischen Analyse derselben Abstand genommen.

	Nr. 35	Nr. 35a	Nr. 36
H ₂ O	8,25	8,17	4,40
SiO ₂	54,31	54,54	35,55
Al ₂ O ₃	23,25	23,20	29,95
Na ₂ O	14,19	14,09	17,94
Na			3,83
S			5,33
	100	100	97,00

Nachstehende Versuche wurden in in den Digestor eingesenkten Platintiegeln vorgenommen. Je 6 grm. Natronnephelinhydrat (Nr. 2) und Natriumbisulfid mit 32 cm.³ Wasser 147 Stunden bei 207—209° erhitzt¹⁾, ergaben ein amorphes, aschgraues Produkt Nr. 36.

Zur Schwefelbestimmung wurde eine Portion desselben mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat aufgeschlossen und der Schwefel als Bariumsulfat gewogen. Das Wasser wurde direct bestimmt unter Anwendung der a. a. O. beschriebenen Cautelen. Es hat sich nur ein kleiner Theil Schwefel in Form von Natriumbisulfid hinzuzaddirt, die Hauptmasse war als unterschwefligsaures und zum Theil vielleicht als schwefelsaures Natron vorhanden, doch wurde die Menge der letzteren nicht weiter bestimmt. Wie ersichtlich, weichen die Zahlenergebnisse der Analysen Nr. 36 und Nr. 33a (Hyposulfitsodalith) wenig von einander ab.

Die Unmöglichkeit, das blaue Ultramarin auf nassem Wege darzustellen, erklärt sich dadurch, dass das Natriumbisulfid selbst in einer concentrirten wässrigen Lösung in

1) In Folge eines Unfalls sank am dritten Versuchstage die Temperatur für kurze Zeit auf 165° und stieg darauf auf 230°.

unterschwefligsaures und schwefelsaures Natrium zerfällt; 1) um so mehr wird dieses in einer verdünnten Lösung der Fall sein. Man müsste nächstens diesen Versuch entweder in alkoholischer Lösung, oder aber bei Gegenwart von reducirend wirkenden Substanzen wiederholen. Sind vielleicht letztere bei der Bildung des in inniger Vermengung mit dem kohlen-sauren Kalke und mit dem Eisenbisulfide (Pyrite) vorkommenden, also aller Wahrscheinlichkeit nach hydrogenen Natriumbisulfidsodaliths (Lasurits) thätig gewesen? Die Rolle des Reductionsmittels konnte z. B. das in natürlichen Gewässern circulirende saure Eisenoxydcarbonat übernehmen. Es wäre aber noch ein anderer causal-er Zusammenhang zwischen dem Pyrit und dem mit letzterem paragenetisch verbundenen Lasurit denkbar: der Pyrit liefert mit Natriumcarbonat resp. mit Natriumhydroxyd das Natriumbisulfid, letzteres könnte sich nun in statu nascenti mit dem Nephelin resp. Kaolin zu dem Natriumbisulfidsodalith vereinigen.

Es sind hier noch zwei Versuche mitzutheilen, wo ein Spuren Natriumbisulfid-haltiger und demnach schon hellblau gefärbter Sodalith auf nassem Wege erzielt werden konnte.

Es wurden je 6 grm. schwach eisenhaltigen Kaolins, Natriumhydroxyds und Natriumbisulfids mit 60 cm.³ Wasser 97 Stunden bei 197,5—199° erhitzt und ein amorphes, graublaues Produkt Nr. 37 erhalten, 2) dem wenige Nadeln von Natriumeisensulfid beige-mengt waren. An der Luft rothgeglüht färbte sich dasselbe rosa, dann blau. Beim 2 Minuten dauernden Reiben im Achatmörser wurde die Farbe grün, beim fortgesetzten Reiben änderte sich die letztere nicht, nur wurde eine Schwefelwasserstoffentwickel-

1) Der im Digestor eingeschlossene Sauerstoff ist bei der Oxydation des Natriumbisulfids kaum von Belang, wie ich mich aus einem in Stickstoffatmosphäre ausgeführten Parallelversuche überzeugen konnte; ebenso wenig übt die Temperatur einen Einfluss aus; Lemberg (l. c.) operirte bei 100° und erhielt ebenfalls eine nicht gefärbte Verbindung.

2) Die Schwefelbestimmung verunglückte.

lung merklich. Drückt man das Pulver im Stahlmörser zusammen, so sieht das compacte Stück nun tiefer blau gefärbt aus, mit einem Stich ins Graue.

Als derselbe Versuch Nr. 37 noch einmal wiederholt wurde, mit der Abänderung, dass das Natriumbisulfid mit 3,6 grm. Schwefel ausserdem gesättigt wurde, so hat sich ein sehr schwach blau gefärbtes Produkt Nr. 38 gebildet. ¹⁾

	Nr. 37	Nr. 38
H ₂ O	5,00	5,25
SiO ₂	31,48	35,60
Al ₂ O ₃	29,73	29,60
Na ₂ O	23,42	23,03
S	.	.

In Salzsäure war dasselbe ebenfalls unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung löslich; beim Rothglühen trat die Blaufärbung schärfer hervor, während beim Reiben im Achatmörser keine Veränderung zu bemerken war.

Versuche, unter ähnlichen Bedingungen den Ferrocyanid-Sulfocyanid- und den Manganatsodalith zu erhalten, führten nicht zum Ziele, indem die betreffenden Salze in alkalischer Lösung leicht zersetzt werden.

28. Organosilicate: Formiatsodalith.

Werden je 6 grm. Kaolin, ameisensaures Natron und Natriumhydroxyd mit 50 cm.³ Wasser im Platingefäss unter einer Paraffindecke (um die Kohlensäure der Luft von der Vereinigung mit NaOH abzuhalten) 14 Tage auf dem Dampfbade ²⁾ erhitzt, so bilden sich, neben spärlichen Nadelchen, Globulite einer in Salzsäure klar löslichen Substanz Nr. 39.

1) Die Schwefelbestimmung verunglückte.

2) Das Dampfbad war täglich 8—10 Stunden in Betrieb.

Nr. 39a entspricht der Formel: Na₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂ + 2 H₂O.

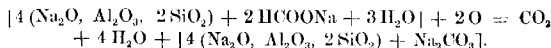
	Nr. 39	Nr. 39a	Nr. 40	Nr. 40a
H ₂ O	12,10	11,25	4,19	4,07
SiO ₂	36,45	37,50	36,13	36,20
Al ₂ O ₃	31,70	31,87	30,85	30,77
Na ₂ O	19,24	19,38	18,70	18,70
HCOONa			10,13	10,26
	99,49	100	100	100

Es hat sich somit kein ameisensaures Natron unter diesen Bedingungen mit dem Natronnephelin vereinigt.

Wird derselbe Versuch bei 200—220° und einer Versuchsdauer von 78 Stunden wiederholt, so bilden sich, neben spärlichen winzigen Nadelchen, Globulite des Formiatsodaliths Nr. 40.

Nr. 40a entspricht der Formel: 4 (Na₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂) + 2 HCOONa + 3 H₂O.

Das Produkt Nr. 40, mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis eine alkalische Reaction nicht mehr zu erkennen war, zeigte folgendes Verhalten: mit Salzsäure zersetzt reducirt es sofort alkalische Kaliumpermanganatlösung zu grünem Manganat; mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure war dagegen keine Reduction, selbst beim Kochen zu bemerken, dasselbe mit Goldchlorid. Wird der in Salzsäure klar lösliche Formiatsodalith rothgeglüht, so geht er in einen Carbonatsodalith über, dessen Natriumcarbonat durch das Wasser nicht ausgewaschen wird, nach folgender Vorgangsweise:



Im Ganzen entweichen bei der Rothglühhitze 6,05 pCt. (6,69 pCt. berechnet) und bei der Weissglühhitze 3,8 pCt. (3,01 pCt. berechnet). — Der Natrongehalt beträgt 23,32 pCt., während der Thonerde des Natronnephelins 18,70 pCt. Natron entsprechen. Aus dem 4,62 pCt. betragenden Natronüberschusse berechnen sich 5,51 pCt. Ameisensäureanhydrid.

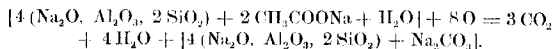
29. Acetatsodalith.

Es wurden je 24 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und essigsäuren Natron¹⁾ mit 120 cm.³ Wasser 55 Stunden bei 180—215° erhitzt und, neben wenigen grösseren Kugeln, polygonalen Körnern und Nadeln ein meist aus Globuliten, von 0,0019 mm. im Durchmesser, bestehendes, in verdünnter Salzsäure klar, ohne Aufbrausen sich lösendes Produkt Nr. 41 erhalten. Die Gegenwart von Essigsäure wurde in demselben durch die Kakodyl- und die Acthyl-acetatprobe dargethan.

	Nr. 41	Nr. 41a
H ₂ O	1,78	1,36
SiO ₂	35,40	36,42
Al ₂ O ₃	30,60	30,96
Na ₂ O	18,83	18,82
CH ₃ COONa	13,46	12,44
	100,07	100

Nr. 41a entspricht der Formel: 4(Na₂O, Al₂O₃, 2SiO₂) + 2CH₃COONa + H₂O.

In der Rothglühhitze entweicht hauptsächlich das Wasser und das Aceton, in Summa 6,50 pCt., und es hinterbleibt ein Carbonatsodalith²⁾:



Aus dem Kohlensäuregehalte des letzteren berechnet, erhält man 7,88 pCt. Essigsäureanhydrid, während dem Natronüberschusse 8,37 pCt. entsprechen. Der so berechnete Werth für Natriumacetat ist etwas höher, als derjenige in Nr. 41a, und, nach der Analogie mit früheren Ver-

1) Dasselbe war Schwefelsäure frei und enthält nur Spuren Chlor.

2) Aus demselben lässt sich durch Wasser kein kohlensaures Natron auslaugen. Die Kohlensäure geht erst in der Weissglühhitze fort; dieselbe wurde in dem Geissler'schen Apparate zu 3,40 pCt. bestimmt, während der Formel 41a 3,32 pCt. entsprechen.

suchen zu schliessen, ist es garnicht unwahrscheinlich, dass in einer verdünnteren Lösung ein salzreicherer Product sich erzielen liesse, entsprechend der Formel: 3(Na₂O, Al₂O₃, 2SiO₂) + 2(CH₃COONa).

Im Exsiccator gibt Nr. 41 0,13 pCt. Wasser an Schwefelsäure ab, welches wohl als Feuchtigkeitswasser angesehen werden kann. Zieht man letzteres, so wie das Essigsäureanhydrid, vom Gesamtglühverluste (10,28 pCt.) ab, so bleiben 1,78 pCt. für das Krystallwasser nach.

Versuche, das essigsäure Natron mit dem Natronnephelin auf trockenem Wege zu verbinden, schlugen fehl, weil das essigsäure Natron leicht zersetzt wird, sobald man es über dessen Schmelzpunkt erhitzt.

Bei ca. 200° liessen sich nur die beiden niedersten Glieder der Fettsäurereihe in Form von Natronsalzen mit dem Natronnephelin zu entsprechenden Sodalithen vereinigen. Die Natronsalze der höheren Glieder, sowie der Benzoesäure traten nicht in Verbindung mit dem Natronnephelin ein, begünstigten aber zumeist, allein durch ihre Gegenwart, die Krystallisation desselben.

So bildeten sich, beim 78-stündigen Erhitzen von je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und propionsäuren Natron¹⁾ mit 50 cm.³ Wasser bei 200—220°, zur Hälfte prachtvoll ausgebildete, seidenglänzende, bis 0,461 mm. lange und 0,098 mm. breite Krystallsäulchen²⁾ und tafelförmige Vierlinge, von 0,3379 mm. im Querschnitt, von Natronnephelinhydrat Nr. 42, zur Hälfte winzige Nadeln und Globulite von demselben Natronnephelinhydrat und von

1) Dieses, so wie alle folgenden organischen Salze wurden durch Neutralisation der entsprechenden Säure (K a h l b a u m) mit Natriumhydroxyd erhalten.

2) Mit dem Groth'schen Geniometer konnte nur der Winkel zwischen $\alpha P \infty$ und $\infty P \infty$ gemessen werden und wurde fast genau zu 90° gefunden. Die übrigen Flächen waren selbst für leichtlich erkennbare Reflexbilder zu klein. Die Messung hat Herr P. A r n d t, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institute, gütigst ausgeführt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen lobhaften Dank ausspreche.

Carbonatsodalith. Da eine mechanische Trennung unmöglich war, so wurde das Gemenge beider Stoffe (Nr. 43) der Analyse unterworfen.

Als derselbe Versuch in einer stärker verdünnten Lösung (mit 160 cm.³ Wasser) bei 207—209° und einer Einwirkungsdauer von 147 Stunden wiederholt wurde, waren die gebildeten Natronnephelinhydratkrystalle Nr. 44 nicht mehr so gross: die Maximallänge derselben betrug 0,025 mm., bei einer Maximalbreite von 0,0152 mm. Die Flächencombination ist sonst dieselbe geblieben.

	Nr. 42	Nr. 43	Nr. 44
H ₂ O	7,35	9,35	7,40
SiO ₂	38,93	36,41	38,50
Al ₂ O ₃	33,40	31,65	33,60
Na ₂ O	20,32	19,10	20,56
Na ₂ CO ₃		3,49	
	100	100	100,06

Je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und normalbuttersauren Natron mit 50 cm.³ Wasser 53 Stunden bei 220° erhitzt, ergaben das Natronnephelinhydrat Nr. 45. Die Maximallänge der Säulchen betrug nimmehr 0,344 mm., bei einer Breite von 0,0983 mm. — Kurze (0,019 mm. lange und 0,0114 mm. breite) Säulchen walteten meist vor. Die Buttersäure scheint sich zum Theil zersetzt zu haben, indem die andere Hälfte des Productes, neben etwas Nephelin, fast nur aus Carbonatsodalith Nr. 46 bestand.

	Nr. 45	Nr. 46	Nr. 46a
H ₂ O	7,20	9,77	9,21
SiO ₂	39,00	36,65	35,09
Al ₂ O ₃	33,76	29,97	29,82
Na ₂ O	20,22	18,23	18,13
Na ₂ CO ₃		6,21	7,75
	100,18	100,83	100

Nr. 46a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Als dasselbe Experiment bei 190—200° und einer Versuchsdauer von 79 Stunden noch einmal wiederholt wurde, trat nur geringe Carbonatsodalithbildung ein; die Hauptmasse des Productes bestand aus prachtvollen Natronnephelinhydratkrystallen Nr. 47, die den in Nr. 42 erhaltenen in keiner Beziehung nachstanden; der geringere, aus feinen Nadeln bestehende Theil zeigte die Zusammensetzung Nr. 48.

Ob hier die längere Versuchsdauer oder die niedrigere Temperatur für die Ausbildung grösserer Krystalle von Einfluss gewesen ist, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Jedenfalls sind bei künftigen Versuchen diese zwei Factoren nicht ausser Acht zu lassen.

Als je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und isovaleriansauren Natron mit 50 cm.³ Wasser 78 Stunden bei 195 bis 215° erhitzt wurden, so bildeten sich, neben unregelmässigen, 0,004 mm. grossen Körnern und 0,0003 mm. grossen Globuliten, winzige (0,0038 mm. lange und 0,0002 mm. breite) Nadeln von Natriumnephelinhydrat und von Carbonatsodalith. Analysirt wurde das Gemenge Nr. 49 1).

	Nr. 47	Nr. 48	Nr. 49	Nr. 50
H ₂ O	7,35	11,55	10,11	10,21
SiO ₂	39,00	36,50	36,34	34,35
Al ₂ O ₃	32,95	31,07	30,70	29,00
Na ₂ O	20,41	18,86	18,66	17,60
Na ₂ CO ₃		2,41	4,19	8,88
	99,71	100,39	100	100,04

Das isovaleriansaure Natron fördert die Krystallisation von Natronnephelinhydrat unter diesen Bedingungen nicht.

Beim Erhitzen von je 6 grm. Kaolin und Natriumhydroxyd mit 8 grm. benzoësauren Natrons und 50 cm.³ Wasser während 55 Stunden bei 200—205°, bildeten sich zur Hälfte schöne 0,0247 mm. lange und 0,0152 mm. breite Krystall-

1) Eine mechanische Trennung der einzelnen Bestandtheile war nicht ausführbar.

säulchen von Natronnephelinhydrat, mit 7,66 pCt. Wasser, zur Hälfte winzige Nadeln und Globulite von Carbonatsodalith Nr. 50.

Die Krystallisation von Kalinephelin, so wie von Carbonatsodalith wird nicht durch die Gegenwart organischer fettsaurer Salze irgend wie besonders begünstigt.

Je 6 grm. Kaolin, Kaliumhydroxyd und buttersauren Kali mit 55 cm.³ Wasser 76 Stunden lang bei 200—218° erhitzt, ergaben, neben feinen Nadeln und Globuliten, meist 0,009 mm. lange und 0,0057 mm. breite hexagonale Säulchen von Kalinephelin Nr. 51. Bei der Flächencombination: ∞P , ∞P waltete einmal ∞P , das andere Mal ∞P vor.

Nr. 52a entspricht der Formel: $K_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$.

Je 6 grm. Kaolin und Natriumhydroxyd mit 4 grm. buttersauren Natron, 2 grm. Natriumcarbonat und 50 cm.³ Wasser bei 200—220° 78 Stunden lang erhitzt, ergaben den meist in Form von Globuliten, daneben auch wenigen 0,0114 mm. langen und 0,00038 mm. breiten Nadeln ausgebildeten Carbonatsodalith Nr. 52.

	Nr. 51	Nr. 51a	Nr. 52
H ₂ O	0,93		7,65
SiO ₂	37,27	37,98	34,91
Al ₂ O ₃	32,18	32,27	30,00
K ₂ O	29,62	29,75	
Na ₂ O			18,33
Na ₂ CO ₃			9,11
	100	100	100

30. Oxalatsodalith.

Je 6 grm. Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumoxalat mit 78 cm.³ Wasser 10 Tage auf dem Dampfbade behandelt, ergaben, nach Abzug von 7,87 pCt. unzersetzt gebliebenen Kaolins, ein amorphes, in Salzsäure ohne Aufbrausen sich lösendes Produkt Nr. 53. Der Wassergehalt

wurde direct bestimmt und zu 10,13 pCt. gefunden; wird letzterer von dem durch Weissglühhitze bewirkten, 12,87 pCt. betragenden Gesamtglühverluste abgezogen, so gibt die Differenz (2,74 pCt.) den Oxalsäureanhydridgehalt des Sodaliths Nr. 53 an. Es gelang leider nicht die Oxalsäure mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung nachzuweisen.

Wird dieselbe Menge Kaolin, Natriumhydrat und -oxalat, wie beim Versuch Nr. 53, 72 Stunden bei 176 bis 206° nur mit 30 cm.³ Wasser erhitzt, so entsteht das gleichfalls amorphe Produkt Nr. 54.

	Nr. 53	Nr. 54	Nr. 54a
H ₂ O	10,13	10,22	10,09
SiO ₂	36,59	35,56	35,82
Al ₂ O ₃	29,97	30,14	30,49
Na ₂ O	18,22	19,52	18,59
Na ₂ C ₂ O ₄	5,09	5,82	5,01
	100	100,76	100

Der Gehalt desselben an Oxalsäureanhydrid wurde aus der Kohlensäuremenge berechnet, welche dieses Carbonat beim Zersetzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd im Geissler'schen Apparate entwickelt hatte.

Nr. 54a entspricht der Formel: $8(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + (COO Na)_2 + 15 H_2O$.

Wahrscheinlich liegt in Nr. 54 ein Gemenge von Oxalatsodalith und dem wasserreicheren Natronnephelin $2(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + 5 H_2O$ vor.

In der Rothglühhitze geht der Oxalatsodalith in Carbonatsodalith über.

Die Existenz der Organosilicate ist auch in der Natur zu erwarten. Bekanntlich treten in Torfmooren, Stümpfen und Morästen organische Säuren auf. In der Mineralquelle zu Brückenau in Bayern wies Scheerer²⁾ Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure nach. Das

1) Lemberg. Z. d. d. G. 1883. 579.

2) L. A. 1856. 99. 257—286.

Sinnberger Wasser enthält pro Liter, neben Spuren von ameisen-saurem Natron, 0,0012 grm. Natriumbutyrat, -propionat und -acetat. Später (fand auch Fresenius¹⁾ in der Mineralquelle zu Weilbach Ameisensäure und Propionsäure. Treffen nun solche Gewässer mit Thonerde und kiesel-saurem Natron zusammen, so sind alle Bedingungen zur Bildung der eben beschriebenen Organosilicate gegeben. Dass auch Oxalsäure in manchen natürlichen Gewässern nicht fehlen wird, kann man aus der Existenz der natürlichen Eisen- und Calciumoxalate schliessen. Vermuthlich wird die Ackerkrume eine Fundgrube sehr verschiedenartiger Sodalithe sein. Der Nachweis derselben in dem Boden ist in erster Reihe von der weiteren Entwicklung der mikrochemischen Analyse abhängig.

31. Kalisodalithe.

Es wurde schon in der Einleitung hervorgehoben, dass das Kalium und das Natrium ein ungleichartiges Verhalten zeigen. Diese Ungleichartigkeit findet unter Anderem darin ihren Ausdruck, dass die Natronverbindungen sich mit verschiedenen Salzen zu Doppelverbindungen vereinigen, während die entsprechenden Kaliverbindungen dieses in der Regel nicht thun. So sind Natronsodalithe mit sehr verschiedenen Salzen darstellbar, während Kalisodalithe unbekannt sind, den Kaliumchloridsodalith ausgenommen²⁾. Vergeblich waren alle Bemühungen L e m b e r g's³⁾ den Kali-sulfat-sulfid-carbonat-silicat und -hydratsodalith zu erhalten. Aehnlich ging es G m e l i n⁴⁾ und vielen anderen Forschern bei dem Versuche — das Kalialtramarin nach dem für das Natronultramarin angewandten Verfahren zu erhalten. Später wurde zwar der Kaliumbisulfidsodalith

1) Journ. f. pr. Chem. 1857. 70. 1—33.

2) L e m b e r g. Z. d. d. G. G. 1885. 966 ff.

3) Z. d. d. G. G. 1883. 587—590, 594 ff. 607.

4) Pogg. Ann. 1828. 14. 363.

erhalten, aber auf dem Umwege¹⁾, und deshalb ist die Möglichkeit einer indirecten Bildung der übrigen Kalisodalithe jedenfalls nicht ausgeschlossen.

In Folgendem wurden auch andere Kalisalze in Bezug auf ihre Fähigkeit, sich mit dem Kalinephelin zu verbinden, einer Prüfung unterzogen.

Je 6 grm. Elaeolith von Miask Nr. 55²⁾, arsensauren Kali und Kaliumhydroxyd mit 50 cm.³ Wasser 55 Stunden bei 209—210° erhitzt, ergaben den, meist aus unregelmässigen doppelbrechenden Körnern, daneben aus spärlichen hexagonalen Tafelchen bestehenden, Kalinephelin Nr. 56, dem etwas Natronarseniatsodalith beigemischt war.

14 grm. Natriumwolframat mit je 7 grm. Kaolin und Kaliumhydroxyd und 47 cm.³ Wasser 55 Stunden bei 209 bis 210° erhitzt, ergaben, neben spärlichen Säulchen, hauptsächlich gut ausgebildete, bis 0,0442 mm. grosse, hexagonale Tafelchen von Kalinephelin Nr. 57, deren Prismenwinkel zu 120° unter Mikroskop gemessen werden konnte. Der Natronwolframat-sodalith bildete eine nur sehr untergeordnete Beimengung.

	Nr. 55	Nr. 56	Nr. 57	Nr. 58
H ₂ O	1,31	0,40	2,25	0,55
SiO ₂	43,82	37,95	36,50	37,90
Al ₂ O ₃	33,47	32,10	30,55	32,75
CaO	0,27			
K ₂ O	5,55	20,79	20,72	23,87
Na ₂ O	16,13	2,08	6,52	4,04
WO ₃			2,15	
As ₂ O ₅		0,42		
CrO ₃				0,53
	100,55	99,74	98,69	99,64

12 grm. Kaliumhydroxyd, dem etwas NaOH beigemischt war, mit je 6 grm. Kaolin und Kaliumbichromat

1) Heumann. L. A. 1880. 201, 262.

2) Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. L e m b e r g; vergl. auch dessen Analyse 1876. Z. d. d. G. G. 549. Nr. 3f.

und 45 cm.³ Wasser 55 Stunden bei 209—210° erhitzt, ergaben, neben den das Licht stark doppelbrechenden hexagonalen Säulehen, gut ausgebildete, 0,0418 mm. grosse, hexagonale Tafeln von Kalinephelin, deren Prismenwinkel zu 120° bestimmt werden konnte. Diese Krystalle waren durch den in Spuren beigemengten Natronchromatsodalith hellgelb gefärbt. Die Zusammensetzung des Gemenges ergibt Nr. 58.

Bei Gegenwart von propionsaurem Kali entsteht ebenfalls nur der Kalinephelin.

Direct sind somit reine Kalisodalithe nicht darstellbar. Anders auf dem Umwege. So hat, abgesehen von dem von Heumann indirect erhaltenen Kaliumbisulfidsodalith, schon 1876 Lemberg¹⁾ den Natronsodalith von Vesuv in Kalisodalith, später auch den Kalk-Natronniterit in den Kalk-Kaliätherit, den Natronmoseanhydrat in Kalinoseanhydrat übergeführt. Der Ersatz war aber nicht vollständig, indem alle diese Verbindungen noch viel Natron enthielten. — Möglicherweise gehören letztere Verbindungen in die Kategorie der gemischten, gleichzeitig Kali und Natron führenden Sodalithe, welche bei gewissen Salzen auch direct darstellbar sind.

Werden z. B. je 6 grm. künstlichen Kalinephelin²⁾, Natriumsulfat und Natriumhydroxyd mit 50 cm.³ Wasser, oder 6 grm. Kaolin, 6 grm. Kaliumsulfat und 10 grm. Natriumhydroxyd mit derselben Menge Wasser 53 Stunden bei 220° erhitzt, so entsteht im ersten Falle ein aus Kugeln und unregelmässigen Körnern, neben spärlichen hexagonalen Tafelchen, bestehendes Produkt Nr. 59, im zweiten das aus lauter kleinen Kugeln bestehende Produkt Nr. 60. Beide sind, trotz verschiedener Menge und Concentration der einwirkenden Kalisalzlösungen, beinahe gleich zusammengesetzt.

1) Z. d. d. G. G. 1876. 560; 1877. 502; 1883. 589; 1885. 968.

2) Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. Lemberg.

Das Verhältniss vom Silicat zu hinzuaddirtem Salze ist = 3 : 1, ist also das grösste, welches überhaupt bei hydrochemisch dargestellten Natronsulfatsodalithen beobachtet wird. Das Verhältniss von Thonerde zum Alkali ist etwas grösser als 1 : 1 — eine schon mehrmals von Lemberg¹⁾ festgestellte Erscheinung, besonders bei Kalisilicaten, die durch secundäre Wirkung des heissen Wassers immer etwas Kali abspalten.

	Nr. 59	Nr. 60	Nr. 61	Nr. 62
H ₂ O	4,50	4,45	8,78	3,81
SiO ₂	34,30	34,00	32,25	36,70
Al ₂ O ₃	29,40	29,51	27,42	30,97
K ₂ O	6,35	7,23	14,61	19,03
Na ₂ O	17,24	17,43	7,03	7,24
SO ₃	7,42	7,31		
P ₂ O ₅				2,50
Na ₂ MoO ₄			9,91	
	99,21	99,93	100	100,25

Es lassen sich auch dem Sulfat- entsprechende, Molybdat und Phosphat führende Kalinatronsodalithe darstellen. So entsteht beim 55 stündigem Erhitzen von 7 grm. Kaolin, 7 grm. Kaliumhydroxyd, 14,4 grm. molybdänsauren Natron mit 40 cm.³ Wasser bei 209—210°, neben 33,49 pCt. unzersetzt bleibenden Kaolin, ein aus Sphaerolithkugeln bestehender Sodalith Nr. 61. Zwischen gekreuzten Nicols weisen diese Sphaerolithe ein schwarzes Kreuz auf.

Werden 8 grm. Kaolin, 9,3 Kaliumhydroxyd, 20,1 grm. Na₂HPO₄ + 12 aq. mit 25 cm.³ Wasser 56 Stunden bei 190—193° erhitzt, so bilden sich meistens hexagonale Tafelchen, deren Prismenwinkel zu 120° bestimmt werden konnte, daneben feine Nadeln, Kugeln, Globulite, Margarite und Longulite. Nr. 62 gibt die Zusammensetzung des Gemenges an. Ein Theil des Kalis ist entschieden als Kalinephelin vorhanden, worauf schon die hexagonalen Blatt-

1) Z. d. d. G. G. 1887. 565, 571 u. a. a. O.

chen hinweisen, der andere Theil muss an der Phosphat-sodalithbildung Theil genommen haben, indem die Natronmenge allein dazu nicht ausreichend ist.

32. Lithionnephelin.

Die Annahme, dass das Lithium und das Natrium gleichwerthig sind und einander ohne weiteres vertreten können, ist ebenso unstatthaft wie die Annahme der Gleichwerthigkeit von Kalium und von Natrium. Wird der Kalinephelin mit Natriumchlorid resp. Natriumcarbonatlösung behandelt, so geht derselbe in Chlorid- resp. Carbonatsodalith über. Anders bei der Einwirkung der entsprechenden Lithionsalze. Es wird zwar das Kalium durch Lithium ersetzt, eine Lithionsodalithbildung findet aber nicht statt.

6 grm. hydrochemisch dargestellten Kalinephelin, 5 grm. Lithiumchlorid, 4 grm. Lithiumcarbonat mit 50 cm.³ Wasser 102 Stunden bei 195—200° erhitzt, ergaben das amorphe Produkt Nr. 63, welches, durch heisses Wasser von beigemengtem Lithiumcarbonat getrennt, sich ganz chlor- und kohlenstofffrei erwies.

Nr. 63a entspricht der Formel: $\text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, also einem Lithionnephelinhydrat. Zur Analyse wurde derselbe mit Salzsäure zersetzt, indem die Trennung von der Thonerde in schwefelsaurer Lösung nur sehr unvollständig erfolgt. Das Lithion wurde nachher als Sulfat gewogen.

In der Natur kommt der Lithionnephelin wasserfrei und zwar als hexagonaler s. g. Enkryptit vor.

	Nr. 63	Nr. 63a
H ₂ O	12,84	12,50
SiO ₂	41,12	41,67
Al ₂ O ₃	35,70	35,42
Li ₂ O	10,79	10,41
	100,45	100

Analog den Kaliumverbindungen lassen sich wohl auf dem Umwege Lithionsodalithe erzielen. So hat Heumann¹⁾ den blauen Lithionbisulfidsodalith durch Schmelzen von Silberultramarin mit Lithiumjodid erhalten.

Aus der Thatsache, dass das Silicat BaO, Al₂O₃, 2 SiO₂ geringe Neigung hat sich mit Bariumchlorid zu verbinden, ebenso, wie Kalinephelin mit Chloralkalium, also dass das Barium eine grössere Aehnlichkeit mit Kalium, als mit Natrium zeigt, vermuthete Lemberg²⁾, dass Kalium und Barium häufiger in natürlichen Silicaten vorkommen werden, als Natrium und Barium, und fand seine Vermuthung an mehreren, Kalium und Barium gleichzeitig führenden Mineralen bestätigt. Aus einem ähnlichen Grunde wäre vielleicht ein häufigeres Zusammenvorkommen von Lithium und Kalium im Gegensatz zu Lithium und Natrium in Silicaten zu erwarten. In der That kommt das Lithium neben Kalium im Lepidolith, Zinnwaldit, Kryophyllit, Polyolithionit, Rabenglimmer³⁾ und Spodumen vor, wobei das Natrium entweder garnicht oder nur in geringen Mengen daneben auftritt. Bunsen und Kirchhoff⁴⁾ wiesen in Orthoklasen von Baveno und von Odenwald, in Glimmern von Altenberg und Penig Lithion spektroskopisch nach. Die natronfreien Biotite von Schüttenhofen, Geyer, Eibenstock (s. g. Protolithionite) führen bis über 3 pCt. Lithion⁵⁾. Dieselben sind zugleich sehr kalireich (8,5—10 pCt. K₂O). Auch die natronfreien Muscovite von Schüttenhofen, von Brauchville, von Bengalen und von Goshen (die beiden letzteren mit Spuren von Natron⁶⁾) sind lithionhaltig, während die natronreichen frei davon sind. Lithionhaltig ist ferner der kalireiche Killinit von

1) L. A. 201, 262.

2) Z. d. d. G. G. 1888. 628.

3) Hintze. Handbuch der Mineralogie 1891. pag. 597. 591.

4) Pogg. Ann. 1860. 110, 161.

5) Hintze. pag. 581.

6) Hintze. pag. 634 ff.

Killiney Hill, von Chesterfield und von Branchville, dann der Roscoelith von El Dorado County in Californien¹⁾. Wie zu erwarten, weist der natronreiche Paragonit keinen Lithiongehalt auf. Eine Ausnahme bildet allerdings der gleichzeitig Natrium und Lithium führende Petalit, dann der Turmalin²⁾. Die Zusammensetzung des letzteren ist jedoch sehr complicirt, so dass die paragenetischen Verhältnisse der einzelnen Elemente nicht mehr deutlich hervortreten können.

Die 8 bis 9 pCt. Li_2O führenden und meist kalifreien Triphylite und Lithiophylite enthalten nach neueren Analysen³⁾ nur Spuren Natron, ebenso die Amblygonite⁴⁾ von Hebron, Paris Maine, Branchville, Montebras, während drei Analysen der Amblygonite von Penig, Montebras und Auburn einen Natrongehalt von 0,99—3,48 pCt. aufweisen.

33. Mangan- und andere Metallsodalithe.

Mangansodalithe scheinen wohl in der Natur vorzukommen. Bettendorff und von Lasaulx (Pogg. Ann. 1873, 149, 250) fassten den Ardenit als eine Verbindung von $5(\text{R}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{RO}, \text{SiO}_2) + 3\text{RO}, \text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$, wo $\text{RO} = \text{MnO}$, neben wenig CuO , MgO , CaO , und $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3$ neben etwas Fe_2O_3 .

Versuche, ein Manganchlorid = resp. Sulfatsodalith auf nassem Wege aus Natronnephelinhydrat (Nr. 2) zu erhalten, führten nicht zum Ziele.

4 grm. Natronnephelinhydrat mit 15 grm. Manganchlorid und 45 cm.³ Wasser 53 Stunden bei 190—210°, oder 6 grm. desselben Nephelins mit 24 grm. Mangansulfat und 35 cm.³ Wasser 56 Stunden bei 190—193° er-

1) Hintze. pag. 641, 645.

2) Hintze. p. 364 ff.; Rammelsberg. Ber. Akad. 1891. pag. 49 ff.

3) Rammelsberg. Mineralchem. 1886. pag. 236.

4) Rammelsberg. Mineralchem. 1886. pag. 4.

hitzt, ergaben in beiden Fällen das amorphe, hellfleischroth gefärbte, in Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure lösliche, Mangannephelinhydrat Nr. 64 und Nr. 65. Die Thonerde wurde wiederholt mit essigsäurem Ammon gefällt, das Mangan mit kohlensaurem Natron abgeschieden und als Mn_3O_4 gewogen.

	Nr. 64	Nr. 65	Nr. 65 a
H_2O	16,95	16,10	15,56
SiO_2	34,20	34,50	34,59
Al_2O_3	28,90	29,55	29,39
MnO	20,42	19,85	20,46
	100,47	100	100

Nr. 65a entspricht der Formel: $\text{MnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Eine Vereinigung von Mangansalzen mit Nr. 65 findet nicht statt.

Vielleicht gelingt es den Ardenit synthetisch, durch Behandlung des Natriumvanadinat- oder Natriumarseniat-sodaliths mit Mangansalzlösungen, also auf dem Umwege zu erhalten.

Silber-, Blei-, Zinnbisulfidsodalithe wurden von Heumann¹⁾ und von Szilasi²⁾ aus dem entsprechenden Natronsodalith durch Einwirkung von Metallsalzen erhalten. Bei Szilasi findet man auch Litteraturangaben über ältere diesbezügliche Versuche.

34. Strontian-nephelin.

Werden 5,5 grm. hydrochemisch dargestellten Sodaliths³⁾ mit 15 grm. Strontiumchlorid und 43 cm.³ Wasser 102 Stunden bei 195—200° erhitzt, so bildet sich ein

1) L. A. 199, 258.

2) L. A. 1889, 251, 97.

3) Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. Lemberg. Vgl. die Analyse desselben Z. d. G. G. 1887. Nr. 36.

Produkt, das nur Spuren Chlor, aber merkliche Mengen Natron enthält. Die Strontianlösung wurde deshalb erneuert und die Digestion 97 Stunden bei 190—210° fortgesetzt. Es war nun alles Natron (und Chlor) ausgetreten. Das Produkt Nr. 66 bestand aus 0,0228 mm. grossen hexagonalen Tafeln, daneben winzigen das Licht doppelbrechenden Nadeln und unregelmässigen Körnern. Dasselbe wurde mit Flusssäure zersetzt, mit Schwefelsäure abgeraucht, das Strontiumsulfat mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und im Filtrat die Thonerde gefällt.

	Nr. 66	Nr. 66 a
H ₂ O	1,72	1,36
SiO ₂	36,31	36,39
Al ₂ O ₃	30,15	30,93
SrO	31,82	31,32
	100	100

Nr. 66 a entspricht der Formel: 4 (SrO, Al₂O₃, 2 SiO₂) + H₂O.

Vielleicht ist der ganz reine hexagonale Strontian-nephelin wasserfrei. Seine geringe Neigung, sich mit Strontiumsalzen zu sodalithartigen Verbindungen zu vereinigen, tritt deutlich hervor.

Dass auch das Magnesiumnephelinhydrat geringe Neigung hat, sich mit Magnesiumsalzen zu vereinigen, wurde schon von L e m b e r g ¹⁾ 1888 gezeigt.

Anders verhält sich das Kalksilicat: CaO, Al₂O₃, 2 SiO₂ ²⁾: Nephelin, mit Chlorealcium geschmolzen, nimmt etwas von letzterem auf, dasselbe thut der Leucit; der Noscandhydrat, mit Chlorealciumlösung behandelt, tauscht das Natrium gegen Calcium aus, die Schwefelsäure wird dabei nicht abgespalten (der betreffende Versuch wurde jedoch nicht zu

1) Z. d. d. G. G. 1888. 625.

2) L e m b e r g. Z. d. d. G. G. 1876. 604, 612; 1883. 581; 1885. 964; 1888. 626.

Ende geführt); Kalinephelin und natürlicher Hauyn, einer gleichen Behandlung unterworfen, gehen in einen Calciumchloridsodalith über. Auch die Existenz der kalkführenden Hauyne und Cancrinite, besonders des von L e m b e r g ¹⁾ analysirten reinen Kalkcarbonatsodaliths von Vesuv, spricht deutlich für die Verwandtschaft des Kalknephelins zu den Kalksalzen.

35. Metamerieen innerhalb der Sodalithreihe.

Da die künstlich erhaltenen Sodalithe sich mit den natürlichen, sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung, als auch in ihrer äusseren Ausbildung, vollkommen übereinstimmend erwiesen — ich erinnere hier an die von L e m b e r g ²⁾ erhaltenen Rhombendodekaeder und Würfel von Chloridsodalith — war die Annahme berechtigt, dass beide Stoffe identisch sind. Diese Annahme konnte beinahe zur Gewissheit werden, als es sich zeigte, dass verschiedene natürliche, sowie künstliche Sodalithe, mit 30-procentiger kohlenanreicher Kalilösung behandelt, dasselbe Umbildungsprodukt — den Kalinephelin ergaben ³⁾. Und doch sind diese Sodalithe blos metamere, weil sie, mit Chlorealciumlösung behandelt, verschiedene Produkte geben.

Nr. 67. Der blaue Chloridsodalith aus dem Elacolithsyenit ⁴⁾ von D i t r é.

Nr. 68. Derselbe mit 15-procentiger Chlorealciumlösung ⁵⁾ 275 Stunden bei 204—230° behandelt. Die ein-

1) 1876. 582.

2) Z. d. d. G. G. 1883. 582, 591.

3) L e m b e r g. Z. d. d. G. G. 1885. 966—968.

4) Ich verdanke denselben der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. L e m b e r g. Der Sodalith wurde vermittelst Kaliumquecksilberjodid isolirt. Zur Verwendung gelangte das beinahe einschliessfreie Material. Vergl. auch die Analyse von L e m b e r g (Z. d. d. G. G. 1888. 627) mit 10,28 pCt. NaCl und 1,84 pCt. Wasser; die Reciprocität zwischen dem NaCl und dem Wassergehalte tritt nach dieser, sowie der Analyse Nr. 67 deutlich hervor.

5) In allen hier mitgetheilten Versuchen wurde auf circa 4 grm. Sodalith 15 grm. CaCl₂, 6 H₂O und 43 cm.³ Wasser genommen.

wirkende Lösung wurde einmal nach 101, dann nach 96 Stunden erneuert und das Produkt jedesmal von neuem gepulvert. Leider versagte der Bleiverschluss beim zweitägigen Abkühlen des Digestors, das Wasser verdampfte und die Silicate blieben trocken zurück; vielleicht hat sich der Wassergehalt des Produktes in Folge dessen verringert. Letzteres bestand aus sehr feinen, meist schlecht ausgebildeten Nadeln und aus unregelmässigen Körnchen.

Nr. 69. Der pyrochemisch erhaltene Sodalith Nr. 4 mit 15-procentiger Chlorciumlösung 182 Stunden bei 192—220° behandelt. Nach 104-stündigem Erhitzen wurde die einwirkende Lösung erneuert. Das Produkt¹⁾ bestand meist aus feinen, 0,001 mm. langen und 0,0004 mm. breiten Nadeln.

Nr. 69 a entspricht der Formel: $3(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Nr. 67	Nr. 68	Nr. 69	Nr. 69a
H ₂ O	1,45	3,15	3,93	4,13
SiO ₂	36,90	41,01	40,85	41,37
Al ₂ O ₃	31,60	35,33	35,14	35,19
CaO	0,05	19,88	18,29	19,31
Na ₂ O	18,92	0,63	0,91	
NaCl	11,15	Spur	0,87	
	100,07	100	99,99	100

Nr. 70. Der aus basischem Natronnephelinhydrat und Chlornatrium hydrochemisch erhaltene Sodalith Nr. 36 c (Z. d. d. G. G. 1887, pag. 599)²⁾ mit 15-procentiger Chlorciumlösung 367 Stunden bei 180—210° behandelt. Nach 199-stündigem Erhitzen wurde die einwirkende Lösung erneuert. Das Produkt war amorph.

Nr. 70 a entspricht der Formel: $9(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CaCl}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$.

1) Alle hier erhaltenen Kalksilicate lösen sich in Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure auf.

2) Ich verdanke denselben der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. Lemberg.

	Nr. 70	Nr. 70 a
H ₂ O	11,50	11,67
SiO ₂	34,92	35,02
Al ₂ O ₃	30,80	29,77
CaO	16,56	16,34
CaCl ₂	4,53	7,20
NaCl	2,86	
	101,17	100

Durch Rothglühhitze wird an der Constitution der künstlichen, sowie natürlichen Sodalithe wenig geändert.

Nr. 71. Der Sodalith von Ditró Nr. 67 eine Stunde und 20 Minuten lang der dunklen Rothgluth ausgesetzt, wobei alles Krystallwasser und 0,75 pCt. Chlornatrium entwichen, und dann 197 Stunden bei 204—230° mit 15-procentiger Chlorciumlösung behandelt. Nach 101-stündigem Erhitzen wurde die einwirkende Lösung erneuert.

Nr. 72. Der ungeglühte Sodalith von Ditró einer gleichen Behandlung unterworfen.

In beiden Fällen versagte der Bleiverschluss beim Abkühlen des Digestors. Beide Produkte bestanden zum grössten Theil aus Globuliten und Longuliten; daneben waren scheinbar unverändert gebliebene Sodalithkörner zu erkennen.

Nr. 73. Der hydrochemisch erhaltene Sodalith Nr. 3 mit 15-procentiger Chlorciumlösung 101 Stunden bei 204—214° behandelt.

Nr. 74. Derselbe Sodalith zuerst eine Stunde und zwanzig Minuten rothgeglüht, wobei nur das Wasser entwich, und dann einer gleichen Behandlung unterworfen.

In beiden Fällen bestand das Produkt aus Globuliten, denen spärliche winzige Nadeln beigemengt waren.

	Nr. 71	Nr. 72	Nr. 73	Nr. 74
H ₂ O	2,30	3,13	9,50	10,00
SiO ₂	41,44	41,44	35,90	35,45
Al ₂ O ₃	35,19	34,75	30,22	30,40
CaO	16,38	15,56	14,20	14,65
Na ₂ O	3,00	3,18	3,41	2,62
NaCl	1,96	1,81	7,14	6,95
	100,27	99,87	100,37	100,07

Fassen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so stellt sich folgendes heraus: der natürliche Sodalith von Ditró gibt, mit Chlorealciumlösung behandelt, alles Chlornatrium ab, und geht gleichzeitig in einen wasserhaltigen Kalknephelin über. In demselben Sinne sind auch die nicht zu Ende geführten Versuche Lemberg's¹⁾ mit dem Sodalith von Vesuv und demjenigen von Ditró zu deuten. Aus letzterem lässt sich, nach Abzug des unverändert gebliebenen Sodaliths, für das Kalknephelinhydrat die Formel: $5(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 8\text{H}_2\text{O}$ berechnen.

Der pyrochemisch erhaltene Chloridsodalith Nr. 4²⁾ gibt, ebenfalls wie der Ditró'sche, mit Chlorealciumlösung behandelt, alles Chlornatrium ab und geht in das Kalknephelinhydrat: $3(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$ über.

Der künstliche, hydrochemisch erhaltene, Sodalith geht, einer ähnlichen Behandlung unterworfen, in den Calciumchloridsodalith: $9(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CaCl}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$ über, und ist der Verlauf der Reaction bei verschiedenartig dargestellten Sodalithen verschieden: der aus Kaolin, Natriumhydroxyd und Chlornatrium erhaltene Sodalith gibt im ersten Stadium der Umwandlung mehr als ein Viertel Chlornatrium ab und geht in den Sodalith Nr. 70 über, in welchem das Natrium der Silicatmolekel fast vollständig durch Calcium ersetzt ist; der aus basischem Natronnephelinhydrat und Chlornatrium erhaltene Sodalith spaltet im ersten Stadium der Umwandlung weniger NaCl ab³⁾, sonst verhält sich derselbe dem aus Kaolin erhaltenen Sodalith ähnlich; bei fortgesetzter Einwirkung der Chlorealciumlösung wird, unter weiterer Abspaltung von Chlornatrium, auch das Natrium im zurückbleibenden Chlornatrium durch Calcium ersetzt, und es resultirt ein Calciumchloridsodalith

1) Z. d. d. G. G. 1876, 549, 1888, 627, Nr. 5.

2) von Hause aus Chlorämmer, als der Ditró'sche, vielleicht auch ein Gemenge.

3)	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	NaCl
	10,40	34,00	29,70	16,45	1,23	8,22

Nr. 70a, dessen Zusammensetzung vollkommen mit dem aus Kalinephelin und Chlorealciumlösung von Lemberg¹⁾ erhaltenen Produkte übereinstimmt.

Nach völligem Natriumersatze ist ein Drittel des Chlorgehalts vom Sodalith abgespalten. Darf man vielleicht die Vermuthung aussprechen, dass ein Drittel Chlornatrium in diesem Sodalith eine besondere Rolle spielt, dass es lockerer mit dem Natronnephelin, als die übrigen zwei Drittel, verbunden ist? Die landläufige Sodalithformel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaCl}$ müsste dann mindestens verdreifacht werden. Uebrigens bleibt auch der Uebergang zum Calciumchloridsodalith: $9(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CaCl}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$ anders nicht verständlich.

Das Hauptergebniss ist nun: der natürliche Sodalith von Ditró und der mit demselben, selbst im Wassergehalte übereinstimmende, hydrochemisch erhaltene, Sodalith sind metamer.

Auch die künstlichen, auf verschiedenem Wege hydrochemisch erhaltenen Sodalithe weisen Unterschiede auf, die aber erst durch weitere Untersuchungen näher präcisirt werden können.

Da der Sodalith von Ditró sich, bei der Behandlung mit Chlorealciumlösung, dem künstlichen pyrogenen Chloridsodalith analog verhält, so ist vielleicht, falls ersterer wirklich pyrogenen Ursprungs ist, in der Behandlung mit Chlorealcium ein Mittel gegeben, pyrogene von hydrogenen natürlichen Chloridsodalithen zu unterscheiden. Einen wahrscheinlich auf nassem Wege secundär entstandenen Chloridsodalith hat Brögger²⁾ in den in der Nähe von Brevik vorkommenden Syenitpegmatitgängen beobachtet. Derselbe bildet nierenförmige, concentrischschalige, dichte Massen, während der primäre krystallinisch ist. Geht ersterer, mit Chlorealciumlösung behandelt, in Calciumchloridsodalith über

1) Z. d. d. G. G. 1885, 965, Nr. 5 e.

2) Zeitsch. f. Kryst. 1890. Bd. 16 pag. 187.

so hätte man chemische Kennzeichen einer neptunischen Entstehung gewonnen.

Nicht weniger interessant ist das Verhalten der Sulfat-sodalithe zu derselben Chlorcalciumlösung. 6 grm. Sulfat-sodalith von der Zusammensetzung: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ mit 15 grm. CaCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ und 43 cm.^3 Wasser 199 Stunden bei $190-210^\circ$ erhitzt, wobei nach Verlauf von 102 Stunden die 15 procentige Chlorcalciumlösung erneuert wurde, ergaben das amorphe, chlorfreie Produkt Nr. 75.

	Nr. 75	Nr. 75a	Nr. 76	Nr. 76a
H_2O	10,50	10,30	6,30	6,37
SiO_2	34,02	34,33	38,20	38,24
Al_2O_3	28,60	29,18	32,90	32,51
CaO	15,51	16,03	16,50	17,85
Na_2O			1,06	
CaSO_4	0,70			
Na_2SO_4	10,56	10,16	5,33	5,03
	99,89	100	100,29	100

Nr. 75a entspricht der Formel; $4(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

4 grm. des Sulfatsodaliths Nr. 17, von der Zusammensetzung $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, mit ebensoviel Chlorcalciumlösung 104 Stunden bei $192-210^\circ$ erhitzt, ergaben ein aus feinen, doppelbrechenden, $0,001\text{ mm.}$ langen und $0,0002\text{ mm.}$ breiten, Nadeln bestehendes Produkt Nr. 76. Der daneben ausgeschiedene Anhydrit wurde durch wiederholte Behandlung mit Chlornatriumlösung auf dem Dampfbade entfernt.

Nr. 76a entspricht der Formel: $9(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Die beiden, anscheinend so nahe stehenden, Sulfat-sodalithe ergeben somit total verschiedene Substitutionsprodukte. Der Hauyn von Niedermendig, mit 25 procentiger Chlorcalciumlösung behandelt, geht nach Lemberg¹⁾ in Calciumchloridsodalith über.

1) Z. d. d. G. G. 1888. 626.

36. Schlussbetrachtungen.

Die Ansichten über die Constitution der Sodalithe¹⁾ gehen sehr auseinander, und es ist das Chloratom, dem so verschiedene Stellung in der Sodalithmolekel angewiesen wird. Die einen Forscher, und das ist namentlich die ältere Anschauung, binden dasselbe an das Natrium und deuten den Sodalith als eine Doppelverbindung von Chlornatrium mit dem basischen Silicate $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$, die anderen wollen wiederum das Chlor mit Aluminium vereinigt sehen. Ersteres wurde schon von Berzelius angenommen, dann von Gmelin²⁾, Kobell, Bergemann³⁾ und Rammsberg⁴⁾, experimentelle Stützen dieser Ansicht wurden erst von Lemberg⁵⁾ geliefert. Clarke⁶⁾ dagegen versucht die Formel $\text{Na}_3\text{AlCl}(\text{SiO}_4)_4$ wahrscheinlich zu machen, die Formel $\text{Na}_4(\text{Al}, \text{Cl})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ vertheidigen Bäckström und Brögger⁷⁾. Clarke betont die nahen genetischen Beziehungen zwischen Cancrinit, Sodalith und Hydronephelin und leitet dieselben, auf Lemberg's Versuche sich berufend, vom Nephelin oder Elaeolith ab; den circa 5 pCt. betragenden Kaligehalt des letzteren hält Clarke für unwesentlich und deutet hiernach den Nephelin als $\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_7(\text{SiO}_3)_2$. Von der Ueberlegung ausgehend, dass es Cancrinite gibt, in welchen die Kohlensäuremenge weit die zur Sättigung nöthige Kalkmenge übertrifft, wie z. B. in Litchfield (in den Cancriniten von Miask stehen beide Stoffe in nahezu aequivalentem Verhältnisse), andererseits, dass das Verhältniss von Kalk zu

1) Die Sodalithreihe umfasst den Sodalith, Mikrosomit, Nosean, Hauyn, Itterit, Skolopsit, Cancrinit, Daryn und den Lasurstein.

2) Zeitschr. f. Min. 1825. Bd. II, pag. 50.

3) Pogg. Ann. 1851. 84, 492.

4) Handbuch der Mineralchemie. 2. Aufl. 1875. 458.

5) Z. d. d. G. G. 1876. 601--604, 615--616; 1883. 582, 686; 1885. 969; 1887. 596--600; 1888. 626--628.

6) Amer. Journ. of Science 1886 Vol. XXXI. Ser. 3. pag. 271.

7) Zeitschr. f. Kryst. 1890. Bd. 16. pag. 181 ff. und 1891. Bd. 18. pag. 219 ff.

umlagerungen eingetreten sind, beweist uns am besten die Möglichkeit, aus den erhaltenen Umsetzungsprodukten die ursprünglichen Stoffe durch Behandlung mit entsprechenden Salzlösungen wieder herzustellen.¹⁾

Wird Elacolith mit 20 procentiger, mit Natriumchlorid gesättigter Natronlauge behandelt, oder mit Chlornatrium bei Hellrothgluth geschmolzen, so nimmt derselbe, unter gleichzeitigem Austausch von Kalium gegen Natrium, Chlornatrium auf und geht in den Sodalith über.²⁾ Ein ganz analoges Produkt wird erhalten durch Behandlung der künstlich dargestellten Natronnephelinhydrate mit einer concentrirten Chlornatriumlösung bei 200°³⁾. Nach Heumann geht der Nosean, eine Zeit lang im Wasserstoffe geglüht, in Ultramarin über. Wird nun Natriumultramarin mit Silbernitrat behandelt, so geht es unter Natrium-, nicht aber Aluminiumaustritt in Silberultramarin über. Letzteres mit Chlornatrium, resp. Natronlauge behandelt, tauscht nur zwei Drittel Silber gegen Natrium aus, während ein Drittel Silber an Schwefel gebunden bleibt. Natriumultramarin mit einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung behandelt, geht in Silberultramarin über, das noch ein Drittel Natrium unzersetzt beibehält.⁴⁾ Jeder der Vertreter der Sodalithreihe enthält somit einen auf eine ganz besondere Art gebundenen Theil Natrium, der sich grade genügend erweist, um die addirte Säure, Haloid, oder den Schwefel zu sättigen. — Auch der Umstand, dass der Natronnephelin eine grosse Neigung besitzt, sich mit verschiedenen, selbst organischen Natronsalzen⁵⁾, sowie mit Natriumhydroxyd und Natriumsulfhydrat zu vereinigen⁶⁾, ferner die Thatsache, dass man es in der Gewalt hat, gleichzeitig verschiedene Natronsalze

1) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883, 588—589; 1887, 598.

2) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883, 582 ff.; 1876, 601 ff.; 1883, 590 ff.

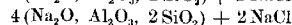
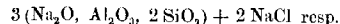
3) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1887, 599.

4) Heumann, Lieb. Ann. 1879, 199, 263; 1880, 201, 262; 203, 174.

5) In vorliegender Arbeit wurden 25 verschiedene Salze hinzuaddirt, darunter 3 organische.

6) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883, 579—590; 1885, 960—966.

mit demselben zu verbinden¹⁾, mit einem Worte, die Möglichkeit den Sodalith und dessen Analoga in ein lösliches Natronsalz und das Silicat $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ zu zerlegen und aus den erhaltenen Spaltungsprodukten die ursprüngliche Verbindung wieder aufzubauen, macht uns die alte Sodalithformel:



bedeutend mehr wahrscheinlich.

Für diese Auffassung spricht auch die wiederholt hervorgehobene Reciprocity zwischen dem Wassergehalte und der Menge des hinzuaddirten Salzes.²⁾

Die structurtheoretischen Betrachtungen von Clark³⁾ und von Brögger sind schon aus dem Grunde hinfällig, weil der Werth der Elemente für starre Verbindungen meist höher, als für gasförmige und zur Zeit unbekannt ist.³⁾

Dass sämtliche Glieder der Sodalithgruppe im Wesen gleich constituirte sind, kann aus Folgendem geschlossen werden: durch Behandlung mit einer concentrirten⁴⁾ wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat gehen dieselben immer in Kalinephelin über⁵⁾; die einzelnen Glieder lassen sich meist, eierlei, ob man auf nassem Wege, oder pyrochemisch verfährt, in einander überführen⁶⁾; endlich bleibt das moleculare Verhältniss vom Silicat zu den verschiedenen hinzuaddirten Salzen meistens unverändert⁷⁾.

Dass dennoch zwischen den einzelnen Gliedern scharf ausgeprägte Unterschiede bestehen, konnten wir uns aus dem Verhalten des Chlorid- und Sulfatsodalithes gegen

1) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883, 586.

2) Vergl. diese Arbeit: Carbonat-, Sulfat-, Chlorid- und andere Sodalithe.

3) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883, 557, 586; 1877, 478.

4) Es wird weiter unten gezeigt, dass eine verdünnte K_2CO_3 -Lösung ganz andere Umsetzungsprodukte ergiebt.

5) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1885, 967, 970.

6) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883, 590, 606; 1887, 598.

7) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1885, 969; siehe auch weiter unten diese Arbeit.

Chlorcalciumlösung überzeugen¹⁾. Auch ist die Existenz zweier metamerer Chloridsodalithe erwiesen²⁾.

Die mit dem Natronnephelin zu Sodalithen verbundenen Salze werden von Lemberg³⁾ als Krystallwasser ersetzend aufgefasst. Allerdings geht das künstliche, für die Sodalithreihe charakteristische, von Lemberg⁴⁾ aus Kaolin und Natronlauge erhaltene Silicat: $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ bei der Behandlung mit mit schwefelsaurem Natron gesättigter Natronlauge auf dem Dampfbade in das Nosenanhydrat über⁵⁾.

Bei erhöhter Temperatur kommt der Ersatz von Halhydratwasser durch Salze schon in neutraler Lösung zu Stande⁶⁾. Ähnlich wie das Krystallwasser vereinigen sich auch die dasselbe vertretenden Salze häufiger mit Natron als mit Kalisilicaten, und werden, so wie das Natrium durch Kalium in ersteren ersetzt wird, alsbald ausgetauscht⁷⁾.

Die Analogie geht noch weiter: bekanntlich bilden sich bei niedriger Temperatur krystallwasserreichere Verbindungen, als bei einer höheren, ähnlich konnte Lemberg Chlorkalium führende Kalinepheline nur bei einer niedrigen Temperatur erhalten. Dieselben Factoren, die der Hydratation der Silicate günstig sind, befördern auch die Addition der Salze zu denselben. Der zu Glas geschmolzene Elacolith unterliegt leichter der Hydratation, als der ungeschmolzene, und gewinnt gleichzeitig die Fähigkeit, sich mit Natronsalzen zu vereinigen⁸⁾.

Dass die hinzuaddirten Natronsalze das Krystallwasser

1) Vergl. diese Arbeit. Versuche N.Nr. 68–76.

2) Vergleiche diese Arbeit Versuch Nr. 68 und 70.

3) Z. d. d. G. G. 1883. 589; 1885. 969.

4) Z. d. d. G. G. 1883. 579.

5) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883. 586.

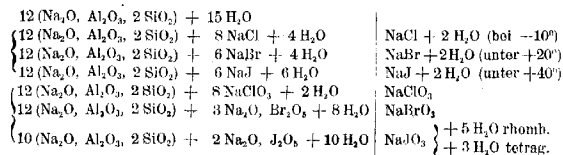
6) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1887. 590.

7) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1885. 970.

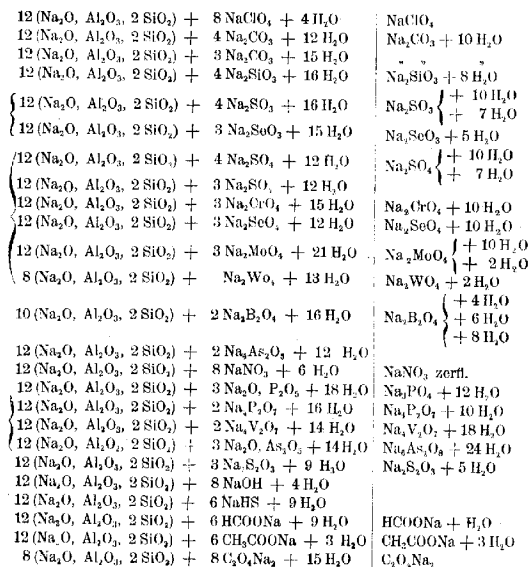
8) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1885. 970; 1888. 642.

vertreten, kann auch aus der wiederholt festgestellten Reciprocität derselben geschlossen werden¹⁾.

Sieht man das Silicat $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ als Ausgangspunkt der ganzen Sodalithreihe an und denkt sich z. B. den Chloridsodalith $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaCl}$ aus demselben durch Ersatz von Krystallwasser durch Chlornatrium entstanden, so ist dieser Vorgang erst dann verständlich, wenn man das Moleculargewicht des Natriumnephelinhydrats verdreifacht und dasjenige des Sulfatsodalithes vervierfacht. Ist der hexagonale Natronnephelin ein Anhydrat des eben besprochenen, 5 Mol. Wasser führenden Silicates, und tauscht es ein Drittel Natrium leichter gegen Silber aus, als die übrigen zwei Drittel, so muss sein Moleculargewicht verzweifelt werden. Die Annahme einer genetischen Beziehung zwischen dem salzreicheren und dem salzärmeren Chlorid- resp. Carbonat- resp. Sulfatsodalith macht ebenfalls ein grösseres Moleculargewicht derselben wahrscheinlich und zwar kommen, wie wir sahen, auf je 12 Mol. $(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2)$ 3 bis 4 Mol. des betreffenden Salzes. Beim Mesobromat-, Phosphat- und Arseniatsodalith ist dieses Verhältniss = 12 : 1. Mag dieses Verhältniss sich bei anderen Sodalithen wiederholen oder auch nicht wiederholen und überhaupt nur fictiv sein, so wollen wir doch, um den Vergleich desselben bei verschiedenen Sodalithen zu erleichtern, die Moleculargewichte der letzteren bis zu dieser Zahl, so weit möglich, vergrössern. Wir erhalten so folgende Formelreihe:



1) Vergl. die Carbonat-, Sulfat- und Chloridsodalithe dieser Arbeit.



Das Verhältniss der Zahl der Natriumatome im hinzuaddirten Salze zu der Zahl der Silicatmolekeln (Na₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂) ist, zwei Fälle ausgenommen, entweder 12:8 oder 12:6. Diese Constanz des stattfindenden Verhältnisses spricht sehr dafür, dass wir es nicht mit Gemengen, sondern mit wirklichen chemischen Individuen zu thun haben. Innerhalb einzelner, durch Klammern gesonderter, Gruppen ist eine gewisse Beziehung zwischen der Menge des hinzuaddirten Salzes und dem Atomgewichte des säurebildenden Elementes nicht zu verkennen: je grösser das letztere, um so weniger Salz addirt sich im Allgemeinen zum Natronnephelin hinzu; so addirt sich weniger wolframsauren, als molybdänsauren, weniger selen- und chromsauren, als schwefelsauren, weniger selenigsauren, als schwefligsauren Natron,

weniger Natriumjodid, als -chlorid, während das -bromid in der Mitte zwischen beiden steht (vgl. Nr. 5). In anderen Fällen bleibt die Menge des hinzuaddirten Salzes dieselbe, auch wenn das Atomgewicht wächst, niemals ist sie jedoch höher, als die Menge eines homologen Salzes mit einem niederen Atomgewichte. Eine Ausnahme bildet das Fluornatrium, das, unter sonst gleichen Bedingungen, mit dem Natronnephelin garnicht vereinigt werden kann.

Vergleicht man den Wassergehalt der in Sodalithen enthaltenen Salze mit demjenigen der entsprechenden Sodalithe selbst, so ergibt sich, dass beide annähernd einander parallel laufen: je wasserreicher das Natronsalz, desto wasserreicher ist der betreffende Sodalith, — obgleich nicht ohne Ausnahmen. — Da nur diejenigen Sodalithe einen Wassergehalt aufweisen, deren additives Glied für sich wasserhaltig ist ¹⁾, so ist wahrscheinlich alles Wasser der Sodalithe als Krystallwasser aufzufassen.

Alle diese Ergebnisse beziehen sich nur auf die künstlichen, in stark alkalischen Lösungen aus Kaolin erhaltenen, basischsten Sodalithe, während es noch eine grosse Anzahl natürlicher, sowie künstlicher Sodalithe gibt, die einen höheren Kieselsäuregehalt und auch einen höheren Salzgehalt aufweisen. Ich verweise hier auf den von Lemberg ²⁾ analysirten Canermit von Brevik, dann auf die künstlich aus Skapolith, Prehnit und Scolecit indirect erhaltenen Carbonatsodalithe.

Die Concentration der einwirkenden Lösung ist auf das entstehende Produkt nicht ohne Einfluss. Verdünntere oder NaOH ärmere Lösungen begünstigen die Bildung wasserärmerer resp. salzreicherer Sodalithe.

In verdünnten Lösungen erfolgt die Krystallisation der letzteren im Allgemeinen leichter, als in concentrirten.

¹⁾ Der Wassergehalt der Chloridsodalithe ist wechselnd, sinkt jedoch bis unter 1 pCt., so dass das reine Silicat möglicherweise wasserfrei ist. Lemberg Z. d. d. G. G. 1883. 563. Dasselbe gilt vielleicht vom Bromid-, Jodid-, Chlorat- und Nitratsodalith.

²⁾ Z. d. d. G. G. 1887. 598 Nr. 35; 572, 580, 581.

II. Experimentelles zur Frage über die Kaolinbildung.

Die Kaolinbildung kommt in der Natur durch Einwirkung kohlensturchaltiger Gewässer auf die Thoncrdesilicate zu Stande. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich dieser Process nur sehr langsam. Kohlensäure bei einer höheren Temperatur auf Silicate einwirken zu lassen, ist mit garnicht geringen Schwierigkeiten verbunden. Rasch wirkende Ersatzmittel für dieselbe sind nicht leicht zu finden. Die Mineralsäuren greifen das ganze Silicat an, während die Kohlensäure nur die starken Basen abspaltet.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur stärker als die Carbonsäure ist, bei erhöhter Temperatur wiederum letztere die Alkalicarbonate zerlegt, also durch diese Gegenseitigkeit am nächsten in ihrer Wirkung zu der Kohlensäure steht, stellte ich folgenden Versuch an: 5 grm. künstlichen Kalinephelin ¹⁾ mit 150 cm.³ dreiprocentiger Carbonsäure 148 Stunden bei 211—213° erhitzt, ergaben das in Salzsäure nur zum Theil lösliche Produkt Nr. 77, offenbar ein Gemenge von unzersetzt gebliebenem Kalinephelin und neugebildetem Thon. 1,5 grm. des Gemenges Nr. 77 einer wiederholten Behandlung mit 150 cm.³ einprocentiger Carbol-

säure während 149 Stunden bei 185—195° unterworfen, ergaben, neben unzersetzt gebliebenem Kalinephelin, amorphe Flocken, die durch Schlämmen, wenn nicht getrennt, so doch angereichert werden konnten. Dieselben lösten sich in verdünnter Salzsäure kaum auf, selbst nach einer 40 Minuten dauernden, in einer bedeckten Platinschale auf dem Dampfbade vorgenommenen Digestion. Ebenso wenig wurden dieselben von verdünnter Natronlauge gelöst; Flusssäure wirkte dagegen fast momentan ein, auch concentrirte Schwefelsäure löste sie leicht auf — alles für den Kaolin charakteristische Eigenschaften. In der Phenollösung konnte nur Kalium, dagegen kein Aluminium nachgewiesen werden, selbst dann nicht, als die organische Substanz, durch Eindampfen der Lösung und nachheriges Glühen, zerstört wurde. Analysirt wurde ein aus Kalinephelin und neugebildetem Thon bestehendes Gemenge Nr. 78, im Gewichte von 0,2605 grm. Das Aufschliessen geschah mit Flusssäure. Zieht man die dem vorhandenen Kali entsprechende Kalinephelinmenge ab, so bleibt Nr. 78a zurück.

	Nr. 77	Nr. 78	Nr. 78a	Nr. 78b	Nr. 79	Nr. 79a
H ₂ O	3,13	7,52	19,80	19,56	12,80	27,11
SiO ₂	39,75	40,06	43,47	43,48	40,22	39,03
Al ₂ O ₃	32,27	33,97	36,73	36,96	34,00	33,86
K ₂ O	25,07	18,45			11,00	
	100,22	100	100	100	98,11	100

Nr. 78b entspricht der Formel: H₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂ + 2 H₂O.

Der Versuch wurde noch einmal mit einer concentrirteren Carbonsäurelösung wiederholt, und zwar wurden 6 grm. Kalinephelin mit 15 grm. Carbonsäure und 150 cm.³ Wasser 149 Stunden bei 185—195° erhitzt, dann von Neuem mit 320 cm.³ 6-procentiger Carbonsäure bei 196—200° 73 Stunden behandelt, dieselbe Lösung noch ein drittes und ein viertes Mal erneuert und 78 resp. 53 Stunden bei 181—192° erhitzt. Wie die Analyse Nr. 79 lehrt, ist,

¹⁾ Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. Lemberg.

trotz vier Mal wiederholter Behandlung, erst die Hälfte Kalium in Lösung gegangen. Zieht man die dem zurückgebliebenen Kalium entsprechende Kalinephelmenge ab, so bleibt der Thon Nr. 79a zurück. Derselbe ist noch wasserreicher als der Thon Nr. 78a und steht dem Halloysit nahe. Von verdünnter Salzsäure und von Natronlauge wird Nr. 79a ebenso schwer angegriffen wie Nr. 78a. Es ist nicht wahrscheinlich, dass ein nicht unbedeutender Theil Wasser in beiden Produkten hygroskopisches Wasser ist, besonders bei der flockiggallerartigen Beschaffenheit derselben.

Jedenfalls ist auf diese Weise die Bildung eines, in Salzsäure zum guten Theil unlöslichen, mit dem Kaolin nur im Wassergehalte differirenden, Thones dargethan. Die Gruppe H_2O , Al_2O_3 , $2SiO_2$ ist als letzterer, einem weiteren chemischen Eingriffe sich widersetzen der Bestandtheil des Kalinephelins, als eine Art Radikal aufzufassen. Die Bildung von Kaolin fände somit nicht allein in der geringen Affinität der Kohlensäure zu der Thonerde ihre Begründung.

Es ist fraglich, ob alle Silicate, deren Typus RO , Al_2O_3 , $2SiO_2$ ist, bei der Spaltung immer den Kaolin liefern würden. Nach den in der Natur sich abspielenden Processen zu urtheilen¹⁾, ist z. B. die Bildung saurer Silicate unter gleichzeitiger Thonerdeabspaltung denkbar.

Für die Erforschung der näheren Constitution der verschiedenen Nepheline, Sodalithe etc. wäre es sehr erwünscht, wenn sich eine Methode fände, die auf eine schnellere Weise die Basenabspaltung vor sich gehen liesse. Dass im Phenol kein solch' bequemes Mittel gewonnen ist, konnte man sich eben überzeugen, und sollten noch andere, der Kohlensäure in ihrer Wirkung nahe stehenden, organischen Stoffe künftighin versucht werden. Viel-

leicht erweist sich die Glycocholensäure oder die Cholsäure, im entsprechenden Lösungsmittel angewandt, für diesen Zweck als geeignet. Beide Säuren treiben in der Siedhitze die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus, und es wäre eine energisichere Wirkung von denselben wohl zu erwarten.

¹⁾ Bildung von Natrolith neben Diaspor aus Sodalith: Brögger, Zeitschr. f. Kryst. Bd. 16, pag. 52.

III. Einfluss der Concentration der einwirkenden Lösungen auf den chemischen Umsatz bei den Silicaten.

1. Einwirkung verschieden concentrirter Aetzalkalien auf Kaolin.

Kaolin mit 30procentiger Natronlauge behandelt, geht in das Silicat $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$, mit 16procentiger dagegen in den wasserärmeren Natronnephelinhydrat: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ über.¹⁾

3 grm. Kaolin mit 330 cm.³ 0,9procentiger Natronlauge 78 Stunden bei 200—220° behandelt, ergaben 0,0665 mm. grosse Krystallaggregate (vielleicht Durchwachsungswürfel) von basischem in Salzsäure klar löslichen Analcim²⁾ Nr. 80. Daneben bildeten sich wenige an Natronnephelinhydrat erinnernde Säulchen, schwach doppelbrechende Würfel und kleine Kugeln. Ein Theil Kaolin blieb unzersetzt zurück.

Nr. 80a entspricht der Formel: $2\text{Na}_2\text{O}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883. 579; 1887. 562; vergl. auch diese Arbeit Versuche NNr. 2, 42, 44, 45 und 47.

²⁾ Vergl. Lemberg. Z. d. d. G. G. 1887. 559. Die erhaltene Menge Analcim war zu gering, so dass die Ueberführung derselben in den entsprechenden Leucit unterbleiben musste.

	Nr. 80	Nr. 80a
H ₂ O	8,78	7,98
SiO ₂	44,26	44,00
Al ₂ O ₃	29,21	29,84
Na ₂ O	17,75	18,18
	100	100

Die Bildung eines sauren Silicates aus Kaolin ist dadurch erklärlich, dass letzterer etwas Quarz- und Orthoklas eingeschlossen enthält. Die geringe Menge dieser Stoffe kommen in concentrirten Lösungen garnicht zur Wirkung, und selbst die sauren Silicate geben einen Theil ihrer Kieselsäure an das Alkali ab. In stark verdünnten Lösungen neigt jede Spur Kieselsäure sich mit Na₂O, Al₂O₃, 2SiO₂ zu verbinden und wird in dieser Neigung nur durch gewisse Natronsalze übertroffen, die sich mit letzterem Silicate zu Sodalithen vereinigen.¹⁾

120 grm. Kaolin mit 380 grm. 47procentiger Kalilauge 77 Stunden bei 190—210° behandelt, ergaben den amorphen in Salzsäure klar löslichen Kalinephelin Nr. 81. Derselbe bildet sich noch, wenn man 37 oder auch 25procentige Kalilauge auf Kaolin einwirken lässt.²⁾

Werden nun 5 grm. Kaolin mit 500 cm.³ einprocentiger Kalilauge behandelt, so entstehen 0,6 grm. 0,0114 mm. langer und 0,0019 mm. breiter, in Salzsäure klar löslicher Nadeln Nr. 82, die als leicht abhebbare Kruste die Hauptmasse des amorphen Produktes Nr. 83 bedecken; letzterem waren spärliche doppelbrechende Nadeln und 19,38 pCt. Kaolin beigemengt.

Nr. 82a entspricht der Formel: $4(\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2) + 15\text{H}_2\text{O}$.

Nr. 83a entspricht der Formel: $\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Vergl. Versuch Nr. 19.

²⁾ Lemberg. Z. d. d. G. G. 1883. 587; 1885. 960.

	Nr. 81	Nr. 82	Nr. 82a	Nr. 83	Nr. 83a
H ₂ O	0,90	15,60	15,22	8,86	8,73
SiO ₂	37,45	40,94	40,59	43,63	43,71
Al ₂ O ₃	31,95	23,15	23,00	24,72	24,75
K ₂ O	29,40	21,20	21,19	22,79	22,81
	99,70	100,89	100	100	100

Nr. 82 gleicht beinahe vollkommen dem von Lemberg¹⁾ aus geschmolzenem Natrolith, durch Behandlung desselben mit 20 procentiger Kaliumcarbonatlösung bei 100° erhaltenen Silicate Nr. 25 d, und kann vielleicht ebenfalls als basisches Glied der Chabasitreihe angesehen werden.

Nr. 83 ist offenbar ein Kalinatrolith.

2. Einwirkung verschieden concentrirter kieselaurer Alkalien auf Kaolin²⁾.

Kaolin, mit im Krystallwasser geschmolzenem Na₂SiO₃, 8 H₂O behandelt, geht in den Silicatesodalith, 3 (Na₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂) + Na₂SiO₃ + 3 H₂O, mit 15-procentiger Na₂SiO₃ Lösung dagegen in Analcim über³⁾.

5 grm. Kaolin das eine Mal mit 50 cm.³ 0,6-procentiger K₂SiO₃ Lösung 384 Stunden bei 192—195° behandelt, ergaben im ersten Falle 0,0494 mm. lange und 0,0038 mm. breite, zum Theil zu Garben vereinigte Krystallnadeln⁴⁾ Nr. 84, deren Zusammensetzung sehr nahe den von Lemberg⁵⁾ erhaltenen Kaliphilipsiten steht; im zweiten Falle entstand, neben beträchtlichen Mengen unverändert gebliebenen Kaolin's, das amorphe Produkt Nr. 85.

Nr. 85a entspricht der Formel: K₂O, Al₂O₃, 4 SiO₂ + 2 H₂O.

1) Z. d. d. G. G. 1867. 582.

2) Der Einfluss der Concentration der einwirkenden Lösungen bei der Bildung verschiedener Sodalithe aus Kaolin wurde in dem Abschnitte I besprochen.

3) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1885. 981; 1887. 569.

4) In Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure löslich.

5) Z. d. d. G. G. 1885. 987. Nr. 37b und Nr. 38a.

	Nr. 84	Nr. 85	Nr. 85a
H ₂ O	11,75	8,11	7,63
SiO ₂	44,90	50,75	50,85
Al ₂ O ₃	22,55	21,41	21,61
K ₂ O	20,80	19,73	19,91
	100	100	100

Nr. 85 stimmt gut mit den von Lemberg¹⁾ aus Andesin und aus Skapolith erhaltenen Kali-Silikaten Nr. 14 und Nr. 20c überein.

Ähnlich wie letztere, geht Nr. 85, mit 500 cm.³ 1,2-procentiger Chlornatriumlösung 74 Stunden bei 211 bis 213° erhitzt und dann noch einmal mit 5 grm. Chlornatrium, 1 grm. Natriumcarbonat und 500 cm.³ Wasser 97 Stunden bei 197—199° behandelt, in das Silicat Nr. 86²⁾ über. Dasselbe war zum Theil in 0,01 mm. grossen Würfeln, zum Theil in kugligen Krystallaggregaten ausgebildet.

Nr. 87 giebt die Zusammensetzung der durch Schlämmen isolirten Würfel.

Nr. 87a entspricht der Formel: Na₂O, Al₂O₃, 4 SiO₂ + 4 H₂O.

	Nr. 86	Nr. 87	Nr. 87a
H ₂ O	15,78	14,35	15,13
SiO ₂	47,07	48,30	50,42
Al ₂ O ₃	22,33	22,52	21,43
K ₂ O	3,66	3,40	
Na ₂ O	11,16	11,43	13,02
	100	100	100

5 grm. Kaolin, 5 grm. Kaliumhydroxyd und 2,64 grm. K₂SiO₃ das eine Mal mit 50, das andere mit 500 cm.³ Wasser 97 Stunden bei 190—210° behandelt, ergaben im ersten Falle 0,0228 mm. lange und 0,0035 mm. breite

1) Z. d. d. G. G. 1887. 568 und 573.

2) Die mit diesem sehr ähnliche Silicate Nr. 14a und Nr. 20d erzielte Lemberg (l. c.) durch Einwirkung gesättigter Chlornatriumlösung auf Kaliandesin bei 100°.

Krystallnadeln und Sphaerolithkugeln Nr. 88, im zweiten zu Garben vereinigte 0,0475 mm. lange und 0,00095 mm. breite Nadeln Nr. 89 ¹⁾.

Nr. 88a entspricht der Formel: $2 K_2O, 2 Al_2O_3, 5 SiO_2 + 3 H_2O$.

Nr. 89 steht nahe dem von Lemberg ²⁾ aus 1 Mol. $Al_2O_3 + 5$ Mol. K_2SiO_3 in 10-procentiger Lösung erhaltenen Silicate Nr. 11, dann auch den aus Skapolith und aus Scolocit, durch Behandlung mit 18-procentiger Kohlensäurer Kalilösung erhaltenen Silicaten Nr. 19a und Nr. 24.

	Nr. 88	Nr. 88a	Nr. 89
H ₂ O	8,24	7,24	11,47
SiO ₂	40,47	40,21	44,18
Al ₂ O ₃	26,69	27,35	23,08
K ₂ O	24,60	25,20	21,27
	100	100	100

3. Einwirkung verschieden concentrirter kiesel-sauren Alkalien auf Kalinephelin.

Kalinephelin mit einer sehr concentrirten Lösung, deren Zusammensetzung durch die Formel $K_2SiO_3, 8 H_2O$ ausgedrückt werden kann, behandelt, unterliegt kaum einer Veränderung ³⁾,

6,4 grm. Kalinephelin Nr. 81 mit 340 cm.³ einprocentiger K_2SiO_3 Lösung 168 Stunden bei 192–195° behandelt ⁴⁾, ergeben bis 0,0152 mm. lange und 0,0038 mm. breite, gerade auslöschende Nadeln Nr. 90; in Salzsäure waren dieselben unter Abscheidung pulverförmiger Kiesel-

1) In beiden Fällen blieb ein Theil Kaolin unzersetzt zurück.

2) Z. d. d. G. G. 1883. 594; 1887. 571.

3) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1885. 966. Nr. 7b.

4) Die Umsetzung ist nur dann vollständig, wenn der Kalinephelin auf mehren Platinetagen in dünner Schicht ausgebreitet wird.

säure löslich; entwässert, nahmen das verlorene Wasser unter starker Erwärmung wieder auf.

	Nr. 90	Nr. 91
H ₂ O	11,25	15,03
SiO ₂	46,88	49,17
Al ₂ O ₃	22,00	22,20
K ₂ O	19,87	3,38
Na ₂ O		10,22
	100	100

Die Zusammensetzung Nr. 90 entspricht dem von Lemberg ¹⁾ erhaltenen Kali-Laumontite. Analog dem letzteren wandelt sich Nr. 90 nach 14-tägiger Behandlung auf dem Dampfbade mit gesättigter Chlornatriumlösung in das Silicat Nr. 91. Die ursprüngliche Krystallform bleibt dabei unverändert erhalten.

3 grm. Kalinephelin Nr. 81 und 2 grm. $K_2O, 2 SiO_2$ einmal mit 50, das andere Mal mit 340 cm.³ Wasser 171 Stunden bei 187–192° behandelt, ergaben im ersten Falle 0,126 mm. lange und 0,024 mm. breite Krystallnadeln Nr. 92, denen etwas unzersetzt gebliebener Kalinephelin beigemengt war; in der verdünnteren Lösung blieb der Kalinephelin zum grössten Theil unverändert. Die Analyse Nr. 93 bezieht sich auf ein Gemenge des letzteren mit einem neugebildeten, amorphen, sauren Kalisilicate, dessen Natur, bei der Unmöglichkeit denselben zu isoliren, nicht näher ermittelt werden konnte ²⁾.

	Nr. 92	Nr. 93
H ₂ O	5,08	1,45
SiO ₂	55,66	40,41
Al ₂ O ₃	20,35	30,40
K ₂ O	18,91	27,74
	100	100

1) Z. d. d. G. G. 1885. 986. Nr. 35b.

2) Nächstens müsste man $K_2O, 2 SiO_2$ auf den Natronnephelin einwirken lassen, vielleicht kommt dann die Bildung des dem natürlichen correspondirenden Kalinatronnephelins zu Stande.

4. Umwandlung von Leucit in Analcim in verdünnter Lösung ¹⁾.

5 grm. (aus einer vesuvischen Leucitlava ²⁾ durch Kaliumquecksilberjodid isolirten) Leucits Nr. 94 mit 3,75 grm. Chlornatrium, 1,25 grm. Natriumcarbonat und 500 cm.³ Wasser 170 Stunden bei 193—201° behandelt, ergaben das amorphe Produkt Nr. 95.

Nr. 95a entspricht der Formel Na_2O , Al_2O_3 , $4\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Nr. 94	Nr. 95	Nr. 95a
H ₂ O	0,96	8,55	8,18
SiO ₂	54,45	53,96	54,55
Al ₂ O ₃	23,40	23,40	23,18
CaO	0,10		
K ₂ O	20,80	0,23	
Na ₂ O	0,25	13,86	14,09
R ³⁾	0,75		
	100,71	100	100

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass, wenn eine Leucitlava sich in's Meerwasser ergießt, die Analcimisirung der Leucite garnicht so langer Perioden bedarf, besonders da das ausgeschiedene Kali gleich fortgeführt, und so eine etwaige Rückbildung von Leucit verhindert wird. Es wäre sehr wichtig, solche in's Meer versenkte Leucitlaven von bekanntem Ausbruchdatum einer chemischen Prüfung zu unterziehen. Man könnte sich so ein Urtheil über die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes bei natürlichen Mineralumwandlungen verschaffen ⁴⁾.

1) Vergl. die in conc. Lösung aufgeführten Versuche von L e m b e r g. Z. d. d. G. G. 1876. 537 ff.

2) Ich verdanke dieselbe der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. L e m b e r g.

3) R = Rückstand in HCl unlöslich.

4) Vorausgesetzt, dass die umgewandelten Minerale durch Wellenschlag nicht fortgeschlemmt werden.

5. Rückbildung von Leucit aus Analcim in verdünnter Lösung ¹⁾.

Nr. 96. Analcim von der Seisser Alp in Tirol.

3,4 grm. desselben mit 0,85 grm. Kaliumcarbonat, 2,55 grm. Chlorkalium und 340 cm.³ Wasser 170 Stunden bei 193—201° behandelt, ergaben das amorphe Produkt Nr. 97. Dasselbe ist ein nahezu aus gleichen Theilen bestehendes Gemenge von Leucit und von unzersetzt gebliebenem Analcim.

	Nr. 96	Nr. 97
H ₂ O	9,30	5,19
SiO ₂	56,63 ³⁾	58,31
Al ₂ O ₃	20,50	20,88
K ₂ O		8,86
Na ₂ O	12,62	6,76
R ²⁾	0,95	
	100	100

6. Umwandlungen des Kalichabasits.

13 grm. Chabasit von Nalsö (Faröer) drei Tage ⁴⁾ auf dem Dampfbade mit 300 cm.³ 23-procentiger Chlorkaliumlösung behandelt und dann noch mit 140 cm.³ gesättigter Chlorkaliumlösung 48 Stunden bei 185—205° erhitzt, gehen in den Kalichabasit Nr. 98 über ⁵⁾.

1) Vergl. die von L e m b e r g in conc. Lösung ausgeführten Versuche. Z. d. d. G. G. 1876. 538 ff.

2) Rückstand in Salzsäure unlöslich.

3) Der etwas zu hoch ausgefallene SiO₂-Gehalt erklärt sich vielleicht durch geringe Beimengung von amorpher Kieselsäure. Es spaltet nämlich der Analcim, 5 Minuten lang mit 6-procentiger Na₂CO₃-Lösung auf dem Dampfbade behandelt, merkliche Mengen Kieselsäure ab, — eine Eigenschaft, die beispielsweise dem ungarischen Halbopal zukommt

4) Die einwirkende Lösung wurde täglich erneuert.

5) Die Chabasitkörner blieben sckig und doppelbrechend.

6,2 grm. des letzteren mit 300 cm.³ 24-procentiger Chlornatriumlösung 7 Tage ¹⁾ auf dem Dampfbade behandelt, gingen in den Natronchabasit Nr. 99 über ²⁾.

4 grm. Kalichabasit mit 2,55 grm. Chlornatrium, 0,85 grm. Natriumcarbonat und 340 cm.³ Wasser 138 Stunden bei 166—176° behandelt, ergaben 0,004 mm. grosse, doppelbrechende Würfel von Analcim Nr. 100.

In einer concentrirten Lösung bildet sich nach L e m b e r g (l. c. pag. 974) gleichfalls Analcim, nur nicht krystallinisch.

	Nr. 98	Nr. 99	Nr. 100
H ₂ O	16,70	20,10	8,97
SiO ₂	47,04	48,34	53,28
Al ₂ O ₃	18,95	19,76	23,63
K ₂ O	17,31		
Na ₂ O		11,80	14,12
	100	100	100

7. Einwirkung verdünnter Kalicarbonatlösung auf Sulfatsodalith.

Nach L e m b e r g ³⁾ geht der hydrochemisch dargestellte Sulfatsodalith mit 30-procentiger Kaliumcarbonatlösung behandelt in den Kalinephelin über.

3 grm. Sulfatsodalith Nr. 18 mit 500 cm.³ einprocentiger kohlensauren Kalilösung 138 Stunden bei 166—176° behandelt, ergaben das aus lauter Globuliten, Margariten, Longuliten und kleinen Kugeln bestehende Produkt Nr. 101, welches wahrscheinlich ein gemischter Kalinatronsulfatsodalith ist ⁴⁾.

1) Die Lösung wurde mehrmals erneuert.

2) Vergl. L e m b e r g. Z. d. d. G. G. 1885. 973. Nr. 16b.

3) Z. d. d. G. G. 1885. 967. Nr. 9a.

4) Einen solchen, nur SO₃-reicheren Sodalith erhielt L e m b e r g durch Einwirkung einer gesättigten KCl-Lösung auf den Natron-Sulfatsodalith. l. c. pag. 968.

Es wurde bei diesem Vorgange beinahe die Hälfte Natrium durch Kalium ersetzt und gleichzeitig nur ein Drittel Natriumsulfat ausgeschieden.

Der Wassergehalt blieb unverändert.

	Nr. 101
H ₂ O	5,30
SiO ₂	35,65
Al ₂ O ₃	30,35
K ₂ O	11,59
Na ₂ O	9,35
Na ₂ SO ₄	7,49
	99,73

8. Schlussbetrachtungen.

Allgemeine Regeln über den Einfluss der Concentration der einwirkenden Lösung auf die Zusammensetzung der sich bildenden Silicate lassen sich zur Zeit bei einer so geringen Zahl von Versuchen nicht aufstellen, jedenfalls scheint, nach Vorliegendem zu urtheilen, dieser Einfluss meist nicht gering zu sein: einmal wird in stark verdünnten Lösungen nur der Wassergehalt der entstehenden Produkte verändert, und zwar oft erhöht, das andere Mal nimmt der chemische Umsatz einen total verschiedenen Verlauf, als in concentrirten Lösungen. — In kieselsaures Alkali führenden Lösungen nimmt die Acidität des entstehenden Produktes mit der Verdünnung zu.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt im Allgemeinen mit der Verdünnung ab.

Verdünte Lösungen begünstigen die Krystallisation der entstehenden Produkte.

Ohne Einfluss ist die Verdünnung gewesen bei der Umwandlung von Leucit in Analcim, so wie bei der Rückbildung des ersteren aus dem letzteren.

IV. Umwandlungen des Korunds.

Die zahlreichen, besonders von Genth¹⁾ beobachteten, Pseudomorphosen von Korund sprechen für eine verhältnissmässig leichte Umwandelbarkeit desselben. Es war deshalb geboten, die aus der Beobachtung der Natur gezogenen Schlüsse durch Versuche zu bestätigen.

Zur Verwendung gelangte der vorher mit Flusssäure und Salzsäure behandelte Korund²⁾ aus den Barsowitblöcken³⁾ von Ural Nr. 102.

	Nr. 102
Glühverlust	0,30
Al ₂ O ₃	99,63
Def.	0,03
	100

Derselbe, ein Monat auf dem Dampfbade mit destillirtem Wasser in einem Silbergefäss behandelt, nahm 1,19 pCt. Wasser auf, wovon 0,19 pCt. erst in der Weissglühhitze ausgetrieben werden konnten.

Um die Hydratation zu beschleunigen, wurde Nr. 102 240 Stunden mit destillirtem Wasser im Platindigestor bei 225—235° behandelt, wobei 4,53 pCt. Wasser aufgenom-

1) Journ. f. pr. Chem. 1874. 9. 49.

2) Die Behandlung mit Flusssäure wurde mit dem im Achatmörser fein gepulverten Korunde noch einmal wiederholt, um die vom Mörser stammende Kieselsäure zu entfernen.

3) Eine Anzahl Proben derselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. C. Schmidt und des Herrn Dr. Lösch, Conservator der Min. Sammlung der K. Akad. d. Wiss. zu St. Petersburg.

men wurden. Der Korund war stark zusammengebacken, blieb aber in Salzsäure unlöslich. Von neugebildeten Krystallen war nichts zu sehen. Einer weiteren Einwirkung von Wasser während 336 Stunden bei derselben Temperatur, wie früher, ausgesetzt, änderte sich derselbe wenig und backte nicht mehr zusammen. Der Wassergehalt betrug nunmehr 5,14 pCt., also genau ein Drittel des im Diaspor enthaltenen Wassers. — Der Versuch beweist, dass der gegenüber Mineralsäuren so widerstandsfähige Korund schon durch reines Wasser angegriffen wird, und zeigt die Möglichkeit der bis jetzt schwer erklärlichen¹⁾ Diasporbildung auf diesem Wege.²⁾

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei einer niedrigeren Temperatur sich mehr Wasser mit dem Korund vereinigen liesse. Die Thatsache, dass bei 230° nur ein Drittel des im Diaspor enthaltenen Wassers zum Korunde sich addirt, legt die Vermuthung nahe, dass diese Wassermenge eine besondere Rolle im Diaspor spielt, und wäre dann das Moleculargewicht des letzteren im Mindesten zu verdreifachen.

Alkalische Lösung begünstigt nicht die Hydratation des Korundes: 336 Stunden mit 20 cm.³ einprocentigen kohlensauren Natrons bei 225—235° behandelt, nahm derselbe nur 3,96 pCt. Wasser auf, backte hierbei stark zusammen und färbte sich fleischfarbig.

Eine halbe Stunde der Rothglühhitze oder der Weissglühhitze ausgesetzt, verliert der Korund die Fähigkeit sich mit Wasser zu hydratisiren.

1) Roth. Allgemeine und chem. Geologie. Bd. I, 557.

2) Ueber andere Möglichkeiten der Diasporbildung vgl. Bischoff. I. Aufl. Bd. II. 2164; Lemberg. Z. d. d. G. G. 1888. 653; Brägger. Zeitsch. f. Kryst. 16. 53; Seemann und Pisani 1863. Ann. Chim. Phys. 67. 350.

Synthetisch wurde der Diaspor erhalten von Sénarmont (C. R. 1850, pag. 762, T. XXXI) durch Erhitzen von wässriger Aluminiumchloridlösung auf 260°; dann von Becquerel (C. R. 1868, T. LXVII, 1081) durch Einwirkung von Chromchlorid auf durch Pergamentpapier getrenntes Kaliumaluminat; und neuerlich von Weinschenk (Zeitschr. für Kryst. 17. 503, 1890) durch Erhitzung von Aluminiumsulfat mit Harnstoff auf 160—180° im zugeschmolzenen Rohr, das Produkt löste sich aber bei längerer Digestion in Schwefelsäure, während der natürliche Diaspor diosos erst nach dem Glühen thut.

Nr. 103. Zwei grm. eine Stunde lang rothgeglühten Korunds mit 4,2 grm. K_2O , $2SiO_2$ und 50 cm.³ Wasser 171 Stunden bei 185--192° behandelt. Das stark zusammengebackene Produkt wurde mit Flusssäure aufgeschlossen, da es von Salzsäure sehr wenig angegriffen wird. Das Verhältniss von Thonerde zum Kali ist grösser als 1:1, der Ueberschuss an Thonerde rührt vom zum Theil in Lösung gegangenen Korunde her, was um so wahrscheinlicher ist, als in salzsaurer Lösung dieses Verhältniss nahe 1:1 ist. ¹⁾

Nr. 103 a. Die Zusammensetzung des erhaltenen Silicates nach Abzug des mitgelösten Korundes.

Nr. 103 b. Die Zusammensetzung des Orthoklases.

	Nr. 103	Nr. 103a	Nr. 103b
H ₂ O	0,75		
SiO ₂	29,82	61,61	64,72
Al ₂ O ₃	14,25	18,42	18,35
K ₂ O	7,83	16,97	16,93
Korund	47,35		
	100	100	100

Bei der überaus grossen Aehnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung von Nr. 103 a und von Orthoklas, und in Angesicht der fast absoluten Unlöslichkeit des ersteren in Salzsäure, scheint mir in Nr. 103 a, trotz des Mangels einer Krystallform, ein wirklicher Orthoklas vorzuliegen. ²⁾ Die Vermuthung Genth's, dass die mit dem Korund vorgesellschafteten Feldspäthe dem letzteren seinen

¹⁾ Nach einer längeren und wiederholten Behandlung auf dem Dampfbad mit Salzsäure gingen 0,63 pCt. K₂O und 0,75 pCt. Al₂O₃ in Lösung.

²⁾ Die von Friedel und Sarasin hydrochemisch bei dunkler Rothgluth (C. R. 1881. T. XCII, 1374), von Kroustschoff bei 300° resp. 550° (C. R. 1877. T. 104, 602 und N. J. f. M. 1891, Bd. II, pag. 90) und neulichst von C. und G. Friedel bei 500° (C. R. 1890. T. 110. 1170) erhaltenen Orthoklasähnlichen Kryställchen sind einer chemischen Analyse nicht unterworfen, so dass die Identität derselben mit Orthoklas bisweilen unbestritten bleibt.

Pyrochemisch ist der Orthoklas von Hautoufeuille erhalten. C. R. 1877. 952 und C. R. T. 90. 830.

Ursprung zu verdanken haben, gewinnt dadurch nicht wenig an Wahrscheinlichkeit. Nächstens sollen Versuche mit nicht geblühtem Korunde ausgeführt werden, und vielleicht setzt sich letzterer noch rascher mit Kalisilicaten um, als der geblühte. Der in dem Gemenge Nr. 103 0,75 pCt. betragende Wassergehalt gehört wahrscheinlich dem Korunde. Die in vorliegendem Versuche angewandte Menge kiesel-sauren Kalis war gerade ausreichend, um mit dem Korunde den Kalinephelin zu bilden; indessen ist die in anderen Fällen wiederholt beobachtete Neigung zur Bildung saurer Silicate, bei der Anwendung von mässig concentrirten Lösungen, auch hier zum Vorschein gekommen.

Werden 2 grm. ungeglühten Korunds mit 3,58 grm. Na₂O, 2 SiO₂ und 50 cm.³ Wasser 96 Stunden bei 210 bis 230° behandelt ¹⁾, so bildet sich unter starkem Zusammenbacken das aus unregelmässigen Körnern bestehende in Salzsäure lösliche Produkt Nr. 104. Zieht man von letzterem Gemenge den Korund ab, so bleibt ein Analcin ähnliches Silicat Nr. 104a zurück (oder auch ein Gemenge).

	Nr. 104	Nr. 104 a
H ₂ O	2,57	9,05
SiO ₂	16,11	56,75
Al ₂ O ₃	6,04	21,27
K ₂ O		
Na ₂ O	3,07	12,93
Korund	71,61 ²⁾	
	100	100

Das Plus an Wasser in Nr. 112 gehört wahrscheinlich dem Korund, der sich ja leicht in wässriger Lösung hydratisiren kann.

¹⁾ Die Temperatur stieg kurze Zeit durch einen Unfall auf 265° und fiel bald darauf auf 195°. Beim Abkühlen liess der Bleiverschluss nach und das eingeschlossene Wasser verdampfte.

²⁾ Circa 13 pCt. desselben lösten sich in Flusssäure und Schwefelsäure auf.

Eine Natronsilicatlösung wirkt somit anders auf den Korund ein, als die entsprechende Kalisilicatlösung. Der Analogie nach mit letzterer konnte man eher einen Albit erwarten. Andererseits mag auch der ungeglühte Korund ein anderes Verhalten aufweisen, als der geglühte; diese Frage kann erst durch künftige Versuche entschieden werden.

V. Umwandlungen des Diaspors.

Der zu nachstehenden Versuchen benutzte, blättrige, hellbraun gefärbte Diaspor stammt von Kossobrod bei Ekaterinenburg in Ural her. Zur Reinigung von fremden Beimengungen wurde derselbe fein gepulvert, mit Flusssäure auf dem Dampfbade digerirt, mit cementrirter Schwefelsäure versetzt, mit verdünnter Salzsäure vier Mal ausgekocht (bis die abgossene Flüssigkeit farblos erschien), auf dem Saugfilter mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Der so behandelte Diaspor Nr. 105 war schön weiss, seidenglänzend und enthielt weder Eisen, Kalk, Magnesia, noch Phosphorsäure.

Nr. 105 a entspricht der Formel: $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$.

	Nr. 105	Nr. 15 a
H_2O	15,00	15,0
Al_2O_3	85,16	85,0
	<hr/> 100,16	<hr/> 100

Wird der Diaspor Nr. 105 mit destillirtem Wasser 104 Stunden bei 192—210° erhitzt, so findet weder Abgabe noch Aufnahme von Wasser statt, der Diaspor bleibt unverändert.

2,3 grm. Diaspor mit 4,2 grm. K_2O , 2 SiO_2 und 50 cm^3 Wasser 96 Stunden bei 210—230° behandelt 1),

1) Durch einen Unfall schwankte die Temperatur kurze Zeit zwischen 196 bis 205°. Beim Abkühlen verdampfte ein Theil des Wassers aus dem Dagestor,

wurden nur zum Theil umgesetzt, während 51,02 pCt. Diaspor noch unverändert zurückgeblieben sind. Der ungewandelte Theil war sehr stark zusammengebacken und enthielt sehr schön ausgebildete in Salzsäure lösliche Krystalle eingeschlossen. Letztere unter gekreuzten Nicols betrachtet, löschten das Licht in der Zone P/M schief aus und zeigten eine Combination ∞P , $\infty P \infty$, $o P$, in $P \infty$. Zu fest eingebettet, um mechanisch isolirt zu werden, mussten dieselben zur Analyse leider mit der übrigen amorphen Masse im Mörser zerstampft und zerrieben werden.

Nr. 106 ergibt die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Antheils, der 29,51 pCt. des Gemenges ausmachte.

Nr. 106a entspricht der Formel $K_2O, Al_2O_3, 6 SiO_2 + 3 H_2O$.

Nr. 107 ergibt die Zusammensetzung des in Flusssäure löslichen Antheils der 19,47 pCt. des Gemenges ausmachte.

Nr. 107a entspricht der Formel: $K_2O, Al_2O_3, 3SiO_2$.

	Nr. 106	Nr. 106a	Nr. 107	Nr. 107a
H ₂ O	9,15	8,85		
SiO ₂	57,78	59,02	49,21	47,87
Al ₂ O ₃	17,28	16,72	26,32	27,13
K ₂ O	15,79	15,41	24,47	25,90
	100	100	100	100

Nachdem Nr. 106 durch Salzsäure getrennt war, wurde der Wassergehalt im zurückgebliebenen Rest bestimmt und zu 8,20 pCt. gefunden; da dem vorhandenen Diaspor nur 7,65 pCt. Wasser entsprechen, so bleiben 0,55 pCt. Wasser für Nr. 107 nach.

Jedenfalls ersicht man schon jetzt, dass der Korund und der Diaspor, sonst gleicher Behandlung unterworfen, total verschiedene Umsetzungsprodukte ergeben, die gleichfalls mit den von Lemberg¹⁾ aus Thonerdehydrat und K₂O, 2 SiO₂ erhaltenen stark differiren.

1) Z. d. d. G. G. 1876. 579; 1885. 992.

2,3 grm. Diaspor mit 15,66 grm. Na₂O, SiO₂, 8 H₂O, 2,85 grm. amorpher Kieselsäure und 150 cm.³ Wasser 144 Stunden bei 213—219° erhitzt, ergaben das aus lauter doppelbrechenden, in Salzsäure löslichen runden Körnern bestehende¹⁾ Produkt Nr. 108.

	Nr. 108	Nr. 108a
H ₂ O	8,26	8,39
SiO ₂	62,82	62,91
Al ₂ O ₃	17,92	17,83
Na ₂ O	11,00	10,84
	100	100

40,27 pCt. Diaspor blieben unverändert zurück.

Nr. 108a entspricht der Formel: $3(Na_2O, Al_2O_3, 6 SiO_2) + 8 H_2O$.

Nr. 108 kann als kieselsäurereichster Analeim²⁾ aufgefasst werden.

Im Vorliegenden sollte nur die leichte Umwandelbarkeit von Korund und Diaspor gezeigt werden. Die erhaltenen Produkte bedürfen einer weiteren Controle und Sichtung. Nächstens sollen die so viel versprechenden Versuche weiter fortgeführt werden.

1) Vereinzelt konnten sechseckige Urarisse nachgewiesen werden.

2) Lemberg. Z. d. d. G. G. 1885. 990.

	Nr. 109	Nr. 110	Nr. 110a
H ₂ O	20,85 ¹⁾	20,36 ²⁾	20,11
Na	13,02	12,99	12,85
Fe	20,79	30,61	31,28
S als H ₂ S	24,16	25,11	26,82
S als solcher	12,18	10,78	8,94
	36,34	35,89	35,76
	100	99,85	100

Nr. 110 a entspricht der Formel: Na₂S, Fe₂S₃ + 4 H₂O.

Zur Wasserbestimmung wurde Nr. 110 mit chromsaurem Blei vermengt und erhitzt, das übergehende Wasser im Chlorecalciumrohr aufgefangen. Der Schwefelgehalt wurde auf dreierlei Weise bestimmt: eine Portion wurde mit salpetersaurem Kali und Kaliumhydroxyd geschmolzen und so der Gesamtschwefel zu 35,61 pCt. gefunden; eine andere Portion wurde mit Salzsäure zersetzt, der abgeschiedene Schwefel mit salpetersaurem Kali und Kaliumhydroxyd in Kaliumsulfat übergeführt, der als Schwefelwasserstoff entweichende wurde in vorgelegter ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgefangen. Um Oxydationen zu vermeiden, wurde die Luft vor dem Versuche aus dem Destillationsapparate durch Kohlensäure ausgetrieben. Auch während des Versuches ging ein Kohlensäurestrom hindurch, um den Uebergang von Schwefelwasserstoff zu erleichtern.

In der Natur ist die Möglichkeit einer Natriumsulfidbildung nicht selten gegeben, besonders in den Nosean und Hauyn führenden Gesteinen. Nosean und Hauyn geben an das Sickerwasser das Natriumsulfat ab, trifft letzteres mit reduzierenden Stoffen zusammen, so entsteht Schwefelnatrium, das sich mit Eisenoxyd zu Na₂S, Fe₂S₃ + 4 H₂O umsetzen kann. Die schwarzbraunen inneren Säume der Noseankristalle, welche sich bei starker Vergrößerung in

VI. Einiges über Sulfoferrite.

Bei der künstlichen Darstellung des Sulfidsodalithes Nr. 34 bildeten sich in geringer Menge, als Nebenprodukt, schwarzbraune Kryställchen, in denen das Natriumeisensulfid vermuthet wurde. Im Nachstehenden ist die Darstellung desselben unter sonst ähnlichen Umständen in grösserem Maasstabe versucht.

Es wurden 6 grm. Natriumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff übersättigt und mit 2,77 grm. Eisenoxydhydrat und 40 cm.³ Wasser 76 Stunden lang bei 195—200° erhitzt. Das Produkt Nr. 109¹⁾ bestand aus luftbeständigen, winzigen, violettbraunen, schwach metallglänzenden, im durchfallenden Lichte mit schmutzig-grüner Farbe durchsichtigen, doppelbrechenden Krystallnadeln, daneben auch trichitartig gebogenen Margariten. In verdünnter Salzsäure lösten sich dieselben schon in der Kälte, unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung, leicht auf; zusammengepresst zeigten sie einen gut ausgesprochenen Metallglanz. Grössere, und zwar 0,019 mm. lange und 0,00076 mm. breite Krystallnadeln Nr. 110 werden erhalten, wenn man 10 grm. mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumhydroxyd mit 3,17 grm. Eisenoxydhydrat und 45 cm.³ Wasser 79 Stunden bei 190—200° erhitzt.

1) R. Schneider (Pogg. Ann. 138, 299) erhielt Natriumeisensulfid durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Soda, Eisenpulver und Schwefel und nachheriges Behandeln der Schmelze mit destillirtem Wasser.

1) Aus der Differenz.

2) Ausserdem wurden im Exsiccator 0,49 pCt. H₂O an Schwefelsäure abgegeben.

Krystallnadeln und Punkte auflösen lassen ¹⁾, sind vielleicht nichts anderes, als Natriumeisensulfid. Nach Vogelsang zeigen diese Nadeln bei günstiger, auffallender Beleuchtung immer einen „goldig funkelnnden Metallreflex“ — eine für Sulfoferritsalze charakteristische Eigenschaft. Unverkennbar ist zuweilen eine Umwandlung derselben in rötlich-braunes amorphes Eisenoxydhydrat. Für die gleichzeitige Möglichkeit einer Schwefelnatriumabspaltung aus dem den Noseanen beigemengten Sulfidsodalith scheint die von Vogelsang (pag. 31 l. c.) gemachte Beobachtung, dass einer Bläuung beim Erhitzen im Gebläsefeuer meist diejenigen Noseane unterliegen, an denen eine schwärzliche Färbung nicht auftritt, sehr zu sprechen, da ja bei schwärzlich gefärbten Noseanen das die Blaufärbung bedingende Schwefelnatrium schon durch das Eisen in Anspruch genommen ist. Durch schwache Säuren lässt sich das schwarze Pigment in der Kälte nicht extrahiren, doch sind die betreffenden Beobachtungen unsicher (l. c. pag. 34, 35) ²⁾. Im Endresultate hält Vogelsang (pag. 35) diese schwarzbraune Substanz nicht für Schwefel-, sondern für eine Sauerstoffverbindung des Eisens von der Zusammensetzung des Magnet Eisens ³⁾, welches, während und nach der Abscheidung des Noseans, durch Umsetzung der flüchtigen Chlorverbindungen entstanden sein soll. Durch secundäre Affection der letzteren wird auch der Chlorgehalt der Noseane gedeutet. Ohne mich auf eine Kritik dieser Ansichten Vogelsang's einzulassen, überlasse ich die endgültige Entscheidung der so interessanten Frage einem künftigen mikrochemischen Experimente.

1) Vogelsang. Ueber die natürlichen Ultramarinverbindungen. Bonn. 1874. 20.

2) Uebrigens dürfte eine grössere Widerstandsfähigkeit des natürlichen Eisensulfids nicht auffallen.

3) Auch Hubbard (Tsch. Min. Mitth. 1887. VIII. 366) hält dieselbe für Magnetit. Micrisch (Tsch. M. M. 1887. VIII. 171) vermuthet in derselben Schwefelmetalle, vielleicht Eisenkies.

Versuche, ein der Natriumverbindung entsprechendes Kaliumeisensulfid auf nassem Wege zu erhalten, führten nicht zum Ziele; das erlangte violettbraune, metallglänzende Produkt Nr. 111 war auch nicht mehr krystallinisch. Zur Darstellung desselben wurden 4 grm. Kaliumhydroxyd mit 3,17 grm. Eisenoxydhydrat und 40 cm.³ Wasser 76 Stunden lang bei 195—200° erhitzt. Im Exsiccator verlor Nr. 111 2,09 pCt. Wasser.

	Nr. 111	Nr. 111a
H ₂ O	27,47 ¹⁾	27,09
K	15,53	16,00
Fe	30,84	30,64
S	26,16	$\left\{ \begin{array}{l} 5,48 \text{ als } \text{H}_2\text{S} \\ 20,68 \text{ als } \text{S} \end{array} \right.$
	100	100

Nr. 111a entspricht der Formel: $3 \text{K}_2\text{S}, \text{Fe}_8\text{S}_9 + 22 \text{H}_2\text{O}$.

Werden 4 grm. Eisenoxydhydrat, 10 grm. MgSO₄, 7 H₂O, 3 grm. mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumhydroxyd und 30 cm.³ Wasser 79 Stunden bei 190 bis 200° erhitzt, so bildet sich ein schwarzes amorphes, nach dem Zusammenpressen Metallglanz aufweisendes Produkt Nr. 112, welches sich in kalter verdünnter, sowie concentrirter Salzsäure langsam, in heisser dagegen rasch unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung löst; im Exsiccator giebt dasselbe 0,75 pCt. Wasser an Schwefelsäure ab. Von beigemengtem basischem Magnesiumsulfat wurde Nr. 112 durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser ²⁾ getrennt.

Nr. 112a entspricht der Formel: $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Fe}_2\text{S}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

1) Aus dem Verlust bestimmt.

2) Sonst ist Salmiaklösung zur Trennung noch geeignet r.

	Nr. 112	Nr. 112a
H ₂ O	16,39	17,89
Mg	8,36	7,95
Fe	38,00	37,08
S	31,08	31,79
O	5,57	5,29
	99,40	100

Das Produkt Nr. 112 hat vielleicht auch ein geologisches Interesse. 1872 beschrieb L e m b e r g ¹⁾ Predazzite die durch ein schwarzes Pigment dunkel gefärbt waren. L e m b e r g wies nach, dass diese Färbung nicht durch organische Substanz, sondern durch fein vertheiltes Schwefeleisen hervorgerufen wird, und zwar ist das Eisensulfid nicht Pyrit, sondern, entweder Magnetkies, oder einfach Schwefeleisen, da es durch sehr verdünnte, kalte Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt wird. Durch den Verwitterungsprocess, so wie beim Erhitzen über der Lampe gehen die schwarzen Körnchen in braunes Eisenoxyd über; ausserdem bewies L e m b e r g, dass dieselben nicht im Calcit, sondern im Brucit concentrirt sind. Es ist nun möglich, dass dieses Schwefeleisen nicht mechanisch, sondern chemisch mit einem Theil Magnesiumhydroxyd verbunden, als ein Magnesiumoxysulfid dem letzteren beigemengt ist. Dank der Zuvorkommenheit des Herrn Professor Dr. L e m b e r g bin ich im Stande gewesen dieses schwarze Pigment in einer stark mit Silicaten (Olivin) vermengten Brucitprobe zu untersuchen. Bei der Behandlung derselben mit kalter, verdünnter (1:20) Salzsäure ging unter geringen Schwefelwasserstoffentwicklung etwas Eisen in Lösung, doch blieb die schwarze Färbung erhalten. Dieselbe Probe, mit heissem Wasser so lange gewaschen, als noch eine saure Reaction zu erkennen war, und dann 3 Stunden auf dem Dampfbade mit Silbersulfatlösung gekocht, gab kein Eisen an letztere ab, wohl aber Magne-

sium, das ebenso gut dem Magnesiumhydroxyd, als dem Olivin entstammen konnte. Das künstliche Produkt Nr. 112 mit Silbersulfatlösung gekocht, liess schon nach Verlauf von paar Minuten Eisenoxydul und Magnesia in der Lösung erkennen, verhielt sich also verschieden, es wurde aber anderseits mit Salzsäure, vorher nicht ausgezogen, wie das natürliche Produkt. Diese Versuche sind deshalb nicht maassgebend. Eine Entscheidung dieser Frage wird erst möglich, wenn es gelingt das schwarze Pigment zu isoliren und einer chemischen Analyse zu unterwerfen. Am geeignetsten hierzu wären vielleicht die schwarz gefärbten silicatifreien Predazzite. Werden letztere mit Salmiaklösung gekocht, so geht zuerst Magnesiumhydroxyd, dann auch der kohlensaure Kalk in Lösung, während das Pigment unverändert zurückbleibt.

Es sollen hier noch einige Reactionen mitgetheilt werden, die vielleicht als Wegweiser für künftigen Nachweis der Sulfidoferrite in der Natur dienen können.

Das Natriumsulfidoferrit mit saurer reagirenden SbCl₃-Lösung behandelt färbt sich in der Kälte sofort orange; die Kaliumverbindung derselben Behandlung unterworfen, verändert sich sehr langsam und wird nur hellbrann, während die Magnesiumverbindung garnicht angegriffen wird. Mit Cadmiumchloridlösung gekocht, wird das Natriumsulfidoferrit gelb, die Krystallform bleibt erhalten, die Krystalle werden durchsichtig. Die Kalium-, sowie die Magnesiumverbindungen ändern sich unter diesen Bedingungen garnicht. Mit Hilfe der Cadmiumchloridreaction kann Natriumsulfidoferrit auch im Sulfidodalith nachgewiesen werden, indem letzterer dadurch unverändert bleibt. Kochende Manganchloridlösung wickelt auf das Kaliumeisensulfid nicht merklich ein.

1) Z. d. d. G. G. 1872. 243 und 279.

VII. Einiges über basische Sulfate.

Wie erwähnt, bildeten sich bei der Darstellung des Magnesiumoxysulfocerrits, neben letzterem, wenige Krystalle eines basischen Magnesiumsulfats. Basische Magnesiumsulfate sind bis jetzt in der Natur nicht beobachtet worden, doch ist die Existenz derselben nicht unwahrscheinlich.

Werden wechselnde Mengen Magnesiumsulfat mit Natronlauge behandelt, so bleibt das entstehende Produkt unverändert dasselbe.

33 grm. $MgSO_4$, 7 H_2O mit 9 grm. Natriumhydroxyd und 100 cm^3 Wasser 55 Stunden lang bei 195—205° behandelt, ergaben, neben amorphem Magnesiumhydroxyd ($\frac{2}{3}$ der ganzen Ausbeute), sehr schöne meist zu Garben vereinigte, stark doppelbrechende Krystallnadeln Nr. 113. Dieselben lösten sich kaum in kaltem und schwer in heissem Wasser, wohl aber in Salzsäure auf.

Nr. 114. Derselbe Versuch in concentrirter Lösung¹⁾ bei 192—218° und einer Einwirkungsdauer von 31 Stunden wiederholt. Es bildete sich hauptsächlich amorphes Magnesiumhydroxyd ($\frac{6}{7}$ der ganzen Ausbeute), daneben das basische Magnesiumsulfat (Nr. 114). Die Krystalle desselben waren auch kleiner im Verhältniss zu Nr. 113.

Nr. 115. Der Versuch Nr. 114 wiederholt, mit der Abänderung, dass auf 33 grm. $MgSO_4$, 7 H_2O nur 5,5 grm.

Natriumhydroxyd genommen wurden. Die Hauptmasse des Produktes bestand aus 0,133 mm. langen und 0,0016 mm. breiten Nadeln des basischen Magnesiumsulfats, nur wenig von amorphem Magnesiumhydroxyd und unbedeutende Mengen kleiner Octaeder von Kieserit (?) bildeten sich daneben.

	Nr. 113	Nr. 114	Nr. 115	Nr. 115a
MgO	52,74	53,53	53,40	53,64
SO_3	15,38	15,43	15,39	15,33
H_2O	31,40	31,02	31,04	31,03
	99,52	99,98	99,74	100

Nr. 115a entspricht der Formel: $6 Mg(OH)_2, MgSO + 3 H_2O$.¹⁾

Zur Parallele wurde noch folgender Versuch ausgeführt:

Es wurden 21 grm. $ZnSO_4$, 7 H_2O mit 3 grm. Natriumhydroxyd und 30 cm^3 Wasser 31 Stunden bei 192 bis 218° erhitzt. Das Produkt Nr. 116 war in Krystallnadeln ausgebildet, deren grösste Länge 0,114 mm. betrug, bei einer Breite von 0,038 mm.

	Nr. 116	Nr. 116a
ZnO	70,32	70,74
SO_3	18,12	17,46
H_2O	11,91	11,80
	100,35	100

Nr. 116a entspricht der Formel: $3 Zn(OH)_2, ZnSO_4$.²⁾

1) Ganz dasselbe Verhältniss von Magnesiumhydroxyd zum Magnesiumsalze weist das, oft für verunreinigtes faceriges Magnesiumhydroxyd (Brcuit) gehaltene, Magnesiumhexahydrocarbonat (Nonalith) auf: $6 Mg(OH)_2, MgCO_3$.

2) Ein dem Magnesiumtrihydrocarbonat (Hydromagnesit) entsprechendes Verhältniss.

Basische den natürlichen entsprechende Magnesiumcarbonate gelang es mir bisweilen, trotz mehrerer Versuche, nicht zu erhalten.

1) Auf dieselbe Menge $MgSO_4$ und $NaOH$ wurden 45 cm^3 Wasser genommen.

VIII. Umwandlungen einiger natürlicher Gläser durch destillirtes Wasser, so wie durch verdünnte Natriumcarbonatlösung bei ca. 200°

An einer grösseren Reihe von Versuchen zeigte *Lemberg* 1), dass natürliche Gläser 2), so wie zu Glas geschmolzene Minerale, bei der Einwirkung concentrirter Alkalicarbonatlösungen leicht der Umwandlung in wasserhaltige Silicate unterliegen. Tachylit und Palagonit wurden schon durch destillirtes Wasser hydratisirt.

Im Folgenden wurde das Verhalten folgender Gläser dem destillirten Wasser gegenüber bei ca. 200° untersucht: Nr. 117. Obsidian von Ararat 3).

Nr. 118. 6 grm. desselben mit 40 cm.³ Wasser 336 Stunden bei 210—230° im Platindigestor erhitzt. Es tritt dabei eine geringe Abspaltung von Kieselsäure und von Kali ein.

Nr. 118 weitere 240 Stunden bei 225—235° mit destillirtem Wasser behandelt, änderte sich nur wenig. Der Wassergehalt betrug nunmehr 3,27 pCt. und stieg nach einem wiederholten Erhitzen bei derselben Temperatur wäh-

rend 336 Stunden, also in Summa nach 912 Stunden, bis auf 4,03 pCt.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass der Obsidian, trotz des hohen Kieselsäuregehaltes und demnach einer grösseren Widerstandsfähigkeit, auch in der Natur durch reines Wasser hydratisirt werden könne. Besonders leicht muss die Hydratation beim Bimstein, der grössere Oberfläche dem Tagewasser bietet, erfolgen. Die meisten Bimsteine sind auch wasserhaltig. Je mehr sich das Sickerwasser mit dem vom Obsidiane resp. Bimsteine abgespaltenen Alkalisilicate sättigt, um so mehr wird die Umwandlung begünstigt.

	Nr. 117	Nr. 118
H ₂ O	0,68	3,25
SiO ₂	73,81	72,54
Al ₂ O ₃	} 15,18 1)	14,88
Fe ₂ O ₃		
CaO	1,09	1,00
MgO	0,26	0,22
K ₂ O	3,84	} 8,11 2)
Na ₂ O	4,49	
	99,35	100

Nr. 119. Hyalomelan von *Boberhausen* 3), pechschwarz. Im Dünnschliffe war derselbe lichtkaffeebraun durchsichtig und führte doppelbrechende, nach einem Ende sich verjüngende, oft zu zwei, auch zu drei, vier und fünf sternförmig gruppirte, Nadeln und kurze, nach zwei Seiten zackig ausgeschnittene Kryställchen. Beide Gebilde waren mit hellgefärbten Höfen umkreist und ringsherum mit schwarzen Fahnen versehen, deren einzelne Härchen bei starker Vergrösserung sich in spitz auslaufende Margarite auflösen liessen.

1) Z. d. d. G. G. 1877. 503 ff.; 1883. 568 ff.; 1885. 1003 ff. u. a. a. O.

2) Die betreffenden Versuche wurden bei 100° ausgeführt.

3) Vergl. die Umwandlung desselben mit K₂CO₃-Lösung *Lemberg* l. c. pag. 503.

1) Wovon nach *Lemberg* 1,54 pCt. Fe₂O₃ vorhanden sind (l. c. pag. 503).

2) Aus der Differenz.

3) Ich verdanke denselben der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. *Lemberg*.

120. 6 grm. desselben Hyalomelan's mit 20 cm.³ Wasser 336 Stunden lang bei 210—230° erhitzt. Das Produkt war stark zusammengebacken; das Wasser reagirte deutlich alkalisch; geringe Kieselsäureabspaltung war wohl zu constatiren; die scharfkantigen Körner waren wie abgerundet und lösten sich leicht in kochender Salzsäure, so wie Salpetersäure bis auf einen kleinen Rückstand auf.

Nr. 120 weiter 240 Stunden bei 225—235° mit destillirtem Wasser behandelt, blieb unverändert. Das Wasser reagirte sehr schwach alkalisch. Unter dem Mikroskop waren einige, 0,002—0,004 mm. grosse, Rhomboeder zu sehen, daneben wenige, farblose, doppelbrechende, 0,0005 mm. grosse Körner.

	Nr. 119	Nr. 120	Nr. 121
H ₂ O	1,15	7,54	7,87
SiO ₂	46,79	43,21	41,34
TiO ₂		3,09	
P ₂ O ₅	0,38	} 27,00	} 36,65
Al ₂ O ₃	19,35		
Fe ₂ O ₃	12,01		
MnO	Spur	Spur	
CaO	8,69	8,94	1,22
MgO	3,59	3,32	2,48
K ₂ O	3,07	2,81	2,73
Na ₂ O	6,95	4,99	7,71
	101,08	100	100

Nr. 121. 6 grm. des Hyalomelans Nr. 119 mit 25 cm.³ zweiprocentiger Natriumcarbonatlösung 336 Stunden bei 210—230° behandelt ¹⁾. Das Produkt war stark zusammengebacken, es enthielt viele doppelbrechende Calcitkörner, neben spärlichen, 0,008—0,015 mm. grossen, Kugeln und Polyedern, vielleicht von der Combination mO m, ∞ O ∞, von Analcim (?). — Der Wassergehalt wurde hier, so wie in allen in diesem Abschnitte angeführten Analysen

¹⁾ Vergl. die Umwandlung des Hyalomelans von Meinzereichen mit 15 procentiger Na₂CO₃-Lösung. Lemberg Z. d. d. G. U. 1883, 569 Nr. 5a.

direct bestimmt ¹⁾. — Da eine Trennung des ausgeschiedenen Calcium- und Magnesiumcarbonats vom Hyalomelan nicht ausführbar war, so wurde das Gemenge dieser Stoffe der Analyse unterworfen. Die Kohlensäure wurde im Geissler'schen Apparate zu 3,72 pCt. bestimmt, was 4,73 pCt. CaO entspricht. Nr. 121 bezieht sich auf die Zusammensetzung des umgewandelten Hyalomelans, nach Abzug von 8,45 pCt. CaCO₃. Nr. 121 löste sich in Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand ²⁾ auf.

Die Hydratation von Hyalomelan durch reines Wasser geht somit bei höherer Temperatur rascher von statten, als bei 100°. Die ausgeschiedenen Krystallite bleiben bei diesem Prozesse unverändert zurück. Da der hydratisirte Hyalomelan die Eigenschaft, sich in Salzsäure zu lösen, gewinnt, so eröffnet sich auf diese Weise die schon von Lemberg ³⁾ hervorgehobene Möglichkeit, die Natur der in Salzsäure ungelöst bleibenden Silicate (Augite, Feldspäthe) durch die Analyse zu ermitteln.

Bei der Einwirkung von Natriumcarbonat in wässriger Lösung spaltet sich vom Hyalomelan der meiste Kalk, etwas Kieselsäure, dann auch etwas Kalium und wahrscheinlich auch Magnesium ab, gleichzeitig tritt Natron und Wasser ein.

Wäre die leichte Umwandelbarkeit eine ausnahmslos allen Gläsern zukommende Eigenschaft, so sollte man dieselben nur unter den jüngeren Gesteinen erwarten. Dennoch wurden Gläser auch in älteren Formationen, so in den Diabasen Connecticut's, Rio de Janeiro's, Schweden's und Finnland's gefunden. Die Möglichkeit der Existenz widerstandsfähiger Gläser drängt sich von selbst auf, recht überzeugend sprechen ausserdem folgende Versuche.

Nr. 122. Ein schwarzer, schwach glänzender, meist in drei nahe zu einander senkrechten Richtungen spalt-

¹⁾ Der Glühverlust ergibt immer kleinere Werthe, wegen der Gegenwart von Eisenoxydul, welches beim Glühen sich höher oxydirt.

²⁾ Meist amorph, neben spärlichen doppelbrechenden Körnern.

³⁾ Z. d. d. G. U. 1877, 508. Ann. 2.

barer Wichtisit aus dem Kirchspiele Wichty in Finnland. Derselbe bildet einen 6 cm. breiten Gang im Granit. Die Spaltungsflächen waren mit einem dünnen rosenfarbigen Ueberzuge bekleidet. Eine Contactwirkung war zwischen dem Granit und dem Wichtisit nicht zu bemerken, nur sah die 0,5 mm. breite, unmittelbar dem Wichtisit anliegende Granitschicht feinkörnig, wie zerquetscht aus. Die im Granite so häufigen Mikrokline waren in der Contactschicht nicht mehr zu erkennen. Die Temperatur des durchbrechenden Gesteins musste jedenfalls nicht sehr hoch gewesen sein. Der Wichtisit war in seiner ganzen Breite gleichmässig ausgebildet und liess sich, trotz vieler Mühe, an keiner Stelle durchsichtig schleifen.

6 grm. desselben, mit 20 cm.³ Wasser 576 Stunden bei 210—235° erhitzt, blieben so gut wie unverändert. In Lösung sind nur Spuren Kalium und Kieselsäure gegangenen. Der Wassergehalt betrug 2,47 pCt. Die stattgefunden geringe Wasserabnahme erklärt sich vielleicht dadurch, dass der beigemengte Limonit bei dieser Temperatur sein Wasser abgibt.

5,2 grm. Wichtisit mit 25 cm.³ zweiprocentiger Natriumcarbonatlösung 336 Stunden bei 210—230° behandelt, blieben in Salzsäure unlöslich. Der Wassergehalt betrug 2,47 pCt. Nur spärlich haben sich weisse und farblose anisotrope Körner von 0,008—0,022 mm. Durchmesser gebildet; einige derselben zeigten polygonale Umrisse und erinnerten an Analeim von der Combination mOm, ∞O∞. Daneben sah man wenige zu Garben und Büscheln (0,03—0,05 mm. Durchmesser) vereinigte Nadeln.

Wichtisit, eine halbe Stunde im Kohlensäurestrom¹⁾ weissgeglüht, rasch abgekühlt²⁾ und dann mit destillirtem Wasser 240 Stunden bei 225—235° behandelt, nahm 5,53 pCt. Wasser auf.

1) Um die Oxydation von Eisenoxydul zu vermeiden.

2) Dass rasch gekühlte Gläser sich rascher hydratisiren, als langsam gekühlte, wurde schon von L e m b e r g gezeigt. Z. d. d. G. G. 1883. 572. Nr. 17 u. 17a.

	Nr. 122	Nr. 123
Il ₂ O	2,88	4,22
SiO ₂	50,24	50,92
TiO ₂	4,24	2,59
P ₂ O ₅	0,90	0,83
Al ₂ O ₃	} 27,05	27,04
Fe ₂ O ₃		
MnO	Spur	Spur
CaO	5,56	5,53
MgO	3,39	3,24
K ₂ O	2,22	1,48
Na ₂ O	3,51	4,35
	99,99	100,20

Nr. 123. Sordawalit von Sordawala in Finnland, schwarz, stark glasglänzend; derselbe war globulitisch entglast und mit lang gestreckten, bis 0,124 mm. langen und 0,02 mm. breiten, der Stromrichtung parallel laufenden Poren erfüllt — ein Beweis eines einst feurigflüssigen Zustandes. Diese Poren waren immer mit einem heller gefärbten Glase umrandet und meist mit einer weissen oder hellbraunen, unter gekreuzten Nicols schwarzes Kreuz zeigenden, Substanz ausgefüllt. Eine Differenzirung der letzteren war jedoch nicht wahrnehmbar. Die Sordawalitschicht Nr. 123 war 14 mm. stark und von einer Seite stellenweise mit dünnem Calciumcarbonatanfluge bedeckt, von der anderen grenzte dieselbe an eine 15 mm. breite, dunkelgrüngraue, matte, fleckige, sphaerolitisch entglaste Schicht, die von aussen mit Moos bewachsen war. Der Wassergehalt der letzteren betrug 6,89 pCt., im Uebrigen stimmte ihre Zusammensetzung mit Nr. 123 überein.

Der Sordawalit Nr. 123 mit destillirtem Wasser 240 Stunden bei 225—235° behandelt, änderte sich sehr wenig: sein Wassergehalt ist auf 5,24 pCt. gestiegen, das einwirkende Wasser nahm eine nur äusserst schwach alkalische Reaction an.

Also auch das schon zum Theil veränderte Diabas-

glas widersteht einer weiteren Hydratation sehr energisch.

Die Widerstandsfähigkeit der natürlichen Gläser den chemischen Eingriffen gegenüber scheint weniger mit dem Grade ihrer Acidität und mit der Abkühlungsgeschwindigkeit, als mit der Thatsache, ob dieselben unter Druck oder ohne Druck erstarrt sind, zusammen zu hängen. Die Gläser der Tiefen- und der intrusiven Gesteine sind widerstandsfähiger als diejenigen der Ergussgesteine, ganz ebenso, wie sich der in ersteren vorkommende Elaeolith und Orthoklas beständiger, als Nephelin und Sanidin der letzteren erwies.

Mineralogisches Institut der Kais. Universität Dorpat, den 28. November 1891.

Inhalt.

	Pag.
Einführung	7
Allgemeines über die Methoden bei der Untersuchung der Constitution der Silicate	7
Bedeutung der Methode der Substitution	8
Besprechung der Experimentaluntersuchungen von Clarke und Schneider	9
Beschreibung des Dr. gestoriums	10
I. Die Sodalithgruppe.	
Zweck der Untersuchung	12
Vorschlag einer chemischen Nomenclatur für Minerale	12
1. Natronnephelinhydrat	13
2. Chloridsodalith	17
3. Bromidsodalith	20
4. Jodidsodalith	21
5. Einwirkung alkalischer NaF-Lösung auf Kaolin	22
6. Chloratsodalith	23
7. Mesobromatsodalith	25
8. Dimesodatsodalith	27
9. Perchloratsodalith	27
10. Carbonatsodalith	28
11. Silicatsodalith	31
12. Sulfitsodalith	31
13. Selenitsodalith	32
14. Sulfatsodalith	33
15. Chromatsodalith	38
16. Selenatsodalith	39
17. Molybdatsodalith	40
18. Wolframsodalith	42
19. Boratsodalith	43
20. Arsensodalith	43
21. Nitratsodalith	44
22. Phosphatsodalith	45
23. Vanadinsodalith	47
24. Arsensulfatsodalith	48
25. Hyposulfitsodalith	49
26. Hydroxydsodalith	50
27. Sulfid-Sulfhydrat und Bisulfidsodalith	50
28. Organosilicate: Formiatsodalith	58
29. Acetatsodalith	60
Verhalten von propionsauren, buttersauren, isovaleriansauren und benzoesauren Natron bei Gegenwart von Kaolin und Aetzkali in wässriger Lösung	61
30. Oxalatsodalith	64
31. Kalisodalithe	66
32. Lithionnephelin. Paragenesis von Kalium und Lithium in manchen natürlichen Mineralen	70
33. Mangan- und andere Metallsodalithe	72
34. Strontian-nephelin	73
35. Metamerien innerhalb der Sodalithreihe	75
36. Geschichtliches und Schlussbetrachtungen	81

II.	Experimentelles zur Frage über die Kaolinitbildung	90
III.	Einfluss der Concentration der einwirkenden Lösungen auf den chemischen Umsatz bei den Silicaten.	
1.	Einwirkung verschieden concentrirter Aetzkalken auf Kaolin .	94
2.	Einwirkung verschieden concentrirter kiesel-saurer Alkalien auf Kaolin	96
3.	Dasselbe auf Kalinephelin	98
4.	Umwandlung von Leucit in Analcim in verd. Lösung	100
5.	Rückbildung von Leucit aus Analcim	101
6.	Umwandlungen des Kaltebasits	101
7.	Einwirkung verd. K_2CO_3 Lösung auf Sulfatsodalith	102
8.	Schlussetrachtungen	103
IV.	Umwandlungen des Korundes:	
	mit destillirtem Wasser	104
	mit zweifach kiesel-saurem Kali	106
	mit zweifach kiesel-saurem Natron	107
V.	Umwandlungen des Diaspors:	
	mit zweifach kiesel-saurem Kali	109
	mit einfach kiesel-saurem Natron	111
VI.	Einiges über Sulfoferrite.	
	Natriumsulfoferrit	112
	Kaliumsulfoferrit	115
	Magnesiumoxysulfoferrit	115
VII.	Einiges über barische Sulfate.	
	Magnesiumhexahydro-sulfat	118
	Zinktrihydro-sulfat	119
VIII.	Umwandlungen einiger natürlicher Gläser durch destillirtes Wasser, so wie durch verdünnte Natriumcarbonatlösung bei ca. 200°.	
	Umwandlung von Obsidian	120
	" " Hyalomelan	121
	" " Wichtisit	124
	" " Sordawalit	125
	Thesen	130

Berichtigungen.

pag.	10 Zeile	4 von oben	lies	Jonen	statt	Zonen
"	14	"	6	unten	Mn	Mu
"	15	"	10	"	oben	wurde
"	16	"	11	"	"	wurden
"	21	"	5	"	Natronnephelin	Natronnephelin
"	22	"	10	"	"	"
"	28	"	7	"	18,16	18,17
"	30	"	16	"	16,85	18,35
"	31	"	7	"	32,31	32,51
"	32	"	4	"	derselbe	derselb
"	31	"	7	unten	34,20	34,20
"	32	"	4	"	polygonal	polygenal
"	41	"	8	oben	Na_2MoO_4	$NaMoO_4$
"	42	"	9	unten	Wiederaufnehmen	Wiederaufnahmen
"	43	"	11	"	SiO_2	Si_2O
"	88	"	20	oben	$Na_2S_2O_3$	NaS_2O_3
"	"	"	"	"	H_2O	H_2O
"	95	"	9	"	geringen Mengen	geringe Menge