268290
14

Ueber

Silicatumwandlungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doctors der Chemie

verfasst und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten physiko-mathematischen Facultät der Kaiserlichen Universität in DORPAT.

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

J. Lemberg.

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
30984

Dorpat, 1877.

Druck von Heinrich Laakmann.

Gedruckt mit Genehmigung der physiko-mathemat. Facultät an der Universität Dorpat.

Dr. L. Schwarz,
d. Z. Decan d. physiko-math. Facultät.

Dorpat, d. 9. Dec. 1877.
Nr. 150.

437363

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Carl Schmidt

IN DANKBARKEIT

der Verfasser.

Eine Untersuchung der Contacterscheinungen bei Predazzo *) veranlasste ein weiteres Verfolgen der Umbildung des Granits, Porphyrs und besonders des Augitporphyrs. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass Experimente unerlässlich sind, wenn die Entwicklungsgeschichte der Gesteine über Theoretisiren und Deduciren hinaus kommen soll. Es wurden deshalb die analytischen Untersuchungen der Gesteine vorläufig aufgegeben und sind die Ergebnisse der letzteren hier nur soweit mitgetheilt, als sie einigermassen zum Abschluss gediehen; dagegen wurde eine Reihe hydro- und pyro-chemischer Experimente angestellt, als Grundlage künftiger Untersuchungen.

Es ist kein Zweifel, dass die Entwicklungsgeschichte der Gesteine und Mineralien in erster Reihe deshalb so dürftige und wenig befriedigende Resultate aufweist, weil das Experiment zu sehr unterlassen wird, und zwar zum grössten Theil aus Gründen, die in der Natur der Sache selbst liegen. Auch die technischen Schwierigkeiten sind so bedeutend, dass ohne vom Staat zu gründende geologische Versuchsanstalten eine wesentliche Förderung der chemischen Geologie nicht zu erwarten ist. Die Anwendung von Glasgefässen bei den langdauernden, oft erhöhte Temperatur erfordernden Experimenten ist völlig zu verwerfen, und bis zu einem gewissen Grade gilt das auch von silbernen Gefässen, da sie von Salzlösungen, namentlich Chloriden der Alkalien und Erdalkalien, stark angegriffen werden; die Versuche werden durch die im letztern Fall sich bildenden kaustischen und kohlensauren Alkalien unrein, selbst bis zu dem Grade, dass sie ihren Werth verlieren; nur Platingeräthe entsprechen allen Anforderungen. **) An der Beschaffung einer grossen Zahl von Platin- oder Silbergefässen, die für Jahre oder gar Jahrzehnte lang dauernde Versuche brach gelegt werden müssen, scheitern ausgedehnt angelegte Experimentaluntersuchungen. In gleicher Weise lassen sich im Laboratorium Versuche über die Einwirkung der Kohlensäure auf Silicate nur bis zu einer bald zu erreichenden Grenze aus-

*) Zeitschrift der deutsch. Geol. Ges. 1872 S. 187.

**) Die hier mitgetheilten Versuche sind meist in Silbergefässen ausgeführt worden.

48350

führen, man wird die in der Natur vorkommenden, beständig thätigen Kohlensäureexhalationen ausnutzen müssen. Zur exacten Beurtheilung der sogenannten enkaustischen Wirkungen der Basalte, Porphyre etc. auf das Nebengestein sind im grösseren Massstabe angestellte Versuche, bei langer Einwirkung der Hitze oder sehr langsamer Abkühlung, durchaus erforderlich und wird sich hierzu die Gluth eines Lavastroms verwerthen lassen, indem man die auf ihre Veränderung zu untersuchenden Gesteine*) an möglichst vielen Punkten eines Vulkans passend aufstellt und von der flüssigen Lava umhüllen lässt. Die hier mitgetheilten Versuche sind an leicht veränderlichen Mineralien angestellt, um die gewonnenen Resultate bei künftigen Experimenten an widerstandsfähigen Mineralien ausnutzen zu können. —

I.

1. Der Oligoklas im Turmalingranit vom Südabhang des Monte Mulatto bei Predazzo erleidet eine eigenthümliche Umwandlung; während der Orthoklas kaum verändert ist, hat der Oligoklas eine hell- bis dunkelgrüne Farbe angenommen, den Glanz eingebüsst und sich in eine mit dem Messer schneidbare, dem Serpentin ähnliche Masse umgewandelt, und ist die chemische Metamorphose aus folgenden Analysen ersichtlich.

No. 1. Frischer Turmalingranit; die analysirte Probe turmalinfrei.

No. 1a. Orthoklas aus demselben.

No. 1b. Orthoklas aus einem Turmalingranit, dessen Oligoklas No. 1i. völlig umgewandelt ist; der Orthoklas ist weniger glänzend als No. 1a.

No. 1c. Oligoklas aus dem Gestein No. 1.

No. 1d. und 1e. Sehr wenig veränderte Oligoklase.

No. 1f. Sehr veränderter, dunkelgrüner Oligoklas.

No. 1g. u. 1h. Dunkelgrüne, sehr veränderte Oligoklase.

No. 1i. 1k. u. 1l. Sehr veränderte hellgrüne Oligoklase.

	No. 1.	No. 1a.	No. 1b.	No. 1c.	No. 1d.
H_2O	0,82	0,44	0,44	0,92	1,63
SiO_2	71,56	65,30	66,13	59,51	57,22
Al_2O_3	13,66	18,68	18,25	25,10	24,91
Fe_2O_3	2,79	0,66	0,65	1,08	2,91
CaO	0,83	0,37	0,25	4,03	4,75
K_2O	5,23	10,32	10,17	2,10	1,76
Na_2O	3,77	4,13	4,11	7,26	6,39
MgO	0,23	0,10	Spur	Spur	0,43
	98,89	100	100	100	100

*) z. B. Umwandlung der Kreide in Marmor, des Dolomits in

	No. 1e.	No. 1f.	No. 1g.	No. 1h.	No. 1i.	No. 1k.	No. 1l.
H_2O	2,43	8,77	8,00	7,79	7,40	7,77	6,47
SiO_2	56,06	43,50	45,29	46,90	49,54	50,46	48,79
Al_2O_3	26,17	27,79	25,68	30,40	28,24	27,89	32,27
CaO	5,58	0,54	0,52	0,52	0,62	0,61	0,44
K_2O	1,37	4,08	3,00	5,28	5,19	4,54	7,43
Na_2O	5,78	0,86	2,14	0,70	2,39	2,23	0,84
MgO	0,39	2,35	2,88	1,11	1,43	1,30	0,61
Fe_2O_3	2,23	12,11	12,49	7,30	5,19	5,20	3,15
	100	100	100	100	100	100	100

Obwohl der Oligoklas No. 1i. völlig verändert ist, weist doch der mit ihm vermengte Orthoklas No. 1b. keine Abweichung auf von dem Orthoklas No. 1a. aus dem frischen Gestein No. 1.

Die Zusammensetzung des unveränderten Oligoklases ist nicht ganz constant, es scheinen vielmehr mehrere trikline Feldspäthe (Oligoklas, Andesin) neben einander vorzukommen, auch deutet eine auffallende Zersetzungserscheinung darauf hin. Nicht selten findet man nämlich zwischen unveränderten Plagioklaslamellen solche, die völlig umgewandelt sind, und zwar mit scharfen Contouren gegen erstere, wie beistehende Skizze veranschaulicht. Die schraffirte Zone bedeutet den zersetzten Feldspath.

Bei Annahme einer ursprünglich gleichen Zusammensetzung aller Lamellen ist die Veränderung blos einer, und zwar der eingeschlossenen, nicht leicht zu deuten, wol aber, wenn man annimmt, dass der umgewandelte Feldspath basischer war als seine Nachbarn. Aus der Verschiedenheit der frischen Feldspäthe erklärt sich vielleicht auch der beträchtliche chemische Unterschied der zersetzten.

Die Kieselsäure ist vermindert, der Kalk und das Natron stark ausgeschieden worden und, wie schon früher beobachtet*), der Kalk rascher als das Natron. Die beiden starken Basen haben sich gegen Kali und Magnesia ausgetauscht, jedoch in kleinerer als aequivalenter Menge, dagegen ist viel Wasser und Eisenoxyd aufgenommen. Es haben sich pyrargillitartige Verbindungen gebildet, in denen man die für eine grosse Zahl von Zersetzungsprodukten des Feldspaths charakteristische Vergesellschaftung von Eisen, Wasser, Kali und Magnesia antrifft.**) Magnesia- und Kalisilicate werden durch Kohlensäure schwierig

Predazzit, Frittung von Sandstein, Thon etc., Bildung sogenannter Contactmineralien etc.

*) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1870, p. 338.

**) ibid. p. 372.

zerlegt, und wenn man die BISCHOF'sche Behauptung, Silicate, die sich bei Gegenwart freier Kohlensäure bilden, müssen gegen dieselbe widerstandsfähig sein, anerkennt, so erklärt sich das häufige Zusammenvorkommen von Kali und Magnesia in derartigen Zersetzungsproducten. Dass Alkalisilicate durch Eisenoxyd zerlegt werden, haben BISCHOF *) und DAUBRÉE **) durch Versuche gefunden, doch sind die BISCHOF'schen Zahlen nicht schlagend genug, es wurden deshalb die Versuche wiederholt.

Eisenoxydhydrat wurde mit neutraler kieselsaurer Alkalilösung bei 100° digerirt nnd nach sorgfältigem Auswaschen ***) durch Salzsäure zerlegt, wobei die Kieselsäure sich gallertartig abschied.

	2.	2a.
Fe_2O_3 mit K_2O SiO_2 8 Tage,		mit Na_2O SiO_2 4 Tage digerirt.
SiO_2	18,76	18,65
Fe_2O_3	75,43	77,29
K_2O	5,81	4,05
	100	100

Die Zerlegbarkeit der Alkalisilicate durch Eisenoxydhydrat und die Schwerlöslichkeit des gebildeten Eisensilicats erklären das häufige Vorkommen von Fe_2O_3 in den verwitterten Feldspäthen.

2. Die TSCHERMAK'sche Feldspaththeorie deutet die Plagioklase als Mischungen von Albit- und Anorthitsubstanz. So einfach diese Hypothese ist, und so oft auch die Folgerungen aus derselben mit der Erfahrung übereinstimmen, eine Einsicht in die Feldspathconstitution ist uns noch versagt. Nach obigen Analysen verhält sich der Albit im Oligoklas wesentlich verschieden vom Albit im Orthoklas, im ersteren Fall ist er bedeutend weniger widerstandsfähig gegen Kohlensäure und Salzlösungen als im letzteren. Leider war es nicht möglich, frischen und veränderten Oligoklas in genügender Menge zu beschaffen, um die Einwirkung von Säuren und Salzlösungen an denselben zu studiren, namentlich um die wichtige Frage zu entscheiden, ob sich bei der Verwitterung intermediäre Producte durch theilweise Ausscheidung resp. Auswechslung gegen andere Stoffe bilden, oder ob das, was gewöhnlich als zum Theil verändert aufgefasst wird, nichts weiter ist als ein Gemenge von völlig veränderter und frischer Substanz. Versuche an anderen Feldspäthen bestätigten die oben angedeutete Verschiedenheit der

*) Chem. Geol. 2. Aufl. I, p. 81.
**) Institut 1867, p. 92.
***) Ein Uebergang des Fe_2O_3 in's Filtrat, wie bei BISCHOF, fand nicht statt.

Albitsubstanz in den verschiedenen Feldspäthen. Adular, Oligoklas von Zöblitz und Labrador von Helsingfors wurden als feine Pulver mit gleichen Mengen gleich starker Salzsäure 10 Stunden lang auf dem Dampfbade behandelt und die zersetzten Antheile analysirt.

3. Adular, 3a. Oligoklas, 3b. Labrador mit HCl behandelt.

3c. Zusammensetzung des Labradors von Helsingfors.

3d. In HCl löslicher Antheil des Labradors auf 100 berechnet.

	3.	3a.	3b.	3c.	3d.
H_2O		0,40	0,59	0,59	
SiO_2	3,18	3,34	14,23	55,96	56,50
Al_2O_3	0,66	0,74	6,63	27,80	26,29
CaO		0,09	2,88	9,38	11,42
K_2O	0,39	0,05	0,20	0,70	0,79
Na_2O	0,05	0,33	1,27	5,57	5,00
R *)	95,09	94,75	74,21		
	99,37	99,70	100,01	100	100

Man sieht zunächst, dass der Albit im Labrador leicht zerlegt wird, während er in den sauren Feldspäthen sehr widerstandsfähig ist; andererseits wird der sonst so leicht zerlegbare Anorthit in dem Labrador recht schwierig zerlegt, ja er wird nicht einmal viel leichter zerlegt als der Albit, denn die Analyse 3d. weist nach, dass der durch HCl abgespaltene Antheil fast dieselbe Zusammensetzung hat, wie das ganze 3c. Man darf sagen: was der Albit an Widerstandsfähigkeit eingebüsst hat, hat der Anorthit gewonnen, und soll dieselbe Erscheinung auch später durch pyrochemische Versuche dargethan werden. Aehnliches zeigen die Mineralien der Hornblendegruppe; der leicht zersetzbare und Kalk gegen Magnesia rasch austauschende Wollastonit ist nach dem Glühen sehr schwer angreifbar, und dasselbe Verhalten weist der Wollastonit in dem Tremolit $\left(\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix} O\ Si\ O_2\right)$ auf. Aehnliche Erscheinungen sind bis jetzt nur an Legirungen beobachtet worden; in manchen Platinlegirungen lässt sich das Platin durch Salpetersäure lösen, während umgekehrt aus manchen Gold-Silberlegirungen das Silber durch Salpetersäure nicht ausziehbar ist. Jedenfalls sind die Einwände, die man aus den Ergebnissen der krystallographisch-optischen Untersuchungen der Plagioklase gegen die

*) R = in HCl unlöslicher Rückstand. Die Zusammensetzung des Adulars siehe im Abschnitt V. No. 20; die Zusammensetzung des Oligoklases s. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1875, p. 536. No. 7.

TSCHERMAK'sche Theorie erhoben hat, nicht stichhaltig: die Albit- und Anorthitsubstanz in den Plagioklasen ist von den Mineralien Albit und Anorthit chemisch wesentlich verschieden, einfache optische Beziehungen sind somit nicht zu erwarten, jedenfalls a priori nicht nothwendig. —

Ueber diesen Gegenstand dürften thermochemische Untersuchungen viel Licht verbreiten und die Theorie MOHR's, *) dass von zwei Silicaten gleicher chemischer Zusammensetzung, von denen aber das eine durch Säuren leicht, das andere schwierig zerlegt wird, das erstere mehr Wärme bei seiner völligen Zerlegung durch Flusssäure freigiebt, als das letztere, verdient alle Beachtung. In jedem Fall wird man das Calorimeter bei der Untersuchung der Constitution der Silicate häufig anwenden müssen, um wenigstens einen theilweisen Ersatz für die Unausführbarkeit der Dampfdichte- und Siedepunktsbestimmungen zu haben. Angesichts der Thatsache, dass wir zur Zeit über das chemische Verhalten der Mineralien so gut wie nichts wissen, kann man den mehrfachen Versuchen, die Structur der Mineralien auf Grundlage der herrschenden Theorien zu ermitteln, keinen Werth beilegen. Was hat man an Einsicht gewonnen, wenn man z. B. bei wasserhaltigen Mineralien alles Wasser als Krystallwasser ansieht, und für den feuerbeständigen Rest eine Formel aufstellt, so lange man nicht im Stande ist, basisches Wasser von Krystallwasser zu unterscheiden? Mit gleicher Berechtigung kann man alles Wasser als basisches annehmen, oder einen Theil als basisches, einen anderen als Krystallwasser, nnd für jede Annahme eine passende Formel construiren. Die Willkür wird noch grösser, da man die Moleculargewichte nicht kennt, und schliesslich zwingt uns nichts zur Annahme, dass alle Atome eine zusammenhängende Kette bilden, warum sollten nicht auch unter den Silicaten Molecularverbindungen vorkommen? Auch besitzen wir in den Pseudomorphosen zur Zeit keineswegs so wichtige Hilfsmittel zur Erforschung der Structur, wie mehrfach gemeint wird, schon deshalb nicht, weil wir in den allerwenigsten Fällen den Pseudomorphosirungsprocess kennen; z. B. über die sehr wichtige Frage, ob — von dem wie viel gar nicht zn reden — bei Umwandlungen Thonerde aus- oder eintritt, wissen wir durchaus nichts, und doch thut das Vorkommen neugebildeter thonerdehaltiger Silicate auf Gängen und in Hohlräumen die Wandelbarkeit der Thonerde dar; **) ferner vermögen wir

*) LIEBIG's Annalen 162, p. 61.

**) DÖLL beschreibt in den mineralogischen Mittheilungen von TSCHERMAK 1874, pag. 86 eine Pseudomorphose von Fassait nach Vesuvian, bei welcher Umwandlung gewiss sehr viel Al_2O_3 ausgetreten sein muss.

über die Natur des Wassers in den Pseudomorphosen keinen Aufschluss zu geben. Kurz — wir sind gar nicht in der Lage unsere Voraussetzungen zu controlliren, die Untersuchungsmethoden fehlen und es ist nicht zu verstehen, wie die Anwendung der modernen Theorien auf die Mineralchemie ein zeitgemässes Bedürfniss sein soll wie vielfach behauptet wird; so lange nichts weiter, als willkürliche, nach der Schablone construirte Formeln geboten werden, ist kein Grund vorhanden, die alten dualistischen zu verlassen, sie haben wenigstens den Vorzug der Uebersichtlichkeit.

3. Aus den folgenden Analysen ist die Umwandlung des Quarzporphyrs bei Predazzo ersichtlich.

4. Frischer P. mit violettbrauner, felsitischer Grundmasse aus dem Val Maor bei Boscampo.

4a. Durch Salzsäure zerlegbarer Antheil des Porphyrs.

4b. Farbloser Orthoklas aus dem Porphyr.

4c. Fleischfarbiger, ziemlich zersetzter, matter Oligoklas aus dem Porphyr.

4d. Zersetzter, rothbrauner Porphyr; die Grundmasse thonsteinartig; die fleischfarbigen Feldspäthe matt und ziemlich weich.

4e. Wie 4d., nur bröcklich.

4f. Wie 4d.; die Grundmasse grün.

	4.	4a.	4b.	4c.
H_2O *)	1,81	1,81	0,78	3,67
SiO_2	73,97	7,85	65,50	59,59
Al_2O_3	13,04	2,73	18,91	24,67
Fe_2O_3	2,32	2,24		1,03
CaO	0,80	0,49	0,32	2,04
K_2O	5,01	0,85	11,90	0,84
Na_2O	2,45	0,18	2,59	7,35
MgO	0,60	0,50		0,81
	100	16,65	100	100

	4d.	4e.	4f.
H_2O	3,95	4,27	4,87
$CaCO_3$		2,59	
SiO_2	71,67	63,09	70,10
Al_2O_3	14,76	17,16	16,31
Fe_2O_3	3,83	6,16	3,50
CaO	0,41	0,32	0,10
K_2O	3,41	3,92	3,61
Na_2O	1,08	1,62	0,87
MgO	0,89	0,92	0,96
	100	100,04	100,32

*) Spur CO_2.

Bei der wechselnden Zusammensetzung lässt sich der Verlauf der Umwandlung nicht näher feststellen, doch sieht man auch hier, dass das Natron rascher ausgeschieden wird, als das Kali. —

Die folgenden Analysen geben die Zusammensetzung des Grödnersandsteins aus dem Pozzathal unweit der Margola.

5. Rother Porphyr, dem der Grödnersandstein aufgelagert ist; vielleicht ist er schon ein Mittelglied zwischen Sandstein und Porphyr.

5a. Grobkörniger, quarzreicher, röthlichgrauer Sandstein.

5b. Mässig feinkörniger, rother Sandstein.

5c. und 5d. Sehr feinkörniger, thoniger, geschichteter Sandstein; führt etwas weissen Glimmer.

	5.	5a.	5b.	5c.	5d.
H_2O	2,56	2,45	3,47	3,97	3,06
$CaCo_3$	0,62	9,23	2,83	4,55	3,57
SiO_2	74,52	71,86	73,07	64,95	68,06
Al_2O_3	13,02	8,75	12,43	14,55	12,70
Fe_2O_3	2,56	1,53	2,01	3,50	3,52
CaO	0,33	0,51	0,70	0,66	0,45
K_2O	4,51	2,63	3,77	3,75	3,11
Na_2O	2,02	1,06	1,53	1,86	2,09
MgO	0,63	0,55	0,66	0,88	0,88
$MgCO_3$				0,52	1,91
	100,77	98,57	100,47	99,19	99,35

Durch den Schlämmprocess ist das Verhältniss der Porphyrbestandtheile noch mehr gestört, doch ist die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Grödner Sandsteins und der zersetzten Porphyre nicht zu verkennen.

II.

Der von BERTHOLLET hervorgehobene Einfluss der Masse bei chemischen Processen ist nicht hinreichend gewürdigt worden; vielfach gilt er für unbedeutend neben den übrigen Componenten der Affinität, noch öfter wird er gänzlich verkannt, obwohl die neuen Untersuchungen von J. THOMSEN, BERTHELOT, MARIGNAC ihn wiederholt constatirt haben. Eine Untersuchung*) über die Umsetzung von Alkalisilicaten mit Alkalicarbonaten veranlasste mich die Massenwirkungen eingehender zu verfolgen, und es hat sich ergeben, dass sie bei den Silicaten sich im höchsten Grade geltend machen; sie dürfen bei der Erklärung

*) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. 1870, p. 356.

chemisch geologischer Processe und bei der Anstellung von Versuchen nicht mehr übersehen werden. —

Alle in der Natur vorkommenden Gewässer enthalten gleichzeitig eine Menge Salze gelöst, es ist wichtig zu wissen, in welcher Weise die betreffenden Säuren und Basen verbunden sind, da bei der Einwirkung eines gelösten Salzes auf ein Mineral der electronegative Bestandtheil des ersteren häufig den Process wesentlich beeinflussen wird. Folgende Versuche geben über den beregten Gegenstand Aufschluss.

1. Bekanntlich wird Gyps von Kochsalzlösung in reichlicherer Menge aufgenommen als von reinem Wasser; dies kann herrühren einmal von der Bildung leicht löslicher Doppelverbindungen von $CaSO_4$ und $NaCl$, sodann können sich beide Stoffe theilweise umsetzen: in der Lösung sind 4 Salze enthalten: $NaCl$, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $CaSO_4$, und die grössere Löslichkeit des Gypses in $NaCl$lösung rührt her von der Bildung des leicht löslichen Chlorcalciums.*) Diese Umsetzung vorausgesetzt, darf noch nicht gefolgert werden, dass eine bestimmte Menge Wasser um so mehr Gyps lösen muss, je mehr es $NaCl$ enthält, weil noch andere Factoren im Spiel sind. Nach den Untersuchungen von RÜDORFF, WÜLLNER und COPPET**)

*) Selbstverständlich können sich gleichzeitig eine Menge Doppelverbindungen bilden.

**) In einigen Fällen stehen die Ergebnisse der RÜDORFF'schen Versuche auch im Einklang mit thermochemischen Erscheinungen. Nach THOMSEN (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 6, pag. 711, 1873) entwickelt ein Molecül nachstehender Salze, in 200 Molecülen Wasser gelöst, folgende Wärmemengen:

$NaCl$	— 1180 calorien	KCl	— 4440 calorien.
$NaBr$	— 150 „	KBr	— 5080 „
NaJ	+ 1220 „	KJ	— 5110 „

Die Kalisalze lösen sich unter starker Wärmebindung, die Natronsalze unter geringer, das NaJ sogar unter Wärmeaustritt. Die Wärmetönung resultirt aus folgenden Componenten: Verflüssigung des Salzes unter Wärmebindung, Contraction des Volums und Hydratation des Salzes unter Wärmeaustritt. Die Quantität der Wärmetönung für die einzelnen Componenten lässt sich nicht angeben, im Allgemeinen werden Salze, die viel und stark Wasser binden, beim Auflösen weniger Wärme verbrauchen, wenn sie nicht gar Wärme entwickeln, als Salze, die wenig Verwandtschaft zum Wasser besitzen: man darf also behaupten, die oben genannten Natronsalze hydratisiren sich stärker als die entsprechenden Kalisalze, auch muss hervorgehoben werden, dass die genannten Natronsalze unter Umständen mit Krystallwasser anschiessen, während die Kalisalze bis jetzt nur wasserfrei erhalten werden konnten. Dies wird durch die Versuche RÜDORFF's (POGG. Ann. 116, pag. 68, 1862) und COPPET's (Ann. de chim. 25, pag. 502, 1872) bestätigt. Der Gefrierpunkt einer Cl-,Br-J-Kaliumlösung sinkt proportional der Menge des gelösten wasserfreien Salzes; für $NaCl$-Lösung fand RÜDORFF (POGG. Ann. 114, pag. 77, 1861) diese Proportionalität nur bis zu einem Salzgehalt von 15% giltig, von da ab musste $NaCl\,2H_2O$ in der Lösung angenommen werden; COPPET konnte

muss man annehmen, dass bei der Lösung eines Salzes in Wasser sich Hydrate von wechselndem Wassergehalt bilden; wird in einer Salzlösung ein anderes Salz aufgelöst, so wird das ursprünglich gelöste Salz in Bezug auf sein Hydratwasser eine Aenderung erfahren, bei starker Vermehrung des zweiten Salzes kann einem Theil des ersteren alles Hydratwasser entzogen werden, so dass es sich ausscheidet*). Es ist somit möglich, dass die Löslichkeit des Gypses in NaCl-Lösung, resp. die Bildung von $CaCl_2$ und Na_2SO_4, bis zu einem gewissen Grade mit steigendem NaCl gehalt zunimmt, weiterhin sich aber verringert, weil durch die bedeutende Menge NaCl so viel Wasser gebunden wird, dass der Rest nicht ausreicht, um alles $CaCl_2$ und Na_2SO_4 in Lösung zu erhalten. —

Nach den Versuchen GRAHAM's diffundirt Chlorcalcium rascher als schwefelsaures Natron, wenn daher NaCl und Gyps

überhaupt keine einfache Beziehung zwischen der NaClmenge und der Gefrierpunktserniedrigung beobachten, und nimmt Gemenge von $NaCl\,3H_2O$ und $NaCl\,2H_2O$ in der Lösung an. Das NaBr und NaJ müssen nach RÜDORFF mit $4H_2O$ verbunden gedacht werden, damit die Proportionalität sich einstellt. Uebrigens folgt aus den von RÜDORFF aufgefundenen Beziehungen keinesweges, dass manche Salze als wasserfrei, andere mit einem ganz bestimmten Wassergehalt in der Lösung vorhanden sind; vielmehr scheint es, dass nur die Zahl der energisch gebundenen Wassermolecüle aus obigen Beziehungen erkannt werden kann, nicht die der sehr schwach zurückgehaltenen, und dass letztere neben ersteren vorhanden sind, dafür hat man deutliche Fingerzeige. Nach RÜDORFF muss das Kali als 5fach gewässertes Salz, welches im festen Zustande darstellbar ist, in der Lösung angenommen werden; verdünnt man eine Kalilösung, so wird nach THOMSEN (POGG. Ann. 90, pag. 270, 1853) Wärme frei, welche theils durch Volumcontraction, theils durch Hydratbildung hervorgerufen wird. Da das Wasser bald als Säure, bald als Basis auftritt, so muss eine verdünnte Kalilösung schwächer wirken, als eine concentrirte, wenn beim jedesmaligen Verdünnen eine neue Anzahl von Wassermolecülen vom Kali gebunden wird, das freie Kali wird so zu sagen durch Wasser neutralisirt; das findet wirklich statt. Uebergiesst man Chlorsilber mit concentrirter Kalilauge, so erfolgt sofortige Zersetzung des ersteren, während eine mässig verdünnte nur unvollständig, eine verdünnte kaum Chlorsilber angreift; kocht man aber die verdünnte Lösung, so findet mehr oder weniger Zerlegung des Chlorsilbers statt, offenbar weil ein Theil der zu stark gesäuerten Kalimolecüle durch die Wärme in wasserärmere Verbindungen zerlegt wird. Ferner ist bekannt, dass dem $CaCO_3$ durch concentrirte Kalilauge Kohlensäure zum Theil entzogen wird, weshalb eine concentrirte Pottaschelösung durch Aetzkalk nur unvollständig caustificirt wird, vollständig aber eine verdünnte. Im letzteren Falle verbinden sich die freien Kalimolecüle mit vielen Wassermolecülen und vermögen jetzt nicht mehr den kohlensauren Kalk zu zerlegen. Bekannt ist ferner, dass 5fach gesäuertes Kali, ja concentrirte Kalilauge stark Wasserdampf aus der Luft anziehen, der Sättigungscapacität des Kali ist durch 5 Moleküle Wasser somit keinesweges Genüge geleistet.

*) BISCHOF fand, dass eine concentrirte $MgCl_2$ lösung um etwas über 1 Procent NaCl zu lösen im Stande ist.

in einer Lösung sich theilweise zu $CaCl_2$ und Na_2SO_4 umsetzen, und man eine solche Lösung der Dialyse unterwirft, so muss im Dialysat mehr $CaCl_2$ als Na_2SO_4 gefunden werden. Das findet thatsächlich statt, wie folgende zwei Versuche darthun: Nachdem das Dialysat vollkommen zur Trockne verdampft war, unter welchen Umständen alles Na_2SO_4 sich mit $CaCl_2$ zu Gypsumsetzen musste, wurde das überschüssige $CaCl_2$ vom Gyps und NaCl durch 95procentigen Alkohol getrennt; *) die folgenden Zahlen drücken die bei der Wägung erhaltenen Zahlen in Grammen aus.

Versuch 1.	Versuch 2.	
0,014	0,018	grm. CaO als $CaSO_4$ niedergefallen,
0,023	0,022	„ „ „ $CaCl_2$ gelöst.

Dauer der Dialyse: $^1/_4$ Stunde.

Noch auf anderem Wege kann die obige Deduction **) verificirt werden. Besteht zwischen den 4 Salzen NaCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4 und $CaSO_4$ Gleichgewicht, und vermehrt man die Menge des $CaCl_2$ oder Na_2SO_4, so muss in beiden Fällen eine Vermehrung von $CaSO_4$ eintreten, und reicht die Wassermenge nicht ans, um allen Gyps gelöst zu halten, so findet Abscheidung statt. In der That fällt aus einer NaCl haltigen Gypslösung auf Zusatz sowol von $CaCl_2$ als auch von Na_2SO_4 Gyps heraus, im ersteren Falle viel und rasch, im letzteren langsam und wenig. — HEINTZ ***) theilt mit, dass wenn oxalsaurer Kalk in HCl gelöst wird, durch NH_3 nicht aller oxalsaure Kalk abgeschieden werden kann, die abfiltrirte Lösung giebt sowohl mit oxalsaurem Ammon als auch mit $CaCl_2$ Niederschläge; das entsprechende Verhalten zeigt phosphorsaure Ammonmagnesia. Man muss annehmen, dass im ersteren Fall $CaCl_2$ und Ammonoxalat, im letzteren $MgCl_2$ und Ammonphosphat neben einander gelöst sind, soll die Menge eines dieser gelösten Stoffe ein Minimum werden, so ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels unerlässlich.

Dass die grössere Löslichkeit des Gypses in HCl von einer theilweisen Umwandlung in Chlorcalcium herrührt, beweisen folgende Versuche. Von den in der Lösung vorausgesetzten Stoffen $CaCl_2$, $CaSO_4$, HCl, SO_4H_2 besitzen die beiden Säuren das stärkste Diffusionsbestreben, das Dialysat muss somit freie Schwefelsäure enthalten. Das Dialysat wurde

*) Falls beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sich etwa $CaSO_4$ abschied, wurde die Extraction mit Alkohol erneuert.

**) Bei experimentellen Untersuchungen über die Begleiter des NaCl (Stassfurt) wird man die Massenwirkung sehr berücksichtigen müssen.

***) Zeitschr. für analyt. Chemie von FRESENIUS 9, pag. 16, 1870.

auf dem Wasserbad eingeengt und so lange stehen gelassen bis keine Entwicklung von HCl dämpfen wahrnehmbar war; der Gyps wurde von der freien Schwefelsäure durch Alkohol getrennt.

	1. Versuch.	2. Versuch.
$CaSO_4$	0,203 grm.	0,048 grm.
H_2SO_4	0,260 „	0,100 „

H. Rose *) theilt mit, dass Lösungen von $BaSO_4$ und $SrSO_4$ in HCl sowol mit H_2SO_4 als auch mit $BaCl_2$ oder $SrCl_2$ Niederschläge geben, und nimmt an, dass die Sulphate als solche in HCl gelöst sind; ihre Ausscheidung durch obige Reagentien erfolge deshalb, weil sie in dem veränderten Lösungsmittel schwerer löslich sind, also Ausfällung, weil die hinzugefügten Stoffe Wasser binden. Gewiss kann sich die Wasserbindung geltend machen, ist aber im vorliegenden Falle nicht die alleinige Ursache, man dürfte dann erwarten, dass Zusatz sehr vieler anderer Salze eine Fällung hervorrufen müsste; dass aber nur ganz bestimmte Stoffe: H_2SO_4 und $BaCl_2$ ($SrCl_3$), in kleiner Menge zugegeben, Niederschläge veranlassen, spricht entschieden dafür, dass in der Lösung freie Schwefelsäure und Chlorbaryum neben einander bestehen.

2. Auch die grössere Löslichkeit des kohlensauren Kalks in NaCl-, NH_4Cl- etc. Lösungen wird durch Bildung leicht löslicher Kalkverbindungen hervorgerufen; durch Dialyse gelingt es zwar nicht die Gegenwart von $CaCl_2$ in einer Lösung von $CaCO_3$ in KCl nachzuweisen, weil dessen absolute Masse zu unbedeutend ist, es soll aber dessen Gegenwart auf anderem Wege in einem folgenden Abschnitt dargethan werden, gleichzeitig mit dem Nachweis, dass bei der Einwirkung von K_2CO_3 auf gewisse Silicate andere Neubildungen stattfinden, als bei der Einwirkung von KCl. Wahrscheinlich wird die Bildung der Trona durch Einwirkung von NaCl auf $CaCO_3$ bei Gegenwart freier CO_2 zu Stande kommen, ähnlich der Bildung von Natronbicarbonat bei dem neusten Ammoniaksodaprocess; auch bei letzterem ist wegen der Massenwirkung eine völlige Umsetzung der NaCl mit Ammonbicarbonat unmöglich.

3. Aus dem häufigen Zusammenvorkommen von Gyps und Dolomit hatte Haidinger auf einen genetischen Zusammenhang beider Mineralien geschlossen: der Dolomit habe sich durch Einwirkung von Magnesiasulfat auf $CaCO_3$ gebildet: und zwar bei erhöhter Temperatur, da bei gewöhnlicher eine Gypslösung den Dolomit in $CaCO_3$ umwandelt. Die Versuche von Favre, Marignac und Morlot haben zwar das bestätigt, aber wegen der nöthigen hohen Temperatur hat Bischof mit

*) Pogg. Ann. 95, pag. 109.

Recht diese Entstehungsweise des Dolomits in der Natur für unzulässig erklärt, jedenfalls kann sie nur eine sehr locale Bedeutung gehabt haben.

Diese hohe Temperatur ist nun gar nicht erforderlich, denn der Schluss: Gyps setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Dolomit um, folglich kann sich unter denselben Umständen durch Einwirkung von Magnesiasulfat auf $CaCO_3$ kein Dolomit bilden, ist nicht richtig; er konnte nur gefolgert werden, so lange man die Rolle der Masse bei chemischen Processen übersah.

Die folgenden Versuche thun dar, dass beide Reactionen bei derselben Temperatur vor sich gehen; um rasche Umsetzungen zu erhalten wurde bei erhöhter Temperatur gearbeitet. Chemisch reiner $CaCO_3$ wurde mit concentrirter $MgCl_2$lösung in zugeschmolzenem Glasrohr 10 Stunden bei 190° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich etwas CO_2 auch war das Glas angegriffen. Das feste Pulver wurde, nach sorgfältigem Auswaschen, mit kalter verdünnter HCl säure behandelt, bis die Kohlensäureentwicklung fast ganz aufhörte, und die Lösung vom Rückstande abfiltrirt; der letztere löste sich unter starkem Brausen in der Wärme und bestand wesentlich aus Magnesit. *)

	1.	
R **)	2,53	
CaO	14,24	in kaltem HCl löslich
MgO	9,64	in kaltem HCl löslich
CaO	2,51	in warmem HCl löslich
MgO	23,45	in warmem HCl löslich
$H_2O + CO_2$	47,93	
	100	

Es wurde nicht weiter untersucht, ob der in kalter, verdünnter Säure lösliche Antheil wirklich Dolomit oder ein Gemenge der Carbonate war.

Eine Partie des so dolomitisirten Kalks wurde mit concentrirter $CaCl_2$lösung in zugeschmolzenem Rohr 6 Stunden bei 190° behandelt, nach welcher Zeit eine fast völlige Rückbildung in $CaCO_3$ eingetreten war, wie folgende Zahlen darthun.

	1a.
R **)	3,78
MgO	5,34
CaO	48,81
$H_2O + CO_2$	42,07
	100

*) Die Magnesitbildung konnte auch Marignac constatiren.
**) Kieselsäure aus dem Glase.

Soll somit bei erhöhter Temperatur ein Kalkstein auf obige Weise dolomitisirt werden, so muss das in Lösung gehende Kalksalz entweder aus dem Bereich des sich bildenden Dolomits fortgeführt oder unlöslich niedergeschlagen werden, sonst steht der Process bald still *).

Man wird bei künftigen Versuchen über Dolomitbildung für jeden Umstand, unter welchem gearbeitet wird, die schliesslichen Gleichgewichtsverhältnisse quantitativ feststellen müssen, nicht blos um überhaupt Einsicht in die Mechanik des Vorgangs zu erlangen, sondern um Kriterien zu gewinnen, ob eine Dolomitbildung im Grossen unter diesen Umständen wahrscheinlich ist oder nicht. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass, um $CaCO_3$ in Dolomit resp. Magnesit umzuwandeln, sehr viel mehr $MgCl_2$ erforderlich war, als $CaCl_2$, um die Rückbildung zu bewerkstelligen, auch ging letzterer Process viel rascher vor sich als ersterer: die Affinität des Kalks zur Kohlensäure ist somit auch bei erhöhter Temperatur grösser als die Affinität der Magnesia zur Kohlensäure. Es ist möglich, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Verwandtschaft der letztgenannten Stoffe im Verhältniss zu erstgenannten sehr viel geringer ist als bei erhöhter Temperatur, für den experimentirenden Chemiker ist das jedoch kein Grund, jeden Dolomitisirungsprocess in der Natur bei hoher Temperatur vor sich gehen zu lassen: die Affinitätserscheinungen können ausser der Temperatur noch durch andere Umstände: Concentration, Masse, Gegenwart anderer Stoffe modificirt werden, und diese Variablen wird man berücksichtigen müssen.

4. Zum Nachweis, dass bei der Umsetzung der Alkalichloride und -Nitrate mit Alkalisilicaten die Masse zur Geltung kommt, wurden folgende Versuche angestellt. Es wurde eine Lösung von kieselsaurem Kali ($K_2O\,2SiO_2$) mit einer NaCl-Lösung immer in aequivalenten Mengen zusammengebracht; zur Mischung wurde das gleiche Volum Alkohol von 90% zugesetzt **), worauf sich die Flüssigkeit trübte und nach einiger Zeit am

*) Aus einer, nach Abschluss dieser Arbeit von Hoppe (Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. 1875, pag. 505) veröffentlichten Versuchsreihe über Dolomitbildung geht der hemmende Einfluss der Kalksalze auf die Abscheidung von basischem Magnesiacarbonat hervor. Hoppe sättigte eine Magnesiasulfatlösung mit Kalkbicarbonat und erhitzte zum Sieden, wobei sich stark magnesiahaltiger $CaCO_3$ abschied: die Lösung wurde abfiltrirt, von neuem mit $CaO\,2CO_2$ gesättigt, gekocht und der Niederschlag abfiltrirt; die Lösung wurde mehrmals derselben Behandlung unterworfen. Die Niederschläge enthielten nach jeder Operation bei fast gleichbleibendem Kalkgehalt immer geringere Mengen MgO, in Uebereinstimmung mit der Theorie.

**) Bei allen Versuchen war vorher festgestellt worden, dass bei der angewandten Concentration von höchstens 10% durch den Alkoholzusatz keine Chloride und Hydrate der Alkalien ausgefällt wurden.

Boden des Gefässes eine Syrupschicht von Alkalisilicat absetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und der Syrup wiederholt mit 45procentigem Weingeist durchgeschüttelt, so lange bis eine Probe desselben keine Reaction auf Cl (HNO_3) gab. Die Zusammensetzung dieser Silicate (auf wasserfreie Substanz berechnet) ist folgende.

1 Aequivalent $K_2O\,2SiO_2$ + n Aequival. NaCl.

	1 NaCl	2 NaCl	3 NaCl	4 NaCl
SiO_2	66,51	68,41	68,59	69,45
K_2O	17,81	11,44	8,75	6,78
Na_2O	15,68	20,15	22,66	23,67
Sauerstoffverhältniss von K_2O (=1 gesetzt): Na_2O	1:1,33	2,67	3,93	5,29

Die Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(1+1{,}33n)\,K_2O\,2SiO_2 + n(1+1{,}33n)\,NaCl = (1K_2O + 1{,}33\,nNa_2O)\,2SiO_2 + 1{,}33\,nKCl + [n+n(n-1)\,1{,}33]\,NaCl.$$

Gleiche Versuche wurden mit $K_2O\,2SiO_2$ und $NaNO_3$ ausgeführt.

$1\,K_2O\,2SiO_2 + n\,NaNO_3$.

	1 $NaNO_3$	2 $NaNO_3$	3 $NaNO_3$	4 $NaNO_3$
SiO_2	67,52	68,44	68,76	69,85
K_2O	17,09	11,26	8,15	6,34
Na_2O	15,39	20,30	23,09	23,81
Sauerstoffverhältniss von K_2O (=1) zu Na_2O	1,36	2,74	4 30	5,70

Es wurden ferner die Producte der umgekehrten Umsetzung untersucht.

$1\,Na_2O\,2SiO_2 + n\,KCl$.

	1 KCl	2 KCl	3 KCl	4 KCl
SiO_2	66,26	65,19	65,30	64,78
K_2O	18,50	23,37	25,45	27,93
Na_2O	15,24	11,44	9,25	7,29
Sauerstoffverhältniss von Na_2O (=1) zu K_2O	0,79	1,34	1,80	2,51

$1\,Na_2O\,2\,SiO_2 + n\,KNO_3$.

	$1\,KNO_3$	$2\,KNO_3$	$3\,KNO_3$	$4\,KNO_3$
SiO_2	66,21	65,21	66,88	64,43
K_2O	18,01	23,30	24,50	27,98
Na_2O	15,57	11,49	8,62	7,59
Sauerstoffverhältniss von Na_2O (= 1) zu K_2O	0,76	1,33	1,86	2,42

Die Zahlen gelten selbstverständlich nur für die angegebenen Verhältnisse (Fällung durch Alkohol), über die quantitative Vertheilung der Säuren und Basen in der wässrigen Lösung geben sie keine Auskunft; dagegen thun sie dar, dass die Affinität der Salz- und Salpetersäure den Alkalien gegenüber die gleiche ist, wie dies THOMSEN für wässrige Lösungen gefunden hat; die kleinen Abweichungen rühren wohl von einer theilweisen Zerlegung der Silicate beim Auswaschen mit Weingeist her; das Kali zeigt dagegen eine andere Affinität als das Natron.

5. Durch partielle Umsetzung mit Salzen zu leicht löslichen Verbindungen gehen die schwer löslichsten Verbindungen in verhältnissmässig grosser Menge in die Gewässer über. Treffen z. B. Chloralkali oder $MgCl_2$ führende Sickerwässer mit Schwerspath oder Cölestin zusammen, so werden letztere in beträchtlicher Menge als Chloride aufgenommen, in der Lösung sind also 4 Salze: $BaCl_2$ ($SrCl_2$) $MgCl_2$, $MgSO_4$ und $BaSO_4$*), und wir wollen die Bedingungen untersuchen, unter denen der Schwerspath wieder abgeschieden werden kann. Die Annahme einer Verdunstung des Wassers (oder der halbgebundenen CO_2 bei Carbonaten) ist in manchen Fällen, z. B. in kleinen, tief im compacten Gestein befindlichen Hohlräumen, unstatthaft. Trifft die obige Lösung mit Gewässern zusammen, die reicher an schwefelsauren Salzen sind, so ist das chemische Gleichgewicht gestört, bei unzureichender Wassermenge wird sich ein Theil des Schwerspaths abscheiden.**) Es ist nicht nothwendig, dass beide Gewässer sich grade unmittelbar, bevor sie zum Krystallisationsort des Schwerspaths gelangen, vermengen — der Fall wird überhaupt selten eintreten — man weiss, dass verdünnte Lösungen sich lange Zeit im übersättigten

*) Ausserdem können sich Doppelverbindungen bilden.

**) Der grössere Schwefelsäuregehalt der gemischten Lösung braucht noch nicht eine Abscheidung von $BaSO_4$ zu veranlassen, es kommt auf die Menge und das Verhältniss des Wassers und aller übrigen Stoffe an; die gemischte Lösung kann sogar unter Umständen, trotz des grösseren H_2SO_4 gehalts mehr $BaSO_4$ aufnehmen, als die ursprüngliche Lösung.

Zustand erhalten können, ohne dass sich ein Niederschlag bildet; die Vermengung der beiden Flüssigkeiten kann somit in verhältnissmässig weiter Entfernung vom Krystallisationsort vor sich gehen; die ersten abgesetzten Krystalle veranlassen die weitere Abscheidung.

Die Fällung des $BaSO_4$ kann noch auf anderem Wege zu Stande kommen. Die vier gelösten Salze $BaSO_4$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $BaCl_2$ treten mit den Bestandtheilen der Gesteine, durch welche sie sickern in chemische Wechselwirkung; es kann z. B. die Magnesia zum grösseren Theil gegen Alkali ausgetauscht werden und diese Störung des Gleichgewichts in der Lösung kann eine Abscheidung des $BaSO_4$*) zur Folge haben. Wie man sieht, ist es nicht nöthig in allen Fällen die beliebten Auskunftsmittel: hoher Druck und hohe Temperatur zu Hilfe zu nehmen, um schwer lösliche Stoffe in grösserer Menge zu lösen, und durch Erkaltung oder Verdampfung des Wassers oder der Kohlensäure ihre Wiederabscheidung bewerkstelligen zu wollen.

III.

Die Thatsache, dass in granitischen Gesteinen selten Zeolithe vorkommen, während die basischen Gebirgsarten**) die eigentliche Fundgrube derselben bilden, mag auf folgende Ursachen zurückzuführen sein. Nimmt man an, dass die bekannten Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Zeolithe und der Feldspäthe auch auf einen genetischen Zusammenhang hinweisen, so mag, gestützt auf die Thatsache der leichteren Verwitterbarkeit der basischen Feldspäthe, der Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass die granitischen Gesteine deshalb so arm an Zeolithen sind, weil die sauren Feldspäthe überhaupt schwierig umgewandelt werden; damit ist freilich wenig erklärt, denn die Umwandlung des Orthoklases in Epidot ist eine verhältnissmässig häufige. Da bis jetzt nur eine einzige Pseudomorphose eines Zeoliths nach Feldspath: Natrolith nach

*) Nach FRESENIUS wird $BaSO_4$ von einer $MgCl_2$ lösung beträchtlich aufgenommen.

**) Nur in den basischen, magnesiareichen Gesteinen, in Serpentin, Chlorit, Speckstein sind keine Zeolithe gefunden worden und hängt diese Erscheinung wohl mit der grossen Verwandtschaft der Magnesia zur Kieselsäure zusammen; die Bildung von Alkali-Kalk-Silicaten wurde durch die Gegenwart von Magnesiasalzen verhindert, oder die etwa gebildeten wurden rasch zu Magnesiaverbindungen umgewandelt; die starke Affinität der Kieselsäure zur Magnesia wird durch den sehr häufigen und im grossen Massstabe vor sich gehenden „Serpentinisirungsprocess" dargethan, während die Umwandlung von Magnesiasilicaten in solche mit anderen Basen nur local und in kleinem Massstabe stattfindet. (Cordierit in Pinit, Hornblende und Augit in Epidot).

Oligoklas *) beobachtet ist, so lässt sich über den Grad der Umwandlungsfähigkeit der Feldspäthe nichts entscheiden.

Die basischen Gesteine führen als Vertreter von Feldspäthen häufig Leucit und Nephelin **), nach welchen beiden Mineralien Zeolithpseudomorphosen vorkommen, ferner leicht zerlegbare, tachylytartige Glassubstanz, von welcher man wohl annehmen darf, gestützt auf den meist stattfindenden Parallelismus zwischen leichter Zerlegbarkeit durch Säuren und leichter Umbildungsfähigkeit, dass sie zu einer Umwandlung in Zeolithe besonders geeignet ist.

1. Man durfte annehmen, dass die bekannten Pseudomorphosen von Analcim nach Leucit durch Einwirkung von Natronsalzen auf letzteren entstanden sind, es wurden deshalb die folgenden Versuche angestellt. Es sei gleich von vorn herein bemerkt, dass bei allen in diesem Abschnitt mitgetheilten Versuchen, wo eine Temperaturangabe fehlt, die Digestion der Mineralien auf dem Dampfbade bei 100° stattfand; täglich hatte das Dampfbad während 8 bis 10 Stunden die genannte Temperatur. Die natürlichen Mineralien wurden immer im lufttrocknen Zustand analysirt, die Umwandlungsproducte sind überall, wo nichts besonders vermerkt ist, über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet. Zur Beschleunigung der Umwandlung wurden die Salzlösungen häufig erneuert und enthielten die Lösungen nie unter 10 Procent Salz, in der Regel darüber. Zur exacten Behandlung der vorliegenden Fragen ist es durchaus erforderlich Parallelversuche über den Einfluss der Concentration der Salzlösung, des electronegativen Bestandtheils des Salzes und der Temperatur anzustellen, da man nur annehmen darf, dass innerhalb gewisser Grenzen diese Variablen auf das resultirende Endproduct ohne Einfluss sind, sofern sie den Gang des Processes nur verlangsamen oder beschleunigen; über gewisse Grenzen hinaus können die Umstände den Process wesentlich modificiren und dürfen dann die Ergebnisse des Experiments nicht ohne weiteres auf Erscheinungen in der Natur übertragen werden. Da die in der Natur vorkommenden Gewässer immer eine Menge Salze gleichzeitig führen, die mit einander in chemische Wechselwirkung treten, so muss auch diesem Umstand bei den Versuchen Rechnung getragen werden. Eine weitere wichtige Frage betrifft die secundären Processe, welche mit den Hauptvorgängen gleichzeitig stattfinden und gleichfalls Functionen der oben genannten Variablen sein können: in praxi ist die Frage besonders wichtig, unter welchen Umständen die Nebenerscheinungen ein minimum werden, z. B. ob bei kurzer Einwirkung einer hohen Temperatur oder lang andauernder einer niederen. Von einer systematischen Behandlung aller dieser Fragen musste vorläufig abgesehen werden, einmal, weil die immer wiederkehrende Frage: wann sind zwei Silicate von gleicher Zusammensetzung identisch, wann metamer? sich zur Zeit nicht beantworten lässt, und erst in dieser Richtung Kriterien gefunden werden müssen, vor allem war es jedoch geboten rasch eine möglichst grosse Zahl von Thatsachen auf dem Gebiet der Silicatmetamorphose zu gewinnen, als Ausgangspunkt für weitere Forschungen.

*) Blum in Pogg. Ann. 105, pag 133, 1858. Es ist sehr fraglich, ob der Kern der Pseudomorphose wirklich Oligoklas ist, denn seine völlige Zerlegbarkeit durch HCl stimmt nicht mit den bisherigen Erfahrungen, worauf schon Cabius aufmerksam gemacht hat.

**) Nebst Sodalith, Hauyn und Nosean.

Feingepulverter Leucit vom Vesuv (1.) wurde 18 Stunden mit Kochsalzlösung bei 180°—195° in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, wobei der grösste Theil umgewandelt wurde und durch Schlämmen vom unveränderten sich leicht trennen liess. Die Zusammensetzung des abgeschlämmten Antheils im lufttrocknen Zustande giebt die Analyse 1 a.

1 b. Leucit mit NaCl lösung 4 Monate behandelt.

1 c. Leucit mit NaCl lösung $1\frac{1}{2}$ Monate behandelt *); lufttroken.

1 d. Leucit mit Na_2CO_3 lösung 4 Monate behandelt.

	1.	1 a.	1 b.	1 c.	1 d.
H_2O	0,32	7,86 **)	7,84	8,04 ***)	7,54
SiO_2	56,04	55,30	54,62	55,38	54,72
Al_2O_3	23,38	22,91	23,46	22,71	23,61
CaO	0,20	0,29	0,20	0,25	0,20
K_2O	18,90	0,68	0,66	0,89	1,40
Na_2O	1,41	12,96	13,22	12,73	12,54
	100,25	100	100	100	100

Wie man sieht, haben die künstlichen Umwandlungsproducte des Leucits die Zusammensetzung des Analcims.

Zur Entscheidung der Frage, ob nicht erhöhte Temperatur wesentliche Bedingung der Umwandlung ist, wurden 2 Proben Leucitpulver mit Kochsalzlösung: 1e. bei 40°, 1f. bei Zimmertemperatur, beide 11 Monate lang behandelt; die Analysen lehren, dass auch unter diesen Umständen Analcim erhalten

*) Je mehr Substanz in Arbeit genommen wird, um so mehr Zeit ist zur völligen Umwandlung erforderlich; beim Versuch 1 b. wurden ca. 7 grm., beim Versuch 1 c. 3 grm. Leucitpulver digerirt.

**) Ueber H_2SO_4 entweichen 0,23 %.

***) Ueber H_2SO_4 entweichen 0,42 %.

wird, zugleich geht die ausserordentliche Begünstigung der Metamorphose durch Wärme daraus hervor.

	1e.	1f.
H_2O	3,40	1,79
SiO_2	55,83	55,68
Al_2O_3	23,50	23,48
CaO	0,10	0,15
K_2O	11,61	15,88
Na_2O	5,56	3,02
	100	100

Es war zu erwarten, dass der künstliche Analcim durch Digestion mit Kalisalzlösungen sich in einen Kalizeolith umwandeln lässt; der Versuch ergab das überraschende Resultat, dass die Rückbildung sich auch auf den Wassergehalt erstreckt: aus dem künstlichen Analcim ist wieder ein Leucit hervorgegangen.

1g. Künstlicher Analcim 1d. 2 Tage mit K_2CO_3lösung behandelt.

1h. Künstlicher Analcim 1c. 4 Tage mit KCl lösung behandelt; lufttrocken.

	1g.	1h.
H_2O	1,21	1,10 *)
SiO_2	54,92	55,50
Al_2O_3	23,43	23,27
CaO	0,13	0,25
K_2O	18,73	19,03
Na_2O	1,22	0,85
	99,64	100

Zur Entscheidung der Frage, ob diese Umwandlung von künstlichem Analcim in Leucit auch an natürlichem Analcim ausführbar ist, wurden folgende Versuche mit letzterem angestellt.

1i. Analcim aus dem Fassathal; enthält Spuren von $CaCO_3$. Es wurden folgende 3 Proben Analcim digerirt:

1k. mit kohlensaurer Kalilösung 7 Monate lang **),

1l. mit kohlensaurer Kalilösung 4½ Monate,

1m. mit KCl lösung 3 Monate.

*) Ueber H_2SO_4 entweichen 0,26 %.

**) Der erhaltene künstliche Leucit wird auch nach dem Glühen durch HCl völlig zerlegt, wobei die SiO_2 sich theils flockig, theils gallertartig abscheidet; hervorgehoben sei noch, dass, bei später angestellten Versuchen, bei Anwendung 15procentiger K_2CO_3lösung, 6grm. Analcim im Laufe eines Monats völlig umgewandelt werden konnten.

	1i.	1k.	1l.	1m.
H_2O	8,80	0,98	0,89	0,98
SiO_2	56,32	56,03	55,87	56,38
Al_2O_3	22,00	22,20	22,29	22,39
CaO	0,51	0,60	0,60	0,45
K_2O		19,60	20,31	19,80
Na_2O	13,19	0,57		
	100,82	100	99,96	100

Zur Entscheidung des Einflusses der Temperatur wurde Analcimpulver mit K_2CO_3lösung behandelt:

1n. bei 40° 7 Monate,

1o. bei Zimmertemperatur 13½ Monate.

	1n.	1o.
H_2O	1,23	1,69
SiO_2	56,59	56,43
Al_2O_3	21,97	22,62
CaO	0,52	0,40
K_2O	20,23	17,82
Na_2O		1,04
	100	100

In allen Fällen ist der Analcim durch Kalisalzlösung in Leucit umgewandelt worden. Auch diese künstlichen Leucite lassen sich durch Digestion mit Natronsalzlösungen in Analcim überführen, wie folgende Analysen darthun. Es wurden behandelt mit NaCl lösung:

1p. der künstliche Leucit 1k. 8 Tage,
1q. „ „ „ 1l. 5 Tage,
1r. „ „ „ 1n. 3 Tage.

	1p.	1q.	1r.
H_2O	8,84	8,89	8,94
SiO_2	55,74	55,44	55,53
Al_2O_3	22,08	21,98	22,09
CaO	0,50	0,50	0,48
K_2O	0,00	0,00	0,00
Na_2O	12,84	13,19	12,94
	100	100	99,98

Natronsalze wandeln den Leucit in Analcim um, und umgekehrt wird letzterer durch Kalisalze in ersteren übergeführt.

Bei der, durch vorliegende Versuche nachgewiesenen, leichten Ersetzbarkeit des einen Alkalis durch das andere dürfen die kleinen Schwankungen im Kali- und Natrongehalt des

Analcims nicht auffallen; doch ist es fraglich, ob der hohe Kaligehalt (4,5 %) in dem Analcim von der Cyclopeninsel *) von einer späteren Umbildung im obigen Sinne herrührt; da der Wassergehalt von dem der kalifreien Analcime nicht abweicht, ist man wol gezwungen das Kali als völlig gleichwerthigen Vertreter des Natrons anzusehen.

Die Versuche über die Umwandlung des Analcims in Leucit haben vielleicht auch eine geologische Bedeutung: die viel besprochene Frage, wie es möglich ist, dass der strengflüssige Leucit den leicht schmelzbaren Augit, so zu sagen als Krystallisationskern, umschliesst, findet, wenn auch nicht ihre Entscheidung, so doch einen neuen Wegweiser zu derselben. Werden analcimführende Basalt-Augitporphyr-Tuffe, die sogenannte creta von den Cyclopeninseln etc. von kalihaltigen Gewässern durchsickert, so müssen die Analcime in Leucite umgewandelt werden. Es ist auch nicht nothwendig, dass die neugebildeten Leucite durchaus pseudomorphe Analcime sein müssen; treten zu einer Lösung, welche alle zur Analcimbildung erforderlichen Stoffe enthält, Kalisalze, so darf man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass in diesem Falle ein Gemenge von Analcim und Leucit, oder Leucit allein sich niederschlägt; der krystallisirende Leucit kann eine Menge andrer Mineralien umschliessen. Gelangt der so umgebildete Tuff in Regionen, wo Glühhitze herrscht, so werden alle Bestandtheile desselben bis auf den Leucit schmelzen, und man hat dann die oben berührten Erscheinungen der Umhüllung leichtflüssiger Mineralien durch den schwer schmelzbaren Leucit. Es soll durchaus nicht behauptet werden, dass der eben skizzirte Vorgang sich wirklich in der Natur ereignet hat, es soll nur vor der Verallgemeinerung gewarnt werden, dass aller Leucit plutonischen Ursprungs sei und die, durch Versuche gestützte, Möglichkeit einer neptunischen Entstehung dargethan werden **). Ein schwer wiegender Einwurf gegen letztere Entstehungsweise ist der Umstand, dass bis jetzt kein Leucit auf Gangspalten oder in Blasenräumen angetroffen ist, doch ergeben die in diesem Abschnitt mitgetheilten Versuche, dass die Zeolithe sich aus kaliarmen Lösungen abgeschieden haben, es konnten sich somit im besten Falle Leucite nur in sehr untergeordneter Menge bilden. Berücksichtigt man noch die leichte Umwandelbarkeit des Leucits durch Natronsalze, an

*) Rammelsberg, Handb. d. Min. Chem. S. 804.

**) G. vom Rath (Pogg. Ann. 147, pag. 263, 1872) berichtet über ein merkwürdiges Vorkommen von Leucit im Kalkstein und hebt die Schwierigkeit einer plutonischen Entstehungsweise hervor; vielleicht liegt hier ein neptunisch gebildeter Leucit vor, der nach Art der Zeolithe in dem Hohlraum des Kalksteins abgesetzt wurde

welchen die zeolithbildenden Lösungen relativ reich waren, so darf man kaum erwarten, neptunisch gebildete Leucite mit Zeolithen zusammen anzutreffen. Dagegen bleibt es zur Zeit unerklärlich, weshalb sich in Gesteinen, die von kalireichen Lösungen durchsickert wurden (Umwandlung des Augitporphyrs in Grünerde), *) keine neugebildeten Leucite vorfinden. Ein andrer sehr wesentlicher Einwand darf nicht verschwiegen werden, nämlich ob der künstliche Leucit und Analcim auch wirklich identisch sind mit den natürlichen Mineralien, ein Einwurf, der zur Zeit nicht zu beseitigen ist. Dass die künstlichen Leucite und Analcime einen grösseren Wassergehalt aufweisen als die natürlichen, darf weniger auffallen, da bei der langdauernden Einwirkung heisser, concentrirter Salzlösungen secundäre Zersetzungen unvermeidlich sind, auch zeigen manche in der Natur vorkommende, wohl etwas veränderte Leucite und Analcime einen erhöhten Wassergehalt **); bedenklicher ist schon die Thatsache, dass die künstlich dargestellten Mineralien sehr viel rascher (fast im Verhältniss von Tagen zu Monaten) gegen Salzlösungen reagiren als die natürlichen, eine Erscheinung, die bei allen künstlich umgewandelten Mineralien auftritt. Vielleicht hängt die grössere Empfindlichkeit gegen chemische Agentien mit dem Amorphismus der künstlichen Umwandlungsproducte zusammen. Als eine Partie des künstlichen Leucits 1k. der heftigsten, durch ein Gebläsefeuer zu erzielenden Weissgluth eine Stunde lang ausgesetzt wurde, war das feine Pulver nur schwach zusammengebacken und mit dem Finger zerdrückbar; die Strengflüssigkeit kommt somit auch dem künstlichen Leucit zu, doch folgt noch nicht, dass der geglühte und ungeglühte künstliche Leucit identisch sind, sie könnten auch metamer sein. Als der geglühte künstliche Leucit mit concentrirter NaCl lösung 8 Tage bei 100° behandelt wurde, also unter Umständen, wo der ungeglühte künstliche Leucit völlig in Analcim umgewandelt wird, erwies sich, dass durch das Glühen die Fähigkeit, sich rasch mit Natronsalzen umzusetzen, stark herabgedrückt war, doch nicht bis zu dem Grade wie bei dem natürlichen Leucit, wie folgende Analyse darthut.

*) Es wird festzustellen sein, welche Mineralien das Kali zur Umwandlung des Augits in Grünerde lieferten; waren es etwa im Augitporphyr vorhandene Leucite, die zersetzt wurden, so konnten sich unter diesen Umständen kaum neue Leucite bilden.

**) Die künstlichen Leucite 1k. bis 1o. führen im lufttrocknen Zustande 0,2 bis 0,4% Wasser mehr, was wohl hygroscopisches sein dürfte. Uebrigens muss die Möglichkeit zugegeben werden, dass das Wasser in den künstlichen Leuciten nicht von secundären Processen herrührt, sondern ein wesentlicher Bestandtheil des Kalisilicats ist; letzteres wäre dann nicht mehr Leucit; es wäre wichtig zu erfahren, ob die in plutonischen Gesteinen auftretenden Leucite wasserreicher sind als die Lavaleucite.

1s. Künstlicher Leucit 1k. geglüht und dann mit NaCl lösung behandelt.

H_2O	2,51
SiO_2	55,90
Al_2O_3	22,68
CaO	0,45
K_2O	14,46
Na_2O	4,00
	100

Raschen Aufschluss würden vielleicht thermochemische Versuche ergeben; zeigen die, beim Auflösen von künstlichem und natürlichem Leucit in Flusssäure sich entwickelnden Wärmemengen grosse Differenzen, so muss man die Identität beider Silicate aufgeben. Vielleicht wird auch auf folgendem Wege Aufschluss erlangt werden können: künstlicher und natürlicher Leucit, mit der, dem Kaligehalt aequivalenten, Chlornatriummenge behandelt, können nur zum Theil in Analcim übergeführt werden; stellen sich nach langer Digestion*) bedeutende Unterschiede im Verhältniss von unverändertem Leucit zu umgewandeltem heraus, so muss man auf Nichtidentität der Leucite schliessen. Da es wichtig war, auch den in plutonischen Gesteinen vorkommenden Leucit auf etwaige Verschiedenheit von dem in der Lava enthaltenen zu prüfen, das erstere Mineral aber nicht in genügender Menge beschafft werden konnte, wurde eine Ausführung des angedeuteten Planes vorläufig aufgegeben. Es darf übrigens bei der Anstellung derartiger Versuche über Massenwirkung ein Einwand nicht verschwiegen werden: nämlich, dass die Silicate durch die langdauernde Einwirkung der Wärme **) oder durch starke Temperaturschwankungen Veränderungen ihrer Constitution erleiden können. So tritt der Gehlenit mit $MgCl_2$ lösung rasch in Wechselwirkung; als jedoch in einem Fall, nach 8tägiger, sehr energischer Umsetzung, die Digestion statt bei 100° bei Zimmertemperatur für einige Zeit vorgenommen und dann wieder zur Behandlung bei 100° zurückgekehrt wurde, war die Umsetzung selbst nach wochenlanger Versuchsdauer kaum wahrnehmbar, obwohl der grösste Theil des Kalks noch nicht ersetzt war. Jedenfalls, sollte sich auch die Nichtidentität des natürlichen und künstlichen Leucits herausstellen, entscheiden die Versuche eine mehrfach discutirte Frage: die Umwandlung eines wasserreichen Minerals

*) Parallelversuche müssen feststellen, wann im Process Gleichgewicht eingetreten ist.

**) Um nicht zu viel Zeit zu verlieren, wird man in den meisten Fällen erhöhte Temperatur nicht missen können.

in ein wasserarmes auf nassem Wege, ohne Beihilfe von erhöhter Temperatur ist experimentell erwiesen.

Die bekannten Pseudomorphosen von Orthoklas nach Analcim und Oligoklas nach Leucit können durch Einwirkung von kieselsauren Alkalien auf die betreffenden Mineralien entstanden sein; es wurde daher der künstliche Leucit 1l. 2 Tage mit einer Lösung von $Na_2O\ 3\ SiO_2$ behandelt, und der künstliche Analcim 1r. einer 3tägigen Digestion mit gelöstem $K_2O\ 3\ SiO_2$ unterworfen.

1t. Leucit 1l. mit $Na_2O\ 3\ SiO_2$.
1u. Analcim 1r. mit $K_2O\ 3\ SiO_2$.

	1t.	1u.
H_2O	9,00	1,45
SiO_2	55,74	56,57
Al_2O_3	21,99	21,92
CaO	0,40	0,50
K_2O		18,96
Na_2O	12,87	0,60
	100	100

Es hat dieselbe Umwandlung stattgefunden, wie bei den früheren Versuchen, ohne dass sich Kieselsäure zu den Silicaten hinzuaddirt hätte; da der Einwand offen blieb, dass die künstlichen Mineralien mit den natürlichen nicht identisch seien, und deshalb die Umwandlung in Feldspath ausblieb, wurden die Versuche mit den natürlichen Mineralien angestellt.

1v. Analcim mit $K_2O\ 4\ SiO_2$ 4 Monate behandelt; lufttrocken.

1w. Leucit mit $NaO\ 4\ SiO_2$ 4 Monate behandelt; lufttrocken.

	1v.	1w.
H_2O	2,22 *)	9,48 **)
SiO_2	58,56	68,95
Al_2O_3	20,00	11,82
CaO	0,60	0,20
K_2O	18,62	1,01
Na_2O		8,54
	100	100

Obwohl geringe Mengen Substanz (je 3 grm. der fein gepulverten Mineralien) in Arbeit genommen wurden, erfolgte die Umsetzung sehr viel langsamer als bei den früheren Ver-

*) Ueber H_2SO_4 entweichen 0,79 %.
**) Ueber H_2SO_4 entweichen 2,36 %.

suchen, wo die einwirkenden Alkalisalze an starke Säuren gebunden waren. Die resultirenden Producte sind nicht homogen; der Analcim hat wesentlich dieselbe Veränderung erlitten, wie bei den früheren Versuchen (1 k. etc.), doch erkannte man unter dem Mikroskop neben dem feinkörnigen Pulver hier und da flockige Partien,*) die wohl kieselsäurereicher sind als der Durchschnitt. Der Leucit war grösstentheils in eine zähe, schwer auszuwaschende Verbindung übergeführt und hatte neben Wasser viel Natron und Kieselsäure aufgenommen; die Zusammensetzung des Umwandlungsproducts weicht völlig von der der Feldspäthe und Zeolithe ab.**) Der Versuch 1 t. mit dem künstlichen Leucit ergab ein wesentlich anderes Resultat, es soll durch künftige Versuche entschieden werden, ob eine verschiedene Constitution der angewandten Mineralien, oder ob die verschiedenen Umstände der Behandlung dies bewirkt haben.

Da es möglich ist, dass bei der Umwandlung des Analcims in Feldspath nicht eine Kieselsäureaddition stattfindet, sondern ein Theil der Thonerde und des Natrons austritt, wurde Analcim mit Kalilauge von verschiedener Concentration behandelt, um eine etwaige Thonerdealkaliabspaltung zu bewirken; in allen Fällen wurde neben dem Ersatz des Natrons durch Kali etwas Thonerde, aber viel Kieselsäure abgespalten, es bildeten sich wasserhaltige, kieselsäureärmere Verbindungen. Die Zusammensetzung eines solchen, durch zweimonatliche Digestion mit Kalilauge erhaltenen Umwandlungsproducts ist aus der Analyse 1 x. ersichtlich.

	1 x.
H_2O	7,78
SiO_2	41,65
Al_2O_3	27,05
CaO	0,20
K_2O	23,36
Na_2O	0,45
	100,49

Durch fünftägige Behandlung des Silicats 1 x. mit NaCl-lösung wurde alles Kali durch Natron ersetzt, der Wassergehalt des resultirenden Natronsilicats betrug 12,31 %; ebenso rasch konnte das Kali gegen Kalk (Digestion mit $CaCl_2$ lösung) ausgetauscht werden, und enthielt das Kalksilicat 17,10 % Wasser.

*) Vielleicht verdanken diese Silicate nur secundären Processen ihre Entstehung.

**) Das Silicat 1 w. wird durch Wasser etwas zerlegt, wenigstens reagirte das zum Auswaschen benutzte, heisse Wasser, auch bei sehr lange fortgesetztem Waschen, schwach alkalisch.

Zur Entscheidung der Frage, ob der im Gabbro Toskanas vorkommende Pikranalcim*) durch Einwirkung von Magnesialösungen auf Analcim oder Leucit entstanden ist, wurden folgende Versuche angestellt.

1 y. künstlicher Leucit,

1 z. künstlicher Analcim, beide sechs Monate mit $MgCl_2$-lösung behandelt.**)

	1 y.	1 z.
H_2O	14,10	15,52
SiO_2	59,26	55,12
Al_2O_3	23,94	23,30
K_2O	0,34	
Na_2O		0,44
MgO	2,36	5,62
	100	100

Es hat nur ein theilweiser Ersatz der ausgetretenen Alkalien und des Kalks durch Magnesia stattgefunden, es haben sich pyrargillitartige Verbindungen gebildet; doch ist möglich, dass der unvollständige Ersatz nur Folge secundärer Processe ist, es wurde nämlich mit sehr concentrirter Chlormagnesiumlösung gearbeitet.***)

2. Unter den Zeolithen finden sich mehrere, deren Zusammensetzung, bis auf den Wassergehalt, sich durch die gleiche empirische Formel ausdrücken lässt, wie die des Leucits und Analcims:

$RO\,Al_2O_3\,4\,SiO_2\,n\,H_2O$

$RO = K_2O$: Leucit.

$= Na_2O$: Analcim.

$= CaO$: Caporcianit, Leonhardit, Laumontit.

$= CaO +$ Alkali: Herschelit, Gmelinit, Phillipsit, Varietäten des Chabasit?.

Abgesehen von der Analcimpseudomorphose nach Leucit, ist bis jetzt keins der genannten Mineralien in der erborgten Form eines derselben Gruppe angetroffen worden, doch ist es möglich, dass manche von ihnen umgewandelte Leucite sind. Es wird bei künftigen Untersuchungen das Zusammenvorkommen der verschiedenen Zeolithe zu berücksichtigen sein, um statistisch zu entscheiden, ob Gesetzmässigkeiten in der Vergesellschaftnng obwalten. Trifft man die genannten Mineralien häufiger

*) Rammelsberg Handb. d. Min. Chem. pag. 805.

**) Die Einwirkung von $MgCl_2$ auf die natürlichen Mineralien erfolgt sehr langsam.

***) Bemerkt sei, dass die Silicate 1 y. und 1 z. hartnäckig Spuren von Chlor zurückhielten, die durch Auswaschen nicht entfernt werden konnten.

mit einander als mit sehr abweichend constituirten zusammen, so darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Zusammenvorkommen durch genetische Beziehungen bedingt ist; nicht in dem Sinne, als lägen lauter Pseudomorphosen vor, sondern dass die Lösung, welche etwa die zur Herschelitbildung geeignete Beschaffenheit hatte, auch am geeignetsten war, bei reichlicherem Zutritt von Kalisalzen, etwa Phillipsit abzuscheiden. Durch methodisch angestellte Versuche würden sich dann die übrigen Umstände der Zeolithbildung ermitteln lassen.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

2. künstlicher Leucit mit $CaCl_2$ lösung sechs Monate,

2a. künstlicher Analcim mit $CaCl_2$ lösung neun Monate behandelt.

	2.	2a.
H_2O	3,24	8,71
SiO_2	57,90	55,31
Al_2O_3	22,27	22,53
CaO	0,65	2,70
K_2O	14,98	
Na_2O	0,96	10,75
	100	100

Beim Leucit ist das ausgetretene Kali so gut wie gar nicht durch Kalk ersetzt worden,*) bei dem Analcim ist eine neunmonatliche Digestion nicht ausreichend gewesen, alles Natron durch Kalk zu ersetzen, doch darf man annehmen, dass aus einer Analcim abscheidenden Lösung nach reichlichem Zutritt von Kalksalzen, einer der oben genannten kalkhaltigen Zeolithe sich bilden kann.

Mit Gmelinit von Glenarm 2b.**) wurden folgende Versuche angestellt:

2c. 25 Tage mit KCl- und K_2CO_3 lösung behandelt.

2d. der Kaligmelinit 2c. 3 Tage mit $NaCl$ lösung behandelt.

2e. der Natrongmelinit 2d. 10 Tage mit $CaCl_2$ lösung behandelt.

Alle drei Proben wurden im lufttrockenen Zustande analysirt.

*) Bei beiden Versuchen wurde sehr concentrirte $CaCl_2$ lösung angewandt, secundäre Zersetzungen sind daher möglich; auch hier hielten die Silicate durch Wasser nicht entfernbare Spuren von Chlor zurück. Die Einwirkung von $CaCl_2$ auf natürlichen Leucit und Analcim geht äusserst langsam vor sich.

**) Enthielt sehr geringe Mengen Gangart beigemengt.

	2b.	2c.	2d.	2e.
H_2O	18,87	15,97*)	19,11**)	20,34***)
SiO_2	47,96	46,81	47,79	47,77
Al_2O_3	20,47	19,58	20,59	20,60
CaO	0,83	0,42	0,31	9,89
K_2O	1,87	17,22	0,70	
Na_2O	10,00		11,50	1,40
	100	100	100	100

Die Zusammensetzung dieses Gmelinits weicht von der der bisher untersuchten ab, namentlich ist der Kalkgehalt sehr gering, doch dürfen derartige Schwankungen nicht auffallen. Nach den mitgetheilten Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, dass je nach der wechselnden Zusammensetzung der Lösung auch der sich aus letzterer ausscheidende Gmelinit verschieden zusammengesetzt ist.

Herschelit von Aci reale 2f. war nach einmonatlicher Behandlung mit Chlorcaliumlösung in das Kalisilicat 2g. übergeführt.

	2f.	2g.
H_2O	19,45	16,12 †)
SiO_2	46,46	45,41
Al_2O_3	20,24	20,07
CaO	1,03	—
K_2O	3,87	18,10
Na_2O	8,95	0,30
	100	100

Leider langte das Material zu weiteren Versuchen nicht aus, namentlich nicht zur Entscheidung der Frage, ob die Umwandlungsproducte mit denen des Gmelinits identisch sind oder nicht. ††)

3. Der Nephelin, dessen Umwandlung in Natrolith und Liebenerit mehrfach beobachtet ist, erweist sich gegen Salzlösungen viel widerstandsfähiger als der Leucit. Elaeolith von Fredriksvärn 3. zeigte nach $7\frac{1}{2}$ monatlicher Digestion mit einer kohlensauren Kalilösung folgende Zusammensetzung 3a.

*) Ueber H_2SO_4 entwichen 3,88 %.

**) Ueber H_2SO_4 entwichen 2,02 %.

***) Ueber H_2SO_4 entwichen 2,67 %.

†) Lufttrocken; über H_2SO_4 entweichen 3.30 %; nach dem Glühen mit H_2O zusammengebracht, erwärmt sich das Silicat stark.

††) Laumontit setzt sich sehr langsam mit Kalisalzen um, Leonhardit von Schemnitz dagegen verhältnissmässig rasch, Laumontit und Leonhardit sind somit nicht identisch; Phillipsit und Caporcianit konnten nicht in genügender Menge beschafft werden.

	3.	3a.
H_2O	0,70	2,57
SiO_2	45,10	43,23*)
Al_2O_3	33,28	32,28
K_2O	5,05	9,69
Na_2O	16,36	12,60
	100,49	100,38

Ueberwiegt der Natronaustritt über die Kaliaufnahme, so gehen Liebeneritartige Producte hervor; doch gelang es bis jetzt nicht derartige Silicate durch Einwirkung freier CO_2 auf den umgewandelten Elaeolith 3a. hervorzubringen. Im folgenden sind zwei Analysen des Liebenerits aus dem Feldspathporphyr bei Boscampo (Predazzo) mitgetheilt.

	3b.	3c.**)
H_2O***)	6,34	6,02
SiO_2	42,73	44,61
Al_2O_3	36,11	35,78
Fe_2O_3	2,90	1,51
CaO	0,87	0,66
K_2O	9,25	9,65
Na_2O	1,21	0,96
MgO	0,59	0,81
	100	100

Das ins Silicat 3a. eingetretene Kali liess sich nach zweitägiger Behandlung mit NaCllösung durch Natron ersetzen, 3d., und dieses Silicat 3d. tauschte nach dreitägiger Digestion mit einer Lösung von K_2O3SiO_2, das zuletzt aufgenommene Natron gegen Kali wieder aus, 3e.; eine SiO_2 aufnahme fand dabei nicht statt.

	3d.	3e.
H_2O	3,97	2,79
SiO_2	43,46	43,42
Al_2O_3	32,51	32,15
K_2O	4,21	9,60
Na_2O	16,23	12,85
	100,38	100,81

Soll Elaeolith in Natrolith übergehen, so muss das Kali gegen Natron ausgetauscht, Wasser und Kieselsäure aufgenommen wer-

*) In die Kalilösung war etwas SiO_2 übergegangen.
**) Sehr wenig Gangart beigemengt.
***) Und Spur CO_2.

den. Als jedoch Elaeolith von Miask*) 3f. drei Monate mit NaCllösung und eine zweite Portion sechs Monate mit Na_2O2SiO_2-lösung behandelt wurde, war in keinem Fall eine merkliche Veränderung eingetreten; es wurde nun Elaeolithpulver mit einer Lösung von K_2O2SiO_2 sechs Monate digerirt, in der Absicht, erst das Natron durch Kali zu ersetzen, und dann das so veränderte Silicat durch Natronsalze umzuwandeln. Wie aus der Analyse 3g. ersichtlich, ist in der That die Kieselsäure vermehrt und ein Theil des Natrons durch Kali ersetzt worden, auch liess sich durch viertägige Digestion mit Na_2CO_3lösung das eingetretene Kali gegen Natron austauschen 3h., aber die ganze Umwandlung war zu wenig vorgeschritten, wobei die secundären Processe stark ins Gewicht fallen, und ist für die Deutung der Natrolithbildung aus Elaeolith nicht verwerthbar.

3f. Elaeolith von Miask.
3g. Elaeolith 6 Monate mit K_2O2SiO_2
3h. 3g. 4 Tage mit Na_2CO_3 behandelt**).

	3f.	3g.	3h.
H_2O	1,21	2,57	3,04
SiO_2	43,42	47,17	47,00
Al_2O_3	33,46	30,20	30,05
K_2O	5,43	7,15	5,10
Na_2O	16,44	12,91	13,98
	99,96	100	99,17

Wegen der nahen chemischen Beziehungen zu Nephelin war zu erwarten, dass die neuerdings in vielen Gesteinen nachgewiesenen Silicate, Sodalith, Hauyn und Nosean verhältnissmässig leicht einer Umwandlung in Zeolithe unterliegen. Ein hellgrüner Sodalith vom Vesuv***) 3i. wurde 7 Monate mit K_2CO_3-lösung behandelt, nach welcher Zeit ein Theil des Natrons durch Kali ersetzt war, doch hatten gleichzeitig starke secundäre Zersetzungen stattgefunden: ein Theil des Chlors und der Thonerde sind ausgetreten 3k. Dieses Kalisilicat liess sich durch sechstägige Digestion mit Na_2CO_3lösung in das Natronsilicat 3l., und durch einmonatliche Digestion mit $CaCl_2$lösung in das Kalksilicat 3m.†) umwandeln. Die Silicate 3k. bis 3m., sind im luftrockenen Zustande analysirt worden.

*) Der Vorrath von Elaeolith von Fredriksvärn war ausgegangen.
**) 3g. und 3h. lufttrocken analysirt.
***) Seine Zusammensetzung unterscheidet sich von der der bisher untersuchten durch den hohen SO_3 gehalt; es konnte an den sehr kleinen Stücken nicht entschieden werden, ob eine Mischung oder Verwachsung von Sodalith und Hauyn vorlag.
†) In Folge secundärer Zersetzungen ist nicht alles ausgetretene Kali durch Kalk ersetzt worden, auch war die Zeit zu kurz zur völligen Verdrängung des Kali.

	3i.	3k.	3l.	3m.
H_2O	0,99	2,88	2,98	3,37
SiO_2	33,71	34,96	35,21	35,01
Al_2O_3	32,06	28,91	29,22	29,23
CaO	4,53	4,37	4,53	5,19
K_2O	1,20	7,12	1,33	4,41
Na_2O	13,39	8,67	12,58	8,72
$NaCl$	5,14	4,22	4,36	4,10
Na_2SO_4	8,98	8,87	8,75	8,75
	100	100	98,96	98,78

Leider mussten eingehendere Versuche mit Elaeolith und Sodalith,*) ihrer grossen Resistenz wegen, vorläufig aufgegeben werden, doch sieht man, dass nächst dem Leucith die genannten Mineralien verhältnissmässig rasch in Zeolithe und ihnen ähnliche Verbindungen umgewandelt werden, sehr viel rascher als die säurearmen Feldspäthe, welche nach lang dauernder Einwirkung von Salzlösungen bis jetzt wenigstens keine Veränderung gezeigt haben.

4. Die Zusammensetzung des Natroliths, Scolecits, Mesoliths lässt sich durch eine gemeinsame empirische Formel ausdrücken: $RO\,Al_2O_3\,3\,SiO_2\,n\,H_2O$, und die folgenden Versuche sollen als Fingerzeige dienen, dass zwischen den genannten Mineralien ein genetischer Zusammenhang stattfindet.

Natrolith vom Hohentwiel 4. war nach fünfmonatlicher Digestion mit einer K_2CO_3lösung in das Kalisilicat 4a. umgewandelt, welches letztere durch dreitägige Digestion mit einer Na_2CO_3lösung 4b. und mit einer $NaCl$lösung 4c. wieder zu einem Natrolith regenerirt wurde, nach viertägiger Behandlung des regenerirten Natroliths 4c. mit KCllösung wurde wieder das Kalisilicat 4d. erhalten.

	4.	4a.	4b.	4c.	4d.
H_2O	9,96	9,30	9,79	10,16	9,29
SiO_2	47,61	42,92	46,48	46,08	42,87
Al_2O_3	27,31	26,04	27,98	27,86	25,84
K_2O		21,31			22,00
Na_2O	15,88	0,43	15,75	15,90	
	100,76	100	100	100	100

*) Nosean und Hauyn konnten nicht in genügender Menge beschafft werden; der dem Nephelin so nahe stehende Cancrinit war nach 7 monatlicher Einwirkung von K_2CO_3lösung so gut wie unverändert. Die Zusammensetzung des benutzten Cancrinits von Miask ist folgende: H_2O = 3,91. SiO_2 = 34,87. Al_2O_3 = 30,12. Fe_2O_3 = 0,30. CaO = 0,28. Na_2O = 18,48. $CaCO_3$ = 12,04. Summe = 100.

Da natürlicher Natrolith nach neunmonatlicher Behandlung mit einer $CaCl_2$lösung nur wenig umgewandelt war, wie aus der Analyse 4e. ersichtlich, wurde der künstliche Natrolith 4e. drei Monate mit einer $CaCl_2$lösung digerirt, in welchem Falle eine grössere, aber immer noch unbedeutende Natronmenge durch Kalk ersetzt wurde 4f.*)

	4e.	4f.
H_2O	10,19	10,76
SiO_2	44,34	44,20
Al_2O_3	29,10	28,95
CaO	0,86	2,94
Na_2O	15,51	13,15
	100	100

Scolecit **) von Island 5. war nach $4^1/_2$ monatlicher Digestion mit K_2CO_3 in ein Gemenge von $CaCO_3$ und Kalisilicat umgewandelt 5a., während eine fünfmonatliche Behandlung mit Na_2CO_3 nur eine schwache Substitution des Kalks durch Natron bewirkt hatte, 5b.

	5.	5a.	5b.
H_2O	13,89	7,56	13,08
SiO_2	46,27	35,67	45,22
Al_2O_3	26,16	20,2r	25,67
CaO	13,70	0,59	11,95
K_2O		17,45	
Na_2O	0,43		1,85
$CaCO_3$		18,52	2,95
	100,45	100	100,74

Das Kalisilicat 5a. liess sich nach viertägiger Einwirkung von Na_2CO_3lösung in einen Natrolith überführen. 5c., 5d. ist die Zusammensetzung des Silicats nach Abzug der 19,16 % betragenden Menge $CaCO_3$.

5e. Der künstliche Natrolith 5c. durch 18tägige Behandlung mit $CaCl_2$lösung wieder in einen Scolecit übergeführt.

5f. Natürlicher Scolecit 27 Tage mit KCllösung behandelt und das resultirende Kalisilicat durch 4tägige Digestion mit $NaCl$lösung in einen Natrolith übergeführt. ***)

*) In beiden Fällen sind die secundären Zersetzungen an dem vom frischen Natrolith stark abweichenden Verhältniss der Al_2O_3 zur SiO_2 erkenntlich; das Silicat 4f. hielt Spuren von Cl hartnäckig zurück.

**) Entgegen den gewöhnlichen Angaben wird dieser Scolecit durch HCl unter Gelatiniren der SiO_2 zerlegt.

***) Natürlicher Scolecit setzt sich mit $NaCl$lösung äusserst langsam um.

	5c.	5d.	5e.	5f.
H_2O	8,37	10,35	11,18	10,39
SiO_2	38,27	47,35	37,00	46,52
Al_2O_3	21,43	26,51	20,71	26,84
CaO	0,70	0,86	11,04	1,49
K_2O	0,29	0,35		
Na_2O	11,78	14,58	1,55	14,76
$CaCO_3$	19,16		18,52	
	100	100	100	100

Mit Mesolith von Island 6. wurden folgende Versuche angestellt.

6a. Mesolith mit KCl lösung 27 Tage digerirt.*)

6b. Der Kalimesolith 6a. 4 Tage mit NaCl lösung digerirt.

6c. Der künstliche Natrolith 6b. 18 Tage mit $CaCl_2$-Lösung behandelt.

	6.	6a.	6b.	6c.
H_2O	12,78	9,33	10,00	10,18
SiO_2	45,96	43,63	46,88	47,44
Al_2O_3	26,69	25,19	27,22	27,20
CaO	9,47			1,15
K_2O		21,54		
Na_3O	5,09	0,31	15,90	14,03
	100	100	100	100

Aus dem Versuchen 4. bis 6c. ist ersichtlich, dass Natrolith, Scolecit und Mesolith in einander umgewandelt werden können, und man darf mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass wenn zu einer Lösung, welche alle zur Natrolithbildung erforderlichen Bedingungen in sich vereinigt, Kalksalze treten, Mesolith oder Scolecit neben Natrolith daraus abgeschieden werden; ferner ist zu vermerken, dass aus einer Scolecit abscheidenden Lösung, nach Beimengung von Natronsalzen, Mesolith oder Natrolith herauskrystallisiren; auch ist das wechselnde Verhältniss von Kalk zu Natron im Mesolith und Galaktit nicht auffallend und hängt wohl mit den Schwankungen des Kalk- und Natrongehalts der Mutterlösung zusammen. Eine Stütze für diese Deductionen lässt sich aus dem bisherigen Material nicht liefern, es muss bei künftigen Untersuchungen festgestellt werden, ob Natrolith, der mit $CaCO_3$ oder Kalksilicaten innig**) vermengt ist, Mesolith oder Scolecit enthält, oder ob mit Natronsilicaten verwachsener Scolecit Mesolith führt.

*) NaCl lösung wirkt auf Mesolith sehr langsam ein.

**) Nur bei inniger Verwachsung darf man annehmen, dass die Lösung gleichzeitig Kalk und die Bestandtheile des Natroliths enthielt; sitzen etwa grössere Natrolithkrystalle auf Kalkspath, so ist obige Annahme zwar nicht absolut unzulässig, aber auch nicht sehr wahrscheinlich. Sollte sich herausstellen, dass $CaCO_3$ haltige Natrolithe oft Mesolith-frei sind, so sind obige Deductionen für den experimentirenden Chemiker noch nicht hinfällig: es kommt nicht nur auf die constituirenden Stoffe, sondern auch auf die Mengenverhältnisse an, ja selbst die Gegenwart von Stoffen, die gar nicht in das sich bildende Silicat eintreten, kann nothwendig sein. Beispielsweise wird der Scolecit durch NaCl lösung sehr schwierig in Natrolith übergeführt. Sickern über einen Scolecit kalihaltige Lösungen, so wird er leicht in einen Kaliscolecit umgewandelt, und wenn dann natronführende Gewässer hinzutreten, erfolgt die Metamorphose des Kaliscolecits in Natrolith ebenfalls rasch. Hier hat die Gegenwart der Kalisalze bewirkt, dass die Umwandlung auf einem Umwege rascher vor sich geht als die directe, in anderen Fällen mag das KCl oder ein anderer Stoff als Bedingung der Bildung unerlässlich sein.

Die Annahme von Fuchs, dass der Mesolith ein Gemenge (Legirung) von Natrolith und Scolecit darstellt, ist sehr wahrscheinlich, doch treten hier ähnliche Erscheinungen auf wie bei den Feldspäthen im ersten Abschnitt constatirt werden konnten. Natrolith, Scolecit und Mesolith werden durch Kalisalze leicht umgewandelt (4a., 5a., 6a.) und die Kalisilicate gehen bei der Behandlung mit NaCl sehr rasch in Natrolith über, doch sind diese künstlichen Natrolithe nicht völlig identisch. Behandelt man sie nämlich mit $CaCl_2$ lösung, so wird der aus Natrolith erhaltene künstliche Natrolith 4c. und der aus Mesolith entstandene Natrolith 6b. sehr schwer, der aus Scolecit hervorgegangene Natrolith 5c. sehr leicht in Scolecit umgewandelt. Die Scolecitsubstanz im Mesolith verhält sich somit abweichend von dem eigentlichen Scolecit und steht in ihrem chemischen Verhalten dem Natrolith näher.

Die Zusammensetzung des Edingtonits ist zur Zeit nicht sicher festgestellt, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass das atomistische Verhältniss der feuerbeständigen Bestandtheile zu einander mit dem im Natrolith übereinstimmt. Als künstlicher Natrolith 5f. zwölf Tage mit $BaCl_2$ lösung behandelt wurde, resultirte das Silicat 6d., welches mit dem Edingtonit fast übereinstimmt.

	6d.
H_2O	13,06
SiO_2	37,50
Al_2O_3	21,85
CaO	1,17
BaO	25,38
Na_2O	1,04
	100

Man darf annehmen, dass, wenn zu einer Natrolith abscheidenden Lösung Barytsalze treten, Edingtonit herauskrystallisirt. —

Der Farölith von Faröe 6e. unterscheidet sich, abgesehen vom geringeren SiO_2 gehalt, von dem Mesolith durch sein verschiedenes Verhalten gegen Salzlösungen; er wird durch einmonatliche Digestion mit KCl lösung äusserst wenig verändert, dagegen wirkt eine Lösung von Kalicarbonat recht energisch ein. Dieses verschiedene Verhalten von Kali, je nachdem es mit Kohlensäure oder starken Säuren verbunden ist, konnte in mehreren Fällen (Leonhardit, Comptonit) constatirt werden, und rührt wohl in erster Reihe von der verschiedenen Affinität der zur Wirkung gelangenden Basen und Säuren her. Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei Anwendung von kohlensaurem Kali der Kalk als unlösliches Carbonat austritt, die Rückbildung des Kalisilicats in Kalksilicat ist somit auf ein Minimum beschränkt.

	6e.
H_2O	13,76
SiO_2	39,98
Al_2O_3	29,62
CaO	11,77
Na_2O	4,87
	100

Nach 3monatlicher Behandlung mit K_2CO_3 lösung war Farölith in das Kalisilicat 6f. umgewandelt worden, und letzteres liess sich durch fünftägige Digestion mit Na_2CO_3 lösung in das Natronsilicat 6g., und durch $1\frac{1}{2}$ monatliche mit $CaCl_2$ lösung in das Kalksilicat 6h. überführen. Zum Vergleich wurde Farölith drei Monate mit Na_2CO_3 lösung behandelt und ist die Zusammensetzung des resultirenden Silicats aus 6i. ersichtlich. Sämmtliche Proben sind im lufttrocknen Zustande analysirt.

	6f.	6g.	6h.	6i.
$CaCO_3$	16,21	16,68	15,92	9,76
H_2O	9,13	15,93	15,21	14,80
SiO_2	32,13	31,62	31,47	35,29
Al_2O_3	22,55	23,25	22,65	25,36
CaO			11,05	4,93
K_2O	19,98		3,70	
Na_2O		12,52		9,86
	100	100	100	100

Das wechselnde Verhältniss von CaO zu Na_2O im Farölith ist, nach den Versuchen zu schliessen, wohl eine Folge der

wechselnden Zusammensetzung der Lösung, aus welcher das Mineral sich abschied; auch ergiebt sich aus dem Versuch 6i., dass der Farölith ebenso wie der Scolecit durch K_2CO_3 rascher umgewandelt wird, als durch Na_2CO_3, doch darf man bei dem Mangel an Thatsachen derartige Ergebnisse nur mit grösster Vorsicht verallgemeinern, wie folgende Versuche darthun.

Das unter 6k. analysirte, rosafarbige, feinstrahlige Mineral (angeblich Caporcianit) vom Monte Catine (Caporciano) ist offenbar ein Farölith. Als gleiche Mengen des Minerals: 6l. mit K_2CO_3 lösung, 6m. mit Na_2CO_3 lösung 2 Monate digerirt wurden, resultirten folgende Verbindungen:*)

	6k.	6l.	6m.
$CaCO_3$		3,34	12,45
H_2O	14,03	12,51	19,46
SiO_2	43,07	40,86	38,80
Al_2O_3	27,22	26,44	24,79
CaO	13,04	10,87	4,81
K_2O	0,35	3,97	
Na_2O	2,44	2,01	9,69
	100,15	100	100

Hier hat das Natronsalz sehr viel energischer eingewirkt als das Kalisalz, was um so auffallender ist, als die Farölithe 6k. und 6e. keine sehr abweichende Zusammensetzung besitzen.

Mit Thomsonit von Kilpatrick 6n. **) wurden folgende Versuche angestellt:

6o. Thomsonit $3\frac{1}{2}$ Monate mit K_2CO_3 lösung behandelt; KCl-Lösung wirkt auf Thomsonit äusserst langsam ein.***)

6p. Kalithomsonit 6o. 5 Tage mit Na_2CO_3 lösung behandelt.

6q. Kalithomsonit 1 Monat mit $CaCl_2$ lösung behandelt.

6r. Thomsonit $3\frac{1}{2}$ Monate mit Na_2CO_3 lösung digerirt.

---

*) Lufttrocken analysirt.

**) Der Thomsonit umschloss stellenweise rosafarbige, strahlige, rundliche Einlagerungen von Albit; letzteres Mineral war somit gleichzeitig mit dem wasserhaltigen Thomsonit auf nassem Wege gebildet worden. Die Zusammensetzung des Albits ist folgende: H_2O 0,48, SiO_2 67,85, Al_2O_3 19,92, CaO 0,25, Na_2O 11,50, Summe 100.

***) Es sei hervorgehoben, dass in den ersten 2 Tagen die Einwirkung des KCl eine verhältnissmässig starke war, dann aber plötzlich gehemmt wurde; dieselbe Erscheinung konnte fast bei allen hier mitgetheilten und einer grossen Zahl noch nicht zum Abschluss gebrachter Versuche beobachtet werden und rührt wohl davon her, dass die Mineralien, obwohl möglichst frisches Material in Arbeit genommen wurde, sehr geringe Mengen veränderter Substanz beigemengt enthielten, welche letztere rascher mit Salzen in Wechselwirkung trat.

Alle Proben sind lufttrocken analysirt worden.

	6 n.	6 o.	6 p.	6 q.	6 r.
$CaCO_3$		14,59	14,91	14,03	9,16
H_2O	13,27	8,77	14,96	14,56	12,15
SiO_2	37,21	30,60	30,39	30,43	34,14
Al_2O_3	31,72	25,13	24,98	25,66	28,29
CaO	13,60	2,83	2,94	11,65	7,77
K_2O		17,53		2,99	
Na_2O	4,20	0,55	11,82	0,68	8,49
	100	100	100	100	100

Auch beim Thomsonit hat das Kalisalz (6 o.) rascher eingewirkt als das Natronsalz (6 r.).

5. Chabasit von Aussig 7. wurde 5 Monate mit $BaCl_2$-lösung behandelt, nach welcher Zeit aller Kalk durch Baryt ersetzt war, 7 a.; nach 15tägiger Digestion des Barytsilicats mit $CaCl_2$lösung hatte sich der grösste Theil des Baryts wieder gegen Kalk ausgestauscht 7 b.

	7.	7 a.	7 b.
H_2O	21,40 *)	16,82	17,23
SiO_2	47,50	40,59	46,49
Al_2O_3	20,00	17,06	19,57
CaO	10,20		5,71
K_2O	1,24	0,20	
Na_2O	0,23		
BaO		25,33	10,70
	100,57	100	100

Die Zusammensetzung des Barytharmotoms und mancher Varietäten des Chabasits kann durch die empirische Formel $ROAl_2O_35SiO_2nH_2O$ ausgedrückt werden, ferner fand Schröder**) in dem Chabasit von Oberstein (bekannter Fundort des Harmotoms) kleine Mengen Baryt und Strontian: sollten die beiden Mineralien häufig zusammen vorkommen, so darf man wohl einen genetischen Zusammenhang zwischen ihnen statuiren. Gewässer, welche Chabasit absetzen, erlangen durch Barytzutritt die Fähigkeit Harmotom abzuscheiden, Harmotom bildende Gewässer scheiden nach Kalkbeimengung Chabasit ab.***)

*) Nach 1 monatlichem Stehen über H_2SO_4 verlor der Chabasit 4,08 % H_2O.

**) Jahrb. f. Min. 1860, pag. 795.

***) Als natürlicher Harmotom mit einer Lösung von $CaSO_4$ und $NaCl$ fast 6 Monate bei 100° behandelt wurde, war nur sehr wenig Baryt durch Kalk und Natron ersetzt.

Mit dem Chabasit wurden noch folgende Versuche angestellt: *)

7 c. Chabasit 3 Tage mit KCllösung behandelt.

7 d. Der Kalichabasit 7 c. mit $CaCl_2$lösung 20 Tage behandelt.

7 e. 7 c. mit NaCllösung 6 Tage behandelt.

	7 c.	7 d.	7 e.
H_2O	14,99	18,23	18,14
SiO_2	48,77	49,86	50,59
Al_2O_3	19,17	19,33	19,90
CaO		10,45	
K_2O	16,86	2,13	
Na_2O	0,21		11,37
	100	100	100

Bei der sehr raschen Einwirkung der Alkalisalze darf der wechselnde Alkali- resp. Kali- und Natrongehalt der Chabasite nicht auffallen. Der von Suckow**) analysirte kalireiche Chabasit ist wohl, wie Rammelsberg bemerkt, verändert, auch dürfte ein Theil des Wassers basisches sein.

Im Folgenden sind einige Versuche über das Verhalten des in den umgewandelten Chabasiten gebundenen Wassers mitgetheilt. Im lufttrocknen Zustande enthält der Kalichabasit 7 c. 16,98% Wasser; über der Berzeliuslampe geglüht und dann mit Wasser befeuchtet, erwärmt sich das Pulver sehr stark und nimmt fast alles Wasser 16,10% (lufttrocken) auf; man kann das Glühen und Befeuchten mit Wasser wiederholen, der Erfolg ist derselbe. Lässt man die herrschende Annahme gelten, dass das nach dem Glühen von den Silicaten wieder aufnehmbare Wasser Krystallwasser ist, so würde der Kalichabasit höchstens 0,88 %***) basisches Wasser enthalten, ja vielleicht nicht einmal soviel, denn aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Silicat stellenweise einer zu starken Hitze ausgesetzt gewesen. Wird nämlich der Kalichabasit sehr heftig geglüht bis zur schwachen Frittung, so erwärmt er sich mit Wasser nicht mehr und nimmt nach 2monatlichem Stehen unter Wasser bloss 3,84% (lufttrocken) Wasser auf; doch muss hinzugefügt werden, dass in der Zwischenzeit angestellte Wägungen eine

*) Später fand ich, dass schon Eichhorn (Pogg. Ann. 105, pag. 126, 1858) Chabasit mit Salzlösungen behandelte und den Einfluss der chemischen Masse constatirte.

**) Rammelsberg, Handb. d. Min. Chem. pag. 819.

***) Der nicht geglühte Kalichabasit wurde 10 Tage mit caustischer Kalilauge bei 100° behandelt, doch fand kein Ersatz etwaigen basischen Wassers durch Kali statt.

beständige Zunahme des Wassergehalts ergaben, es ist möglich, dass nach sehr langer Zeit der ursprüngliche Wassergehalt erreicht wird. Der Natronchabasit 7e. enthält lufttrocken 19,33 % Wasser; auf der Berzeliuslampe geglüht und mit Wasser befeuchtet, erwärmt er sich schwächer als der Kalichabasit und hat selbst nach 1monatlichem Stehen unter Wasser nur 8,39 % (lufttrocken) Wasser aufgenommen. Soll man nun annehmen, dass das fehlende Wasser basisches ist? ist es nicht vielmehr sehr wahrscheinlich, dass der Kali- und Natronchabasit, die sich leicht in einander überführen lassen, gleich constituirt sind, und, wenn überhaupt, gleich viel basisches Wasser enthalten? Man sieht, wie unsicher derartige Schlüsse sind. Aus den mitgetheilten Versuchen geht jedenfalls hervor, dass erst zahlreiche Experimentaluntersuchungen an natürlichen und künstlichen Silicaten angestellt werden müssen, ehe aus dem Verhalten des gebundenen Wassers auf seine chemische Rolle zurückgeschlossen werden darf *).

6. Rother Stilbit vom Fassathal 8. hatte nach 8tägiger Behandlung mit KCl lösung die starken Basen grösstentheils gegen Kali ausgetauscht 8a. 20 Tage mit $CaCl_2$ lösung behandelt, ging der Kalistilbit 8a. wieder in den Kalkstilbit 8b. über; der natürliche Stilbit 6 Tage mit NaCl-Lösung digerirt, war in das Natronsilicat 8c. umgewandelt.

	8.	8a.	8b.	8c.
H_2O	15,54	10,42	13,97	13,37
SiO_2	60,24	61,48	61,32	61,88
Al_2O_3 **)	15,53	15,52	15,60	16,10
CaO	6,39	1,50	7,08	1,53
K_2O	0,39	10,84	2,03	
Na_2O	1,91	0,24		7,12
	100	100	100	100

Der rothe Stilbit war durch beigemengte Gangart etwas verunreinigt; nach Abschluss der mitgetheilten Versuche konnte reiner Stilbit beschafft werden und wurden an demselben folgende Versuche angestellt.

8d. Stilbit von Bernfjord (Island), derselbe war mit dem Mesolith 6 verwachsen.

*) Auch Rammelsberg fand (Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1869, p. 197), dass die wahrscheinlich gleich constituirten Mineralien Natrolith und Scolecit sich nach stärkerem Glühen verschieden verhalten; der Scolecit hydratisirt sich nicht, wohl aber der Natrolith. Es wäre wichtig zu erfahren, ob sich alle geglühten Kalksilicate schwerer hydratisiren als die gleich constituirten Alkalisilicate.

**) Und Fe_2O_3.

8e. Stilbit 18 Tage mit KCl lösung behandelt; lufttrocken.

8f. 8e. 5 Tage mit NaCl lösung behandelt; lufttrocken.

	8d.	8e.	8f.
H_2O	16,07	11,54	15,61
SiO_2	56,65	56,83	57,32
Al_2O_3	17,39	16,79	16,99
CaO	8,03	0,25	0,30
K_2O	0,50	14,59	0,43
Na_2O	1,36		9,35
	100	100	100

Die Versuche erläutern, wie aus einer Lösung, je nach dem Kalk- oder Alkaligehalt derselben, Stilbite (Epistilbite, Parastilbite) verschiedener Zusammensetzung sich bilden können, jedenfalls ist der von S. v. Waltershausen *) im Epistilbit (Bernfjord) gefundene hohe Kaligehalt nicht mehr auffallend. —

Desmin von den Faröern 9. war nach 13tägiger Behandlung mit KCl lösung in ein Kalisilicat 9a. umgewandelt; letzteres wurde nach 20tägiger Digestion mit $CaCl_2$ lösung wieder in einen Desmin 9b. zurückgeführt. Der Natrondesmin 9c. wurde durch 3tägige Behandlung des Kalidesmin 9a. mit NaCl-Lösung erhalten.

	9.	9a.	9b.	9c.
H_2O	18,62	10,02	17,63	15,92
SiO_2	55,26	56,90	55,10	56,11
Al_2O_3	17,36	17,43	17,53	17,34
CaO	7,55		8,62	0,10
K_2O		15,65	1,05	
Na_2O	1,93			10,53
	100,72	100	100	100

Es scheint, dass der Baryt und Strontian führende Brewsterit dem Stilbit oder Desmin analog constituirt ist. Desmin mit $BaCl_2$ lösung einen Monat behandelt, war in folgendes Silicat umgewandelt.

	9d.
H_2O	13,67
SiO_2	49,37
Al_2O_3	15,51
CaO	0,40
BaO	21,05
	100

*) Rammelsberg, Handb. d. Min. Chem. pag. 824.

Es ist wahrscheinlich, dass eine Stilbit oder Desmin abscheidende Lösung nach Zutritt von Baryt- und Strontiansalzen Brewsterit bilden wird.

7. Der auffallende Unterschied im Verhalten der Natron- und Kalisalze gegen Scolecit und Mesolith veranlasste ein weiteres Verfolgen des Gegenstandes. Je 1,8 grm. Stilbit wurden mit der dem Kalkgehalt aequivalenten Menge KCl und NaCl, beide Salze in 100 Cctm. H_2O gelöst, 9 Tage bei 100° digerirt: in die KCl lösung waren 0,028 grm., in die NaCl lösung 0,01 grm. Kalk übergegangen. Es wurden je 3 grm. Chabasit mit der dem Kalkgehalt aequivalenten KCl menge, und mit der dem Kalk-+-Kaligehalt aequivalenten NaCl menge*), 10 Tage bei 100° digerirt. Die Zusammensetzung des mit KCl behandelten Chabasits zeigt die Analyse 10, die des mit NaCl digerirten die Analyse 10a.

	10.	10a.
H_2O	19,21	18,55
SiO_2	47,08	47,60
Al_2O_3	19,51	19,60
CaO	5,51	8,52
K_2O	8,69	1,03
Na_2O		2,65
	100	98,15

Dieselben Versuche wurden mit je 3 grm. Desmin angestellt. (KCl und NaCl waren dem Kalkgehalt aequivalent.) Nach 10tägiger Behandlung zeigte der mit KCl behandelte Desmin die Zusammensetzung 11., der mit NaCl die Zusammensetzung 11a.

	11.	11a.
H_2O	15,94	17,90
SiO_2	56,31	55,10
Al_2O_3	17,41	17,60
CaO	6,14	7,24
K_2O	4,74	
Na_2O	0,46	2,16
	100	100

*) Beide Salze waren in 100 Cctm. H_2O gelöst; die Versuche sind nicht streng vergleichbar, doch musste die NaCl menge grösser genommen werden, als die KCl menge, weil das NaCl sich mit 2 Basen (CaO, K_2O) umsetzt. Ueberhaupt dürfen zu derartigen Versuchen nur reine Kalksilicate, oder allenfalls solche mit sehr wenig Alkali genommen werden. Bei verhältnissmässig alkalireichen Verbindungen, wie die obigen und besonders Farölith und Thomsonit, verlaufen die Processe, je nachdem ein Kali- oder Natronsalz einwirkt, wesentlich verschieden.

Die Zahlen haben nur einen sehr relativen Werth, sie drücken nicht die wirklichen Gleichgewichtsverhältnisse aus, dazu hätten die Versuche sehr viel länger dauern müssen, doch thun sie immerhin die viel stärkere Affinität des Kalis als des Natrons Kalksilicaten gegenüber dar*); es ist nach den Ver-

*) Auch die Versuche am Farölith und Thomsonit dürften die stärkere Affinität des Kalis als des Natrons gegenüber Kalksilicaten darthun, doch ist der Vorgang ein anderer, wenn der ausgetretene Kalk sofort niedergeschlagen wird, als wenn er völlig in Lösung geht. Im letzteren Falle muss die Umwandlung aufhören, resp. Bildung und Rückbildung im Gleichgewicht sein, sobald die Menge des gelösten Kalks und Alkalis ein bestimmtes Verhältniss erreicht haben; im ersteren Falle genügt eine etwas grössere als dem Kalkgehalt des Silicats aequivalente Menge Alkalicarbonat, den gesammten Kalk zu verdrängen, wenn nur hinreichend Zeit gegeben wird. Allerdings wird der Theil des $CaCO_3$, welcher als solcher im Wasser gelöst ist, dem Alkalicarbonat entgegenwirken, allein man darf in praxi diese Componente des Processes vernachlässigen, da die Löslichkeit des $CaCO_3$ eine äusserst geringe ist. Man darf somit, wenn Alkalicarbonate behufs Affinitätsuntersuchungen auf Kalksilicate einwirken, die Zeit der Reaction nicht zu sehr ausdehnen. Ausserdem müssen, wenn die Schlüsse sicher sein sollen, die procentischen Mengen der durch die beiden Alkalicarbonate umgewandelten Silicate stark von einander abweichen (etwa wie die Scolecite 5a. u. 5b.). Geringe Unterschiede stellen sich schon deshalb ein, weil es schwer hält unter vollkommen gleichen Umständen mit den Silicaten zu operiren: der ausgeschiedene $CaCO_3$ umhüllt die unveränderten Silicatpartikel, das Pulver backt zu Klümpchen und Krusten zusammen, wodurch der Zutritt der Salzlösung zu den Silicatpartikeln erschwert wird. Ueber die Beziehung zwischen Affinität und Dauer der vollständigen Umsetzung kann man sich vielleicht Rechenschaft geben, wenn man, analog den Gasen, annimmt, dass auch in festen Körpern nicht nur die Molecüle, sondern auch die Atome im Molecül in Bewegung sind, und dass für beide Bewegungen für jede Temperatur eine durchschnittliche Grösse existirt mit Abweichungen nach oben und unten. Bringt man nun ein Kalksilicat mit dem schwach affinen Natroncarbonat zusammen, so wird letzteres mit den Molecülen des Silicats in Wechselwirkung treten, wo es die Arbeit der Atomtrennung zu leisten vermag, also wo die CaO- und SiO_2-atome die weitesten Excursionen vollführen. Wirkt dagegen unter denselben Umständen das stark affine K_2CO_3 ein, so werden ausser den am meisten gelockerten Molecülen auch die weniger gelockerten zerlegt: der Process wird also rascher vor sich gehen. Uebrigens wird auch die moleculare Anordnung des Silicats von wesentlichem Einfluss auf die Dauer des Umwandlungsprocesses sein; beispielsweise wird der Korund kaum von Säuren angegriffen, während die amorphe Thonerde sich recht leicht löst, und dürfte dieser Unterschied durch die verschiedenen molecularen Zustände bedingt sein; es ist wenigstens kein Grund vorhanden zur Annahme, dass die Sauerstoff- und Aluminiumatome in den beiden Stoffen ungleich energisch gebunden sind. Jedenfalls bedarf es noch sehr eingehender Experimentaluntersuchungen, um über die Affinitätserscheinungen der Silicate Klarheit zu erlangen. Schliesslich sei hervorgehoben, dass alle in diesem Abschnitt gemachten Angaben über Affinität nur für die Temperatur von 100° gelten; da es jedoch äusserst wichtig ist, den Verlauf der Processe bei gewöhnlicher Temperatur zu kennen, müssen die Versuche unter genannten Umständen wiederholt werden. Es sind dazu meinerseits Arbeiten

suchen zu erwarten, dass die natronhaltigen Orthoklase (Perthite), leichter in Epidot umgewandelt werden als die Kaliorthoklase.

8. Die nicht seltene Vergesellschaftung von Apophyllit und Pektolith mit Kalkspath, ferner die von DAUBRÉE beobachteten Neubildungen von Apophyllit im Mörtel eines Römerbades zu Plombières machen es sehr wahrscheinlich, dass die genannten Mineralien in vielen Fällen durch Einwirkung von Alkalisilicatlösung auf $CaCO_3$ entstanden sind *). Auch KUHLMANN**) hat sich in demselben Sinne ausgesprochen, doch wurde von BISCHOF***) die Umsetzung von Alkalisilicat mit $CaCO_3$ geläugnet; da jedoch keiner der beiden Forscher Zahlenangaben macht, so war es geboten die Versuche zu wiederholen.

Als reiner kohlensaurer Kalk mit einer 5 procentigen Lösung von kieselsaurem Natron ($Na_2O\ SiO_2$) bei 100° digerirt wurde, war schon nach 24 Stunden eine beträchtliche Menge Natroncarbonat in der Lösung vorhanden; die Digestion wurde 15 Tage fortgesetzt unter häufiger Erneuerung der Natronsilicatlösung. Nach sorgfältigem Auswaschen wurde der umgewandelte $CaCO_3$ sofort durch HCl †) zerlegt, wobei die Kieselsäure sich meist als Pulver, zum kleineren Theil als Gallerte abschied, 12. Eine andere Portion $CaCO_3$ zeigte nach 20tägiger Behandlung mit einer Lösung von $K_2O\ SiO_2$ die Zusammensetzung 12a.; die Kalisilicatlösung wurde nicht erneuert.

	12.	12a.
$CaCO_3$ ††)	4,77	46,00
SiO_2	58,54	33,80
CaO	35,06	15,62
K_2O		4,58
Na_2O	1,63	
	100	100

Durch 15tägige Digestion mit Na_2CO_3lösung wurde das Silicat 12. fast vollständig in Kalkcarbonat zurückgebildet.

in Angriff genommen, es wäre jedoch erwünscht, wenn auch andere Geologen sich an den langwierigen Versuchen betheiligten.

*) Beim Mörtel zu Plombières ist auch der caustische Kalk zu berücksichtigen.

**) Ann. de chim. et de phys. 21, pag. 364, 1847.

***) Chem. Geol. 1. Aufl. Bd. 1., pag. 835.

†) Die Salzsäure entwickelte die CO_2 nur langsam; es konnte nicht entschieden werden, ob unveränderte $CaCO_3$partikel durch Umhüllung von Silicaten geschützt wurden, oder ob sich schwer zerlegbare chemische Verbindungen von Silicat und Carbonat gebildet hatten.

††) Aus der direct bestimmten CO_2menge berechnet.

Nach diesen Versuchen muss man die Einwendungen BISCHOF's gegen die eben entwickelte Bildungsweise fallen lassen.

Zum Vergleich wurde Magnesit von Frankenstein 10 Tage bei 100° mit einer verdünnten Lösung von $Na_2O\ SiO_2$ digerirt, und ist die Zusammensetzung des Umwandlungsproducts folgende:

	12 b.
$MgCO_3$	25,85
$CaCO_3$	2,90
SiO_2	45,13
MgO	26,12
	100

In vielen Fällen mögen die Talk-Serpentin-Speckstein-einlagerungen im Magnesit durch einen ähnlichen Process zu Stande gekommen sein. Die sehr viel grössere Verwandtschaft der Kieselsäure zur Magnesia, als zum Kalk liess sich auch an dem Silicat 12b. darthun; eine 20tägige Behandlung desselben mit Na_2CO_3lösung hatte eine sehr unbedeutende Rückbildung in Carbonat zu Stande gebracht; während das Kalksilicat 12. in kürzerer Zeit fast völlig zerlegt war. *)

Zu allen diesen Versuchen wurden neutrale Alkalisilicate ($R_2O\ SiO_2$) genommen und doch sind die gebildeten Kalk- und Magnesiasilicate viel Kieselsäurereicher: es hat ausser dem Austausch der Basen eine kieselsäureaddition **) stattgefunden. GRAHAM fand, dass eine möglichst concentrirte Lösung von freier Kieselsäure in Wasser durch scheinbar indifferente Stoffe (Graphit-Kalkspathpulver) zum Gerinnen gebracht wird; aus den thermochemischen Untersuchungen THOMSEN's ***) geht hervor, dass die Kieselsäure Alkalien gegenüber keinen festen Neutralisationspunkt hat, mit anderen Worten, dass in einer kieselsauren Alkalilösung nur ein Theil der Säure mit Alkali verbunden ist, während der andere, durch das Wasser von der Basis geschieden, sich im freien Zustande befindet. Es ist somit nicht auffallend, dass dieselben, in ihrer Wirkungsart uns völlig unbekannten Stoffe, welche die reine Kieselsäurelösung zum Gerinnen bringen, auch die freie Kieselsäure aus Alkalisilicatlösungen abscheiden können †). Als analoges Bei-

*) BISCHOF (Geol. 2. Aufl. Bd. 1. pag. 48) hat die schwierige Zerlegung von Magnesiasilicat durch Alkalicarbonat schon dargethan.

**) Unter dem veränderten Kalk- und Magnesitpulver befanden sich gallertartige Flocken, die wohl eine vom Ganzen verschiedene Zusammensetzung hatten.

***) POGG. Ann. 139, pag. 197, 1870.

†) Völlig gleiches Verhalten der freien SiO_2, einmal in reinem Wasser nnd dann neben Alkalisilicat gelöst, ist selbstverständlich nicht

spiel der bedeutenden Rolle des Wassers bei schwachen Affinitäten darf das Verhalten des Harnstoffs gegen Quecksilbersalze angeführt werden. Harnstoff scheidet aus einer Sublimatlösung keinen Quecksilberharnstoff ab, wohl aber aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydsalz, offenbar aus dem Grunde, weil Quecksilberchlorid durch Wasser nicht zerlegt wird und die schwache Affinität des Harnstoffs nicht ausreicht HgO von HCl zu trennen, (nur durch Alkalizusatz kann aus einer Sublimatlösung Quecksilberoxydharnstoff gefällt werden) während in der salpetersauren Lösung ein Theil der Säure durch das Wasser schon von der Basis getrennt ist.

Das auffallende Verhalten der Alkalisilicatlösungen gegen $CaCO_3$ und $MgCO_3$ erklärt möglicherweise die Bildung von Verdrängungspseudomorphosen des Quarzes nach verschiedenen Mineralien *). Durch Versuche wird zuerst zu entscheiden sein, welche Mineralien geeignet sind Kieselsäure aus alkalischen Lösungen abzuscheiden; stellt sich heraus, dass den durch Quarz verdrängten Mineralien**) diese Eigenschaft in besonders hohem Grade zukommt, so ist wenigstens der äussere Grund für die Häufigkeit grade dieser Pseudomorphosen gefunden. Vielleicht wird auch bei dem Verkieselungsprocess des Holzes die Kieselsäure durch gewisse organische Stoffe, die sich bei der Fäulniss bilden, besonders leicht abgeschieden. Noch eine Erscheinung findet möglicherweise ihre Erklärung: Bischof***) fand, dass Lösungen von kieselsauren Alkalien aus kieselsaurer Thonerde kleine Mengen Thonerde auflösen; das Wasser zerlegt die Alkalisilicate zum Theil in freie Säure und Basis, und letztere ist es wohl, welche Thonerde aufnimmt.

9. Die mitgetheilten Versuche thun die Bedeutung der chemischen Massenwirkung und der raschen Wassercirculation für den Stoffwechsel im Mineralreich dar. Auf Gangspalten muss die Neu- und Umbildung nicht nur deshalb intensiver vor sich gehen als in der Masse des Gesteins, weil hier die verbrauchten Stoffe am schnellsten ersetzt werden, sondern

zu erwarten; ein Unterschied zeigt sich schon darin, dass im ersteren Fall die SiO_2 spontan gerinnt, was im letzteren Fall nicht stattfindet.

*) Schon Bischof (Geol. 2. Aufl. Bd. 1. pag. 110) hatte die Kieselsäureabscheidung durch Kalkspath beobachtet und auf diese Bildungsweise von Quarzpseudomorphosen nach CaO_3 hingewiesen; die kleinen im Quarz enthaltenen Mengen von Basen mögen bei der Abscheidung eine wichtige Rolle gespielt haben.

**) Unter den Verdrängungspseudomorphosen befinden sich die Carbonate des CaO, ZnO, PbO, FeO, Barytocalcit und Dolomit; man darf wohl annehmen, dass sie sich gegen Alkalisilicatlösungen analog dem $CaCO_3$ und $MgCO_3$ verhalten.

***) Geol. 2. Aufl. Bd. 1. pag. 74.

auch weil die ausgeschiedenen Stoffe am schnellsten fortgeführt werden: letztere dürfen sich nicht anhäufen, widrigenfalls wird der Process verlangsamt oder gar gehemmt. Es findet ein Analogon bei den Erscheinungen im Organismus statt, ohne Gefährdung des letzteren dürfen die zur Ausscheidung bestimmten Stoffe sich nicht anhäufen, und die Annahme ist sehr wahrscheinlich, dass die dann eintretenden Störungen in erster Reihe auf rein chemische Massenwirkungen zurückzuführen sind. Auch der beschleunigende Einfluss der Wärme auf Mineralumbildungen rührt nicht nur davon her, dass die auf einander einwirkenden Stoffe in einen gelockerten Zustand versetzt werden, sondern weil auch durch die raschere Diffusion die austretenden Stoffe in kürzerer Zeit aus dem Bereich ihrer Wirkungsspähre geführt werden *).

Daubrée fand, dass durch bewegtes Wasser aus Feldspath viel mehr Alkali entzogen wurde als durch ruhiges, und führt diese Erscheinung auf sogenannte capillare Affinität zurück. Sie ist aber offenbar eine reine Massenwirkung: erreicht die Alkalilauge an der Berührungsgrenze des Feldspathpulvers eine gewisse Concentration, so ist das Wasser nicht mehr im Stande Alkali abzuspalten, bei noch grösserer Concentration würde der zersetzte Feldspath sogar Alkali aufnehmen; soll die Zersetzung des Feldspaths beschleunigt werden, so muss die Ansammlung einer relativ concentrirten Alkalischicht verhindert werden.

10. Die meisten Zeolithe sind Kalk- und Natronsilicate, Magnesia ist in ihnen spurenweise vorhanden, Kali in unbedeutenden Mengen; nur die folgenden 4 Mineralien: Zeagonit, Herschelit, Phillipsit und Apophyllit weisen einen grösseren Kaligehalt auf. Dieses seltene Auftreten von Kali, zusammengehalten mit der durch das Experiment nachgewiesenen, sehr energischen Einwirkung von Kalisalzen auf Zeolithe, ergiebt, dass sich diese Mineralien aus sehr kaliarmen Lösungen gebildet haben, oder falls letztere viel Kali führten, dessen Wirkung durch einen grossen Ueberschuss von Kali- und Natronsalzen aufgehoben wurde. Da Silicate das Kali sehr energisch zurückhalten, das Natron und den Kalk aber verhältnissmässig leicht an Kohlensäure abgeben, so wird man wohl mit Bischof den Grund für das Ueberwiegen der Kalk-Natronzeolithe in erster Reihe in der grösseren Wandelbarkeit des Kalks und Natrons zu suchen haben; in gleicher Weise ist es wahr-

*) Die Bedeutung des häufigen Umschüttelns der Lösung, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird, leuchtet ein; in geologischen Laboratorien wird man bei zahlreichen, langdauernden Versuchen automatischer Schüttelapparate nicht entbehren können.

scheinlich, dass das Vorkommen von nur 2 Natronzeolithen: Analcim und Mesotyp gegenüber der beträchtlichen Zahl von Kalk- und Kalk-Natronzeolithen mit dem grösseren Gehalt des Sickerwassers an Kalk als an Natron zusammenhängt. Es mögen noch andere Factoren mitwirken: z. B. bei den leucitführenden Gesteinen muss, bei der nachgewiesenen leichten Umwandelbarkeit des Leucits, das Kali in verhältnissmässig grösserer Menge in Circulation treten, als bei den leucitfreien Gesteinen, dennoch hat sich bis jetzt für die in leucithaltigen Gebirgsarten auftretenden Zeolithe kein höherer Kaligehalt nachweisen lassen. Da glimmerartige, kaliführende Silicate gegen CO_2 und Salzlösungen sehr resistent sind, so ist es möglich, dass der grössere Theil des im Wasser gelösten Kalis zu derartigen Silicaten zusammentritt, die gelöst bleiben, sehr schwierig mit anderen Stoffen in Wechselwirkung treten und bei eingetretener Sättigung des Wassers sich abscheiden. Die grosse Neigung des Kalis, glimmer- und pyrargillitartige Verbindungen zu bilden, mag ebenfalls Ursache sein, dass wenn selbst sehr bedeutende Mengen Leucit umgewandelt werden, das dabei ausgeschiedene Kali schon von der nächsten Umgebung des Leucits zurückgehalten und zur Bildung von Glimmer, Sericit etc. verwendet wird, während die Kalk- und Natronsalze verhältnissmässig weit fortgeführt werden können, bis sie in zur Zeolithbildung geeignete Verhältnisse gelangen. Es wäre wichtig zu erfahren, ob nicht die in vielen basischen Gesteinen vorkommende, sogenannte chloritische Substanz kalihaltig ist; bestätigt sich das, so hat man einen Fingerzeig, wo man das bei der Umwandlung des Leucits frei werdende Kali zu suchen hat.

Die thonerdefreien Zeolithe Pektolith, Apophyllit und Datolith treten mit Magnesiasalzen recht rasch in Wechselwirkung *), die thonerdehaltigen sehr langsam, allenfalls Chabasit ist ausgenommen. Es konnten somit in der Lösung, aus welcher sich die Zeolithe bildeten, viel mehr Magnesia- als Kalisalze zugegen sein, ohne bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Zeolithe zu üben, indess ist es nicht wahrscheinlich, dass die Magnesia wirklich in grösserer Menge circulirte, da sie nicht nur schwierig durch kohlensaures Wasser aus Silicaten aufgenommen wird, sondern auch mit dem Kali Glimmer-, Pinit- und Glaukonit-artige Verbindungen eingeht.

Ferner ist hervorzuheben, dass bei allen Versuchen die Umwandlung eines Kalisilicats in ein Natronsilicat und umgekehrt sehr viel rascher vor sich ging als die Ueberführung von Alkali-

*) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1872, pag. 250. Streng (Jahrb. für Min. 1870, pag. 425) beobachtete Pseudomorphosen von Asbest nach Apophyllit.

silicaten in Kalksilicate; sollten weitere Untersuchungen eine Beziehung zwischen Zeitdauer der Umsetzung und Affinität ergeben, in dem Sinne, dass bei stärkerer Affinität die Reactionen rascher erfolgen, so würden die mitgetheilten Versuche mit der wiederholt constatirten Thatsache in Einklang stehn, dass Kalksilicate im allgemeinen leichter verwittern als Alkalisilicate.

11. In folgender Tabelle ist der Wassergehalt der in diesem Abschnitt untersuchten künstlichen Zeolithe, so wie einiger natürlicher, zusammengestellt, um die Variationen der Wassermenge darzuthun, je nachdem die starke Basis Kalk, Natron oder Kali ist. Da in jeder Gruppe der Thonerdegehalt bis auf kleine Schwankungen gleich ist, so ist der Wassergehalt direct vergleichbar.

	Wassergehalt. *)
Leucit	1
Analcim	8
Caporcianit	13
Leonhardit	12
Laumontit	15
Kaligmelinit 2c.	16
Natrongmelinit 2d.	19
Kalkgmelinit 2e.	20
Herschelit 2f.	19
Kaliherschelit 2g.	16
Veränderter Kalielaeolith 3a.	2,5
„ Natronelaeolith 3d.	4
Kalinatrolith 4a.	10
Natrolith	10
Scolecit	14
Kalichabasit 7c.	15
Natronchabasit 7e.	18
Kalkchabasit 7d.	18
Kalidesmin 9a.	10
Natrondesmin 9c.	16
Kalkdesmin 9b.	17
Kalistilbit 8a.	10
Natronstilbit 8c.	13
Kalkstilbit 8b.	14

*) In ganzen Zahlen angegeben.

	Wassergehalt.
Kalisilicat 1x.	8
Natronsilicat	12
Kalksilicat	17
Kalisilicat *)	4
Natronsilicat	7
Kalifarölit 6f.	9
Natronfarölit 6g.	16
Kalithomsonit 6o.	9
Natronthomsonit 6p.	15

Es ergiebt sich, dass bei demselben Verhältniss von $SiO_2 : Al_2O_3 : RO$ der Wassergehalt am grössten ist, wenn $RO = CaO$, kleiner, wenn $RO = Na_2O$, und für $RO = K_2O$ am kleinsten ist. Dieser Unterschied im Wassergehalt, je nachdem $RO = Na_2O$ oder K_2O ist, ist durchaus nicht für obige Silicate charakteristisch, sondern für alle Kali- und Natronverbindungen überhaupt: in der Regel sind die letzteren wasserhaltig**), wenn die ersteren wasserfrei sind, oder wenn beide Wasser enthalten, so sind die Natronverbindungen meist die wasserreicheren. Es ist hier ein Mittel geboten, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, zu entscheiden, ob in Silicaten enthaltenes Wasser Krystall- oder basisches Wasser ist. Wird ein wasserhaltiges Kalk- oder Natronsilicat in ein wasserärmeres Kalisilicat umgewandelt, so darf man annehmen, dass der Wasseraustritt sich nur auf Krystallwasser bezieht, wobei vorausgesetzt wird, dass das Kalisilicat sich wieder in das ursprüngliche Natron- oder Kalksilicat zurückbilden lässt; findet letzteres nicht statt, so ist auch obige Annahme wenig wahrscheinlich. Man darf also sagen: im Analcim, dem Hydrat des Natronleucits, ist alles Wasser Krystallwasser, ebenso das eine Molecül Wasser, welches der Scolecit mehr enthält als der Natrolith***). Vielleicht liegt in der verschiedenen Neigung der Kali- und Natronverbindungen Krystallwasser aufzunehmen, noch ein anderer Grund für die so geringe Zahl kalihaltiger Zeolithe: wenn Kali, Thonerde und Kieselsäure zusammen-

*) Dieses Silicat wurde nach 5 monatlicher Digestion von Oligoklas von Zöblitz mit concentrirter, caustischer Kalilauge erhalten; durch HCl liess es sich bis auf 12% zerlegen und war das in dem zerlegbaren Antheil erhaltene Kali leicht durch Natron ersetzbar.

**) Die Halogenverbindungen des Na können unter Umständen mit Krystallwasser erhalten werden, die des K nicht.

***) Für Silicate, welche gleichzeitig Kalk und Alkali enthalten ist die Deutung schwierig.

treten, so gehen sie eher wasserfreie Verbindungen ein; doch darf man solche Verallgemeinerungen nur mit Vorsicht machen: es giebt eine grosse Zahl kalihaltiger, wasserreicher Verbindungen, pyrargillit-, glaukonit- und pinitartiger Natur, für welche die analog constituirten Natronverbindungen fehlen.*)

In Gesteinen, welche in der ganzen Masse von Zeolithen durchsetzt sind, lässt sich der Gehalt an letzteren durch Behandlung des Gesteins mit Säuren nur selten bestimmen, dagegen wird man ihn in vielen Fällen feststellen können durch Behandlung des Gesteins mit Salzlösungen und quantitative Bestimmung der aus dem Zeolith ausgewechselten Basen. Wo eine solche nicht ausführbar ist, z. B. wenn Kalkzeolithe mit $CaCO_3$ vorkommen, wird man die Menge der von dem Zeolith aufgenommenen Basen bestimmen müssen. Die Wahl der zur Digestion bestimmten Salzlösung hängt von der Natur des Zeoliths ab; wo es angeht, sind Ammoniaksalze am zweckmässigsten.**)

12. Mit Kaolin von Cornwales 13. wurden folgende Versuche angestellt:

13a. mit K_2O $2SiO_2$lösung bei 180° in zugeschmolzenem Rohr 1½ Stunden erhitzt.

13b. mit K_2O SiO_2lösung 13 Tage bei 100° behandelt.

13c. mit Na_2O SiO_2lösung 11 Tage bei 100° digerirt.***)

	13.	13a.	13b.	13c.
H_2O	12,75	10,60	9,74	12,40
SiO_2	46,38	54,83	50,64	50,58
Al_2O_3	38,07	23,78	22,29	24,33
K_2O	0,43	9,28	17,33	
Na_2O				12,69
R †)	3,08			
	100,71	98,49	100	100

Es haben sich durch directe Addition von Alkalisilicat zu Kaolin zeolithartige Verbindungen gebildet, auch thun die Versuche die Möglichkeit der von Roth ††) angedeuteten Umwandlungsweise des Andalusits und Disthens in Glimmer dar.

*) In den genannten Silicatgattungen ist auf 1 R_2O_3 weniger als 1 RO enthalten, ein Theil des Wassers ist wahrscheinlich basisches.

**) Zur Erkennung der Zeolithe in mikroskopischen Dünnschliffen wird man in manchen Fällen das verschiedene Verhalten geglühter und nicht geglühter Zeolithe gegen HCl verwerthen können.

***) Die 3 Umwandlungsproducte wurden vor der Analyse bei 100° getrocknet.

†) In H_2SO_4 unlöslicher Rückstand.

††) Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. VII. pag 15, 1855.

TRU

Mit Thonerdehydrat wurden folgende Versuche angestellt:

14. Thonerdehydrat 1 Jahr mit Na_2O 2 SiO_2 lösung bei Zimmertemperatur behandelt; gelatinirt mit HCl.

14a. 5 Tage mit Na_2O 2 SiO_2 lösung bei 100° behandelt.

14b. 1 Stunde mit Na_2O 2 SiO_2 lösung bei 180° in zugeschmolzenem Rohr erhitzt; die schleimige Thonerde war in ein sandiges Pulver umgewandelt.

14c. 6 Tage mit K_2O 2 SiO_2 bei 100° digerirt.

Das Wasser wurde nicht bestimmt und geben die Analysen nur das Verhältniss der feuerbeständigen Stoffe an.

	14.	14a.	14b.	14c.
SiO_2	26,65	51,04	60,59	57,07
Al_2O_3	68,71	40,95	26,34	22,46
CaO *)	1,77		0,43	
K_2O				20,47
Na_2O	2,87	8,01	12,64	
	100	100	100	100

Wie man sieht, können sich auch unter diesen Umständen zeolithartige Verbindungen bilden, ebenso ist die Umwandlung von Korund in Glimmer und Damourit**) veranschaulicht; die Leichtigkeit, mit welcher hydratische Thonerde, selbst bei Zimmertemperatur, sich mit Kieselsäure verbindet, erklärt das seltene Vorkommen des Thonerdehydrats in der Natur. Nach den angestellten Versuchen können sich die Zeolithe durch Umwandlung von Leucit, Elaeolith, Kaolin, sowie durch directen Zusammentritt ihrer Bestandtheile bilden; wenn man sie trotz der Möglichkeit der letzteren Entstehungsweise vorherrschend in basischen Gesteinen antrifft, so kann das seinen Grund nur in der Beschaffenheit der Sickerwasser haben; zur Entscheidung dieser Frage sind vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung des reinen und mit Salzen, resp. CO_2 beladenen Wassers auf basische und saure Gesteine erforderlich. ***)

13. Bei Gelegenheit dieser vorliegenden und anderer Untersuchungen wurden einige chemische Reactionen angestellt, die in manchen Fällen dem mikroskopirenden Mineralogen und Chemiker Dienste leisten dürften, wobei ausdrücklich bemerkt sei, dass die Reactionen durchaus nicht in der mitgetheilten Form

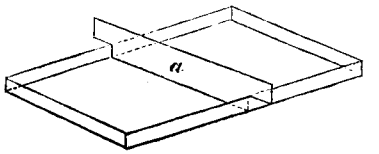
*) Der Kalk ist aus den Glasgefässen, in welchen die Versuche 14 und 14b. angestellt wurden, aufgenommen worden.

**) Journ. f. prkt. chem. 9, pag. 83, 1874.

***) Auf den Uebergang von Al_2O_3 und SiO_2 in's Wasser wird besonderer Nachdruck zu legen sein; bemerkt sei noch, dass Tachylyt und Palagonit durch Kalisalze langsam umgewandelt werden.

überall gelten, sondern je nach Umständen modificirt werden müssen, wenn sie nicht gar ihren Dienst in manchen Fällen versagen. Sämmtliche Versuche sind an gröblich gepulverten Mineralien oder künstlichen Salzen angestellt.

Soll ein Gemenge von Calcit und Magnesit von Dolomit unterschieden werden, so behandelt man mit kalter verdünnter Salzsäure, was den Calcit löst, den Magnesit und Dolomit grösstentheils unangegriffen zurücklässt; letztere Stoffe müssen dann analysirt werden. Sind sie jedoch im Verhältniss zu Calcit in geringer Menge da, so werden auch sie, besonders der Dolomit, zum grössten Theil oder völlig gelöst. Es wurde nun folgendes Verfahren eingeschlagen. Bekanntlich giebt der Magnesit bei gelindem Glühen (beginnende Rothgluth) seine Kohlensäure fast völlig ab, während kohlensaurer Kalk unter denselben Umständen nur Spuren Kohlensäure entwickelt; übergiesst man den geglühten Magnesit mit einer Lösung von Silbersalpeter, so färbt er sich durch ausgeschiedenes Silberoxyd in wenigen Augenblicken braunschwarz, während der ebenso behandelte kohlensaure Kalk erst nach einiger Zeit eine blass gelbliche Färbung zeigt. Unter dem Mikroskop darf man die so behandelten Objecte nur im auffallenden Lichte betrachten, im durchgehenden, namentlich intensiven Lichte sind die Unterschiede nicht schlagend, auch darf das Pulver nicht zu fein sein, in welchem Falle die Reaction ihren Dienst versagt. Um nun sicher zu sein, dass man nicht durch zu starke Hitze auch Calcit oder Dolomit caustisch gebrannt hat, ist es geboten, gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Pulver eine kleine Probe gepulverten Marmors zu erhitzen; zeigt letzterer beim Behandeln mit Silberlösung nach einiger Zeit eine blass gelbliche Färbung, so ist die Temperatur die richtige gewesen. Zu diesem Zweck biegt man aus dünnem Platinblech ein Schächtelchen von beifolgender Gestalt, welches, um eine Vermengung der beiden Pulver durch Spratzen zu verhindern, durch eine Scheidewand *a* in 2 Abtheilungen zerlegt wird. Nachdem die beiden Pulver in möglichst dünnen Lagen ausgebreitet, bedeckt man beide Räume mit Platinblechen und erhitzt 1—2 Minuten bei beginnender Rothgluth. Auch in einem Gemenge von mässig feingepulvertem Dolomit und Magnesit kann letzterer durch diese Reaction erkannt werden, doch muss bemerkt werden, dass der geglühte Dolomit durch Silberlösung viel stärker gebräunt wird als der ebenso behandelte Calcit, und zwar ist es die kohlensaure Magnesia im Dolomit, welche



ihre Kohlensäure rascher abgiebt *). Versuche dieses verschiedene Verhalten des Dolomits und Calcits beim Glühen zur mikrochemischen Untersuchung zu verwerthen, gaben unbefriedigende Resultate; selbst wenn genannte Mineralien einer stärkeren Rothgluth ausgesetzt und dann mit Silberlösung behandelt wurden, waren zwar die Calcitpartikel wenig gebräunt, aber die Dolomitfragmente, wenn auch viel dunkler als erstere, zeigten eine zu blassbraune Färbung, als dass man letztere zur sicheren Unterscheidung verwerthen könnte. Es wäre übrigens geboten diese Reaction an Dünnschliffen anzustellen, vielleicht bestätigen sie die von INOSTRANZEFF angegebenen Unterschiede zwischen Dolomit und Calcit. **)

Eisenspath und Manganspath lassen sich in einem Gemenge von Calcit, Magnesit und Dolomit leicht und recht scharf nachweisen, wenn man das Pulver glüht: die erstgenannten Carbonate gehen in die Oxyde über, wobei deren Farbe schwarz oder schwarzbraun wird, doch zeigen eisenhaltiger Dolomit, Cerussit und Zinkspath dieselbe Reaction.

Bekanntlich bildet Eisenvitriol mit Kali- und Ammonsulfat Doppelsalze; liegt ein Pulver vor, welches die genannten Salze enthält, so kann man auf folgende Weise entscheiden, ob man es mit einem mechanischen Gemenge oder einem Doppelsalz zu thun hat. Mit Schwefelammoniumlösung übergossen muss das Doppelsalz gleichmässig schwarz werden, während beim Gemenge nur die Eisensalzpartikel diese Reaction zeigen. Mit einer wässrigen Lösung von Schwefelammonium ist diese Reaction unausführbar, wohl aber mit einer alkoholischen; keines der genannten 3 Salze ist in Alkohol löslich, das Schwefeleisen bleibt an der Stelle, wo es sich bildet. Wird ein Gemenge der Salze mit alkoholischem Schwefelammonium 1—2 Minuten behandelt, so treten die Eisensalzpartikel durch ihre im auffallenden Licht schwarze Farbe sehr deutlich hervor; im durchgehenden Licht sind die mit Schwefeleisen bedeckten Fragmente grün, doch nicht intensiv genug, namentlich bei den kleinen Partikeln. Um die Reaction zu verschärfen, verfährt man folgendermassen. Das Pulver wird durch Auswaschen (Decantiren) ***) mit starkem Alkohol vom Schwefelammonium befreit, was rasch gelingt und auch rasch ausgeführt werden muss, um eine Oxydation des Schwefeleisens zu verhüten; man übergiesst jetzt das Pulver mit einer alkoholischen Lösung

*) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. Bd. XXIV. pag. 231.

**) TSCHERMAK, Min. Mitth. 1872, pag. 45.

***) Ein sehr starkes Schütteln des Pulvers mit Alkohol ist hier wie bei den folgenden Versuchen zu vermeiden, weil dadurch die dünne Schicht der Schwefelmetalle sich theilweise ablöst.

von Silbersalpeter: das Schwefeleisen setzt sich mit dem Silbersalz zu Schwefelsilber um, welches auf den Eisensalzfragmenten niedergeschlagen wird und ihnen eine braune Färbung ertheilt; diese Reaction ist recht empfindlich. In gleicher Weise lässt sich ein mechanisches Gemenge von Eisenoxyd- und Thonerdealaun von der isomorphen Mischung beider Salze unterscheiden, doch sind die Reactionen nicht so scharf wie im vorigen Falle; die Salze erfahren durch das alkoholische Schwefelammonium eine starke Auflockerung, das Schwefeleisen haftet einerseits nicht stark genug, während andrerseits die abgelösten Schwefeleisenpartikel sich an die rauhe Oberfläche des Thonerdealauns anheften.

Ein Gemenge von Zink-, Kali- und Magnesiasulfat kann durch dieselbe Reaction von den entsprechenden Doppelsalzen unterschieden werden: es wird 1—2 Minuten mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt, mit Alkohol ausgewaschen und mit alkhoolischer Silberlösung übergossen, wobei die Zinksalzpartikel braun werden. Das Gemenge von Zink- und Kalisulfat giebt recht scharfe Reactionen, bei Zink- und Magnesiasulfat treten ähnliche Uebelstände ein, wie bei den Alaunen: die schwefelsaure Magnesia wird durch Schwefelammonium gleichfalls gefällt, aber in sehr lockrer Form, so dass herumflottirende Schwefelzinkpartikel leicht haften bleiben.

Kieselzinkerz lässt sich durch folgende Reaction unter dem Mikroskop recht scharf nachweisen; man behandelt das Pulver 1—2 Minuten mit wässrigem Schwefelammonium, wäscht gut aus, und übergiesst mit einer wässrigen Lösung von Silbersalpeter: die Kieselzinksalzpartikel werden dunkel braun.

Gepulverte Zinkblende, im auffallenden Licht bernsteingelb erscheinend, tritt mit wässriger Silberlösung in kurzer Zeit, wenn man erwärmt in wenigen Augenblicken in Wechselwirkung: die Fragmente erscheinen im auffallenden Licht schwarz, mit dem eigenthümlichen Lustre des Eisenglanzes; doch ist die Reaction nicht bei allen Zinkblenden gleich empfindlich: es ist zu entscheiden ob Beimengungen von Schwefeleisen die Reaction beeinflussen.

In einem Gemenge von salpetersaurem Bleioxyd und Baryt, die beide regulär krystallisiren, lässt sich ersterer Stoff durch eine starke alkoholische Schwefelwasserstofflösung sehr scharf nachweisen; ist das Gemenge nicht durch Zusammenmischen der trocknen Salze, sondern Auflösen und Krystallisirenlassen derselben erhalten worden, so ist die Reaction oft wenig prägnant oder gar unbrauchbar, weil es schwer hält die mechanisch adhärirende oder eingeschlossene Mutterlauge von den Krystallen vollständig zu entfernen; dasselbe gilt auch für die oben erwähnten Gemenge der Eisen- und Zinksalze.

IV.

Die im vorigen Abschnitt mitgetheilten Versuche veranlassten die sehr ähnlichen Erscheinungen der Bodenabsorption zu untersuchen, speciell die Frage zu erörtern, ob bei der Bodenabsorption dem Boden eigenthümliche Kräfte *) im Spiel sind, wie LIEBIG und eine grosse Zahl von Agriculturchemiker annehmen, oder ob dieselbe durch rein chemische Kräfte hervorgerufen wird, wie WAY und MULDER behaupteten. Dass die MULDER'sche Auffassung wesentlich richtig ist, diese Ueberzeugung dürfte sich schon nach den Ergebnissen des vorigen Abschnitts Jedem aufdrängen; auffallend ist nur, dass selbst nach so eingehenden Untersuchungen, wie sie PETERS geliefert, der von MULDER klar gezeichnete Weg nicht nur verlassen, sondern sogar ignorirt werden konnte. In erster Reihe mag die Autorität eines LIEBIG bestimmend eingewirkt haben, dann wurde die chemische Massenwirkung übersehen, so geschah es, dass LIEBIG die Versuche von WAY, die durchaus richtig sind, die dieser Forscher aber nicht zu deuten wusste, als mit den Gesetzen der Chemie unvereinbar erklärte. Die folgenden Versuche bezwecken neben anderem auch darzuthun, dass Untersuchungen die bloss mit Bodenproben angestellt werden, zur Zeit wenig Erfolg versprechen, die Vorgänge sind wegen der Menge von Silicaten, Oxyden, Carbonaten etc. sehr complicirt, es lassen sich, was besonders schwer ins Gewicht fällt, die einzelnen Bodenbestandtheile nicht mechanisch isoliren, man kann deren Natur nur erkennen, indem man ihr chemisches Verhalten mit dem von bekannten künstlichen und natürlichen Silicaten etc. vergleicht — kurz man muss den Boden im engsten Anschluss an die Ergebnisse der chemischen Geologie studiren.

1. Zur Klarstellung der Sache wurden folgende Versuche mit einem künstlichen Thonerde-Kali-Silicat angestellt. Das Silicat bildet sich beim Kochen einer gemischten Lösung von kieselsaurem Kali und Thonerdekali als schleimiger, der hydratischen Thonerde ähnlicher Niederschlag, der sich jedoch zuerst durch Decantirung, später auf einem Saugfilter leicht auswaschen lässt.**) Das seinem chemischen Verhalten nach in die Kategorie der Zeolithe gehörende Silicat erleidet durch längeres Behandeln mit Wasser kleine Veränderungen in seiner Zusammensetzung, daher die kleinen Abweichungen in den folgenden Tabellen.

*) Auf das Verhalten der Humussubstanzen ist hier nicht eingegangen, da einer Behandlung dieses Gegenstandes eine genaue Untersuchung der Humussubstanzen selbst vorangehen muss.

**) Es wurden 1 Molecül $Al_2O_3 K_2O_2 H_2$ und 2 Molecül $K_2O SiO_2$ gemischt.

Es wurden gewogene Mengen des feuchten Silicats mit titrirten Salzlösungen bei Zimmertemperatur in verschlossenen Glasgefässen digerirt; die Concentration der Salzlösungen war wechselnd, da angestellte Versuche keinen bedeutenden Einfluss derselben auf die Zusammensetzung des sich bildenden Silicats ergaben; in der Regel wurde dafür gesorgt, dass die Salzlösung den voluminösen Silicatbrei nur eben bedeckte, die Lösung erfuhr dann fast überall und zu gleicher Zeit die gleiche Aenderung, der Process wurde sehr beschleunigt, ohne dass man das Magma häufig umzuschütteln brauchte. Von wesentlichem Einfluss ist die Zeit, wie die Versuche 1d. u. 1h. darthun, und zwar ist der Verlauf des Processes je näher dem Gleichgewichtszustand um so langsamer, wie bei allen reciproken chemischen Verdrängungen. Im ersten Moment treffen lauter NaCl-Molecüle mit lauter Kalisilicatmolecülen zusammen und tauschen die Basen aus, das Wasser enthält NaCl und KCl, das Silicat K_2O und Na_2O; von jetzt ab werden, neben dem Zusammenstoss von NaCl-Molecülen mit Kalisilicatmolecülen, einerseits KCl-Molecüle mit Kalisilicat und NaCl-Molecüle mit Natronsilicat zusammentreffen, wobei gar keine Umsetzung stattfindet, andrerseits KCl-Molecüle mit Natronsilicat zusammenstossen, wodurch Rückbildung in Kalisilicat stattfindet, und zwar werden die 3 letzten Fälle um so häufiger in der Zeiteinheit treten, je mehr KCl und Natronsilicat schon da sind.

Die Zusammensetzung des künstlichen Silicats 1. *)

Die folgenden Nummern geben die Zusammensetzung des Silicats 1. an nach 7tägiger Digestion mit NaCl- und NaCl + KCl-lösung. Die Salzmengen waren immer genau aequivalent (1, 2, 4, 10 Aequivalente) dem Kaligehalt des Silicats 1. (22,75 %).

	1.	1 NaCl 1a.	2 NaCl 1b.	4 NaCl 1c.	10 NaCl 1d.
SiO_2	46,04	47,60	48,60	49,02	49,57
Al_2O_3	29,38	29,99	29,74	30,12	30,29
K_2O	22,75	16,00	14,12	11,89	8,95
Na_2O	1,83	6,41	7,54	8,97	11,19
	100	100	100	100	100

Zusammensetzung des Silicats nach 7tägiger Digestion mit gemischten Lösungen (10 Aeq. NaCl + 1, 2, 3, Aeq. KCl). 1h. Silicat 1. mit 10 Aeq. NaCl 3 Monate behandelt.

*) Die Zusammensetzung des Silicats sowie seiner Umwandlungsproducte ist auf wasserfreie Substanz berechnet.

	10 NaCl + 1KCl	10 NaCl + 2KCl	10 NaCl + 3KCl	10 NaCl
	1 e.	1 f.	1 g.	1 h.
SiO_2	48,99	48,45	48,05	50,77
Al_2O_3	30,13	30,00	29,88	30,48
K_2O	12,10	14,03	15,40	7,03
Na_2O	8,78	7,52	6,67	11,72
	100	100	100	100

Es wurde das Kalisilicat 1. durch Digestion mit einem grossen Ueberschuss von NaCl in das Natronsilicat 2 übergeführt; letzteres wurde mit KCl- und KCl + NaCl-Lösungen 18 Tage digerirt; die Salzmengen standen im aequivalenten Verhältniss zum Natrongehalt des Silicats 2. (15,60 %).

		1KCl	5KCl	5KCl + 5NaCl	5KCl + 10NaCl
	2.	2 a.	2 b.	2 c.	2 d.
SiO_2	49,99	47,25	45,64	47,00	47,75
Al_2O_3	31,20	30,40	30,60	30,30	30,00
K_2O	3,21	16,37	21,21	16,79	14,71
Na_2O	15,60	5,98	2,55	5,91	7,54
	100	100	100	100	100

Das Silicat 1. wurde 7 Tage mit $CaCl_2$- und $CaCl_2$ + KCl-Lösungen digerirt; die Menge des $CaCl_2$ und KCl war aequivalent der Alkalimenge des Silicats 1.

Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung der durch $CaCl_2$- und $CaCl_2$ + KCl-Lösung veränderten Silicate.

	1 $CaCl_2$	4 $CaCl_2$	10 $CaCl_2$	10 $CaCl_2$ + 1KCl	10 $CaCl_2$ + 4KCl
	3.	3 a.	3 b.	3 c.	3 d.
SiO_2	49,23	50,27	50,24	50,79	50,06
Al_2O_3	30,64	30,91	31,20	31,00	31,03
CaO	9,22	11,07	12,14	10,99	10,10
K_2O	10,87	7,75	6,42	7,32	8,81
	100	100	100	100	100

Das Silicat 1. wurde mit $MgCl_2$- und $MgCl_2$ + KCl-Lösungen 7 Tage digerirt; die Salzmenge war dem Alkaligehalt des Silicats 1. aequivalent.

	1 $MgCl_2$	4 $MgCl_2$	10 $MgCl_2$	10 $MgCl_2$ + 1KCl	10 $MgCl_2$ + 4KCl
	4.	4 a.	4 b.	4 c.	4 d.
SiO_2	49,19	51,28	51,44	51,36	50,35
Al_2O_3	31,80	31,72	32,29	31,60	31,69
K_2O	13,72	10,03	8,33	10,01	11,59
Na_2O	0,35				
MgO	4,94	6,97	7,94	7,03	6,37
	100	100	100	100	100

Vergleicht man die Resultate der Untersuchungen PETERS's*) über den Einfluss des Salzgehalts der Lösung auf die vom Boden absorbirten Salzmengen, über den Einfluss der Zeit auf die absorbirten Mengen, über das Verhalten der absorbirten Stoffe gegen Salzlösungen, ferner die Untersuchungen FRANK's**) über die Bedeutung des Kochsalzes für die Düngung des Untergrundes, mit den vorstehenden Ergebnissen, so ist der Zusammenhang aller dieser Erscheinungen in die Augen springend: es sind rein chemische Processe, bei denen die Masse im Sinne der BERTHOLLET'schen Theorie zur Geltung kommt, daher nie vollständige Erschöpfung der Lösung, daher gegenseitige Verdrängung der Basen. Ein Blick auf die erste Tabelle lehrt, dass zwischen den Massen des NaCl und der Masse des ins Silicat eintretenden Natrons keine einfachen Beziehungen stattfinden, selbst durch sehr grosse Mengen NaCl gelingt es nicht alles Kali durch Natron zu ersetzen (2.) ***) Das kann in der Ungleichwerthigkeit (etwa wie extra- u. intraradicaler Wasserstoff) der Kaliatome in dem Silicatmolecül seinen Grund haben, oder die Kaliatome sind bei chemischer Gleichwerthigkeit mit verschiedener Intensität gebunden, wie beispielsweise im Na_3PO_4 das 3 te Natriumatom lockerer als die beiden anderen an der Phosphorsäure haftet, †) oder bei der Einwirkung von 1 Molecül NaCl auf 1 Mol. Silicat wird je ein NaCl-atom von sämmtlichen Kaliatomen des Silicats angezogen, wobei natürlich die Anziehung abnehmen muss, je mehr Kali durch Natron schon ersetzt ist, es können sich endlich alle diese Fälle combiniren.

Aus den im vorigen Abschnitt mitgetheilten Versuchen ist ersichtlich, dass ein und dasselbe Silicat in sehr ungleicher Weise gegen verschiedene Salzlösungen reagirt; das Natron im Analcim lässt sich leicht durch Kali ersetzen, sehr schwierig durch Kalk und Magnesia, desgleichen wird der Natrolith leicht durch kohlensaures Kali, schwierig durch Chlorcalcium, der Scolecit leicht durch K_2CO_3, schwierig durch Na_2CO_3 umgewandelt. Man darf somit gar nicht erwarten, dass die vom Boden absorbirten Mengen Kali, Natron etc. sich wie die Aequivalentzahlen dieser Elemente verhalten müssen und aus dem Nichteintreffen dieser Voraussetzung auf specifische, nicht chemische Absorptionskräfte schliessen, wie es PETERS that. Der Vorgang complicirt sich dadurch, dass im Boden Gemenge verschiedenartiger Silicate vorliegen; behandelt man z. B. ein Ge-

*) Landwirthschaftliche Versuchsstationen 2, pag. 117.
**) ibid. 8, pag. 45.
***) Wahrscheinlich gelingt der völlige Ersatz, wenn man die Salzlösung lange einwirken lässt.
†) THOMSEN in POGG. Annal. 140, pag. 88. 1870.

menge von Analcim und Pektolith mit kohlensaurer Kalilösung, so gelingt es verhältnissmässig rasch den Analcim in Leucit überzuführen, während der Pektolith auch nach 8 monatlicher Einwirkung nur Spuren von Kali aufgenommen hat; durch Digestion mit Magnesialösung wird wiederum der Pektolith rasch in ein Magnesiasilicat umgewandelt, während Analcim hartnäckig widersteht. Es ist somit ein erfolgloses Unternehmen für eine Summe so complicirter Processe die Beziehung zwischen einwirkenden und absorbirten Salzmengen auch nur durch eine empirische Regel ausdrücken zu wollen. PETERS fand, dass von der rohen Erde bedeutend weniger *) Natron etc. absorbirt wurde, als von der mit KCl behandelten; ein derartig gesteigertes Umsetzungsbestreben zeigen auch die Zeolithe, wenn einmal in ihnen eine Substitution der starken Basen durch andere stattgefunden hat. Ist beispielsweise im Scolecit der Kalk durch Kali ersetzt, so gelingt es rasch das Kalisilicat in einen Natrolith überzuführen, während eine directe Umwandlung des Scolecit durch Na_2CO_3 nur langsam erfolgt.

Durch Glühen büsst der Boden einen grossen Theil des Absorptionsvermögens ein, doch zwingt uns nichts diese Erscheinung von zerstörten Humussubstanzen oder veränderter Capillarität herzuleiten; einerseits werden die meisten wasserhaltigen, durch Säuren leicht zerlegbaren Silicate nach dem Glühen resp. nach dem Wasserverlust gar nicht oder sehr schwierig durch Säuren zersetzt; andrerseits tauschen die durch Säuren schwer zerlegbaren Silicate äusserst langsam ihre Bestandtheile gegen andere aus. Dass das Glühen, auch ohne dass dabei ein nennenswerther Wasserverlust stattfindet, die Absorptionsgeschwindigkeit herabsetzt, lehrt der Versuch mit dem künstlichen Leucit 13. im vorigen Abschnitt; aber auch das Umgekehrte kommt vor. Vesuvian und Granat, die äusserst schwer mit Magnesiasalzen in Wechselwirkung treten, werden nach heftigem Glühen nicht nur durch Säuren leicht zerlegt, sondern tauschen auch in kurzer Zeit den Kalk gegen Magnesia aus,**) es ist somit wohl möglich, dass manche Bodenarten geglüht von manchen Stoffen mehr absorbiren als ungeglüht.

2. Das Silicat 1. 3 Wochen lang mit kohlensaurem Wasser, unter häufiger Erneuerung desselben behandelt, hatte den grössten Theil des Kali's abgegeben und zeigte folgende Zusammensetzung (auf wasserfreie Substanz berechnet):

*) Streng genommen wird es heissen müssen: langsamer.

**) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1870, pag. 249.

	5.
SiO_2	54,01
Al_2O_3	39,65
K_2O	5,34
	100

Es fragte sich, ob das ausgeschiedene, gegenwärtig durch basisches Wasser vertretene Kali wieder durch Kali ersetzt werden kann. Das Silicat 5. mit sehr verdünnter Kalilauge 22 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt, hatte nach sorgfältigem Auswaschen folgende Zusammensetzung:

	5a.
SiO_2 *)	46,60
Al_2O_3	35,67
K_2O	17,73
	100

Nach diesem Versuch, und da wir berechtigt sind im Boden Silicate von ähnlicher Zusammensetzung wie 5. anzunehmen, ist das starke Absorptionsvermögen des Bodens für freies Kali vollkommen klar, ohne dass man nöthig hat specifische Absorptionskräfte oder Einfluss der Humussubstanzen zu Hilfe zu nehmen: es ist eine theilweise Rückbildung zersetzter Silicate, ein Ersatz basischen Wassers durch eine fixe Basis. Der Process complicirt sich im Boden dadurch, dass ein Theil des Kalis mit der freien Kieselsäure sich zu löslichem Alkalisilicat verbindet, und letzteres wiederum sich zu hydratischer Thonerde oder kaolinartigen Verbindungen addirt, wie die Versuche 13a., 14. im vorigen Abschnitt darthun. Man darf erwarten, dass ein durch schwaches Glühen seines basischen Wassers beraubter Boden in seiner Fähigkeit, freies Kali zu absorbiren, eine starke Einbusse aufweisen wird, und wenn überhaupt, erst nach längerer Zeit ebensoviel Kali aufnimmt als vor dem Glühen, ähnlich wie metaphosphorsaures Kali mit Kalilauge zusammengebracht sehr langsam in 3-basisches Salz (K_3PO_4) übergeht, während das saure 3-basische (K_2HPO_4) sofort zu K_3PO_4 wird. —

Der nahe liegende Gedanke, dass kohlensaures Kali mit dem Silicat 5. zusammengebracht, sich theilweise in freie Kohlensäure (resp. saures Salz) und Kali, was vom Silicat aufgenommen wird, zerlegt, wurde durch folgende Versuche bestätigt. Das

*) In die Kalilauge war etwas SiO_2 übergegangen, was nicht auffällt, wenn man erwägt, dass das Silicat 5., ein Gemenge von Zersetzungsproducten, auch freie SiO_2 enthalten wird.

Silicat 5. wurde mit kohlensaurer Kalilösung bei Zimmertemperatur 5 Tage (5b.) und 7 Tage (5c.) behandelt, nach welcher Zeit sich in der überstehenden Flüssigkeit doppelt kohlensaures Kali nachweisen liess. Nach sorgfältigem Auswaschen zeigten die Silicate folgende Zusammensetzung:

	5b.	5c.
SiO_2	48,43	50,14
Al_2O_3	35,96	35,33
K_2O	14,42	12,32
K_2CO_3 *)	1,19	2,21
	100	100

Das Silicat 5. hat sich in der That wie ein saures Salz, etwa KH_2PO_4 verhalten, Kohlensäure und das Silicat haben sich nach der Masse und Affinität in das Kali getheilt.**) Der Ersatz des basischen Wassers im Silicat 5. ist auch hier kein so vollständiger gewesen, dass Al_2O_3 und K_2O sich zu gleichen Aequivalenten vorfinden, es wurden desshalb neue Versuche angestellt, wobei grössere Mengen Alkalicarbonat längere Zeit einwirkten.

5d. 2 Monate mit K_2CO_3, 5e. $1^3/_4$ Monate mit Na_2CO_3 behandelt.

	5d.***)	5e.
SiO_2	49,07	48,39
Al_2O_3	31,79	35,06
K_2O	14,45	2,19
K_2CO_3	4,69	
Na_2O		9,50
Na_2CO_3		4,86
	100	100

Die in's Silicat eingetretene Alkalimenge ist dieselbe wie bei den früheren Versuchen, dagegen ist eine beträchtliche Menge Alkalicarbonat chemisch gebunden.†) Das Silicat mit kalter Salzsäure übergossen, entbindet nur wenig CO_2, erst bei schwachem Erwärmen tritt die Entwicklung ein, und dauert so lange fort, bis das Silicat sich klar gelöst hat.

*) Die CO_2 wurde direct bestimmt.

**) Auch die Affinität der CO_2 zu dem überschüssigen K_2CO_3 kommt in's Spiel, und begünstigt unter Bildung von Kalibicarbonat die Spaltung eines Theils des K_2CO_3.

***) Das in 5e. abweichende Verhältniss von $SiO_2 : Al_2O_3$ rührt davon her, dass zu diesem Versuch nicht das Silicat 5., sondern ein anderes von etwas abweichender Zusammensetzung benutzt wurde.

†) Durch sehr lange fortgesetztes Auswaschen kann man einen Theil des Carbonats, vielleicht auch alles, entfernen.

Es wird angeführt, dass in manchen Fällen die bei der Bodenabsorption austretenden Stoffe in geringerer Menge vorhanden sind, als den eingetretenen entspricht, und hierin eine Stütze für die Annahme einer specifischen Absorptionskraft gesehen. Die Versuche 5b. bis 5e. gehören in diese Kategorie: für das in's Silicat eingetretene Alkali ist keine fixe Basis, nur basisches Wasser abgeschieden, ja es haben sich Alkalicarbonate direct zum Silicat addirt.*)

Der Boden verliert durch Behandeln mit verdünnten Säuren, resp. theilweise Zerlegung der zeolithartigen Silicate, viel vom Absorptionsvermögen. Als Heiden**) einen solchen durch HCl erschöpften Boden zur Entfernung der SiO_2 mit Na_2CO_3-Lösung digerirte, und ihn alsdann mit KCllösung zusammenbrachte, war die Kaliabsorption nicht nur nicht geringer als bei dem mit HCl extrahirten Boden, sondern sogar $3^1/_2$ mal grösser als bei der rohen Erde. Da die zeolithartigen Silicate durch HCl zerstört waren, so schloss Heiden, dass die bedeutende Kaliabsorption nur mechanische Kräfte bewirkt haben konnten. Dass dem nicht so zu sein braucht, thun die hier mitgetheilten Versuche dar. Durch die Behandlung des Bodens mit HCl war nur ein Theil der leicht zerlegbaren Silicate zerstört worden; blieben im Boden noch Silicate von ähnlicher Zusammensetzung wie 5. (Al_2O_3, SiO_2 basisches H_2O), so musste bei der Digestion mit Na_2CO_3 das basische Wasser durch Natron ersetzt werden, ja es konnte sich Na_2CO_3 direct zum Silicat addiren, wie der Versuch 5e. darthut; ferner musste sich das gebildete kieselsaure Natron mit den kaolinartigen Silicaten und mit etwaiger hydratischer Thonerde verbinden, wie die Versuche 13a. und 14. des vorigen Abschnitts darthun: kurz die Digestion des durch HCl erschöpften Bodens mit Na_2CO_3-Lösung war eine günstige Bedingung zur Neubildung natronhaltiger, zeolithartiger Silicate und diese, nicht die veränderten physicalischen Eigenschaften des Bodens, bewirkten die starke Kaliabsorption.

Sollten manche Bodenarten leicht lösliche Salze (Chloride, Sulphate,***) Carbonate der Alkalien) als solche zurückhalten, so darf hieraus nicht ohne weiteres auf mechanische Absor-

*) Dass Verbindungen von Alkalien mit starken Säuren bei Gegenwart derartiger Silicate wie 5 in freie Säure und Basis, welche ins Silicat tritt, zerlegt werden, ist bei der leichten Zersetzbarkeit der Zeolithe durch starke Säuren nicht zu erwarten, bei Salzen mit schwachen organischen Säuren dürfte es wohl eintreten. Enthält der Boden $CaCO_3$ oder Dolomit, so tritt eine Zerlegung auch bei Salzen mit starken Säuren ein.

**) Düngerlehre 1, pag. 280.

***) Heiden (Düngerlehre 1, pag 257) fand für einen Boden bedeutende SO_3-Absorption, doch ist nicht angegeben, dass eine Gypsabscheidung ausgeschlossen war.

ption geschlossen werden. Verbindungen von Silicaten mit Sulphaten, Chloriden und Carbonaten kommen nicht blos unter den Mineralien vor, sondern lassen sich auch künstlich darstellen, wenn auch meist auf pyrochemischem Wege; es ist ferner bekannt, dass sehr viele Niederschläge leicht lösliche Salze niederreissen und energisch zurückhalten, ähnliches kann sehr wohl im Boden stattfinden. *)

3. Cancrinit und Davyn sind von manchen Forschern als veränderte und mit Kalkspath vermengte Nepheline gedeutet worden, obwohl für den Cancrinit die mikroskopischen Untersuchungen solches nicht bestätigt haben. Die Versuche 5b. bis 5c. thun dar, dass derartige, auf den ersten Blick etwas sonderbare Verbindungen wirklich möglich sind, und es soll im Folgenden die Analyse eines bisher nicht bekannten Minerals vom Vesuv**) mitgetheilt werden, welches in dieselbe Kategorie gehört. Das Mineral kommt in kleinen, häufig wasserhellen und stark glänzenden, das Licht doppelt brechenden, farblosen Körnern vor, neben Kalkspath, Wollastonit und braunem Granat. Seine Härte ist gleich der des Feldspaths, die Spaltbarkeit kaum entwickelt. Feingepulvert, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, entwickelt das Mineral keine Kohlensäure, erst in der Wärme tritt Kohlensäureentbindung ein, die so lange fortdauert, bis das Pulver vollständig gelöst ist; beim Einengen der Lösung scheidet sich die Kieselsäure gallertig ab. Durch heftiges Glühen wird die Kohlensäure ausgetrieben, doch nach bedeutend längerer Zeit als aus einer gleichen Menge Kalkspath. Dieser Umstand, so wie das Verhalten gegen Salzsäure, thun dar, dass der kohlensaure Kalk nicht mechanisch beigemengt, sondern mit dem Silicat chemisch verbunden ist.

	6.
SiO_2	39,82
Al_2O_3	33,54
CaO	17,63
Na_2O	0,76
$CaCO_3$	9,09
	100,84

*) Bei der Behandlung der Zeolithe mit Lösungen von Chloriden, konnte bisweilen auch durch sehr langes Auswaschen nicht alles Chlor entfernt werden; vergl. S. 28, 33.

Es sei noch auf eine Fehlerquelle bei der Ausführung von Silicatanalysen hingewiesen. Zur Entziehung der löslichen SiO_2 im Boden oder der bei der Partialanalyse abgeschiedenen wird ein Auskochen mit Alkalicarbonat vorgeschrieben: sind aber der freien SiO_2 Kaolin, oder hydratische Al_2O_3 oder Silicate mit leicht vertretbarem bas. H_2O beigemengt, so wird immer ein Theil der SiO_2 in Form von unlöslichen Silicaten zurückgehalten werden, während gleichzeitig Alkali aufgenommen wird.

**) Eine nähere Angabe des Fundorts fehlt.

Das Mineral ist eine Verbindung von Anorthit mit kohlensaurem Kalk, analog constituirt den Cancrinit, und mag als Kalkcancrinit bezeichnet werden.

4. An die im Absatz 2. mitgetheilten Versuche lassen sich Betrachtungen von allgemeinerem geologischem Interesse anknüpfen; es handelt sich um die Frage: woher stammt die beständige Kohlensäureentwicklung aus dem Erdinnern, und kann ein zersetztes, seiner starken Basen beraubtes Silicat auf nassem Wege ganz oder zum Theil regenerirt werden? Die Kohlensäureexhalation wird gegenwärtig von einer Silicatbildung: Einwirkung der Kieselsäure auf Carbonate bei erhöhter Temperatur, hergeleitet; dieser Quelle fügt sich noch eine andere von der Temperatur unabhängige hinzu *): die veränderte chemische Massenwirkung in den oberen und tieferen Regionen der Erdkruste.

Durch viel kohlensaures Wasser wird das künstliche Silicat 1. zerlegt; das zerlegte Silicat 5. mit kohlensaurer Kalilösung zusammengebracht, bildet sich zum Theil zurück, wobei Kohlensäure frei wird. Uebertragen wir das auf die Natur. In den oberen Schichten der Erde müssen die Silicate durch die grossen, sich immer erneuernden Mengen kohlensauren Wassers zerlegt werden, im eindringenden Wasser reichern sich die kohlensauren Salze immer mehr an, die freie Kohlensäure nimmt ab: das Wasser in der Tiefe wird fast nur kohlensaure Salze enthalten. Treffen diese mit früher oberflächlich gelegenen, jetzt gesenkten, zersetzten Silicaten zusammen, so wird Rückbildung eintreten, die kohlensauren Salze werden zerlegt in freie Kohlensäure und Basis, welche letztere mit den Silicaten sich verbindet. Nach der Theorie können die kohlensauren Salze nur zum Theil zerlegt werden, resp. die Rückbildung der Silicate ist eine unvollkommene, es sei denn, dass die frei werdende Kohlensäure nach Maassgabe ihrer Bildung entfernt wird. Bekanntlich nimmt die Affinität der Basen mit steigender Temperatur zur Kohlensäure ab, zur Kieselsäure zu; in der Tiefe herrscht eine höhere Temperatur als oben und diese wirkt grade in demselben Sinne, wie eine theilweise Entfernung der frei werdenden Kohlensäure, die Rückbildung der zersetzten Silicate in der Tiefe wird durch erhöhte Temperatur begünstigt. Die freiwerdende Kohlensäure muss rasch durch Spalten entweichen können, soll sie wieder zur Atmosphäre gelangen, bei langsamem Sichhindurcharbeiten durch poröse Gesteinsmassen würde sie zum grössten Theil wieder gebunden werden.

*) Gestützt auf die Untersuchungen Rose's hat schon Volger in seiner „Erde und Ewigkeit" auf die Zerlegung der Carbonate durch Wasser hingewiesen.

Die Bischof'sche Annahme, dass manche Granite, Gneisse und Granulite durch hydrochemische Umwandlung zersetzter, klastischer Gesteine entstanden, ist nach den angeführten Versuchen wenigstens keine reine Hypothese, und das Vorkommen flüssiger Kohlensäure in manchen Bestandtheilen des Granits weist hin, dass bei der Granitbildung freie Kohlensäure zugegen war. War die Rückbildung eine unvollständige, z. B. Umbildung von zersetztem Feldspath in Kaliglimmer, Sericit etc., so konnten die Thon-, Quarz-, Glimmerschiefer hervorgehn, und die schwierige Zersetzbarkeit des Glimmers und seiner Verwandten durch Kohlensäure liesse sich nach Bischof durch die Bildung der genannten Mineralien bei Kohlensäuregegenwart erklären. Bei diesen Regenerirungen mussten die zersetzten klastischen Gesteine ihren bedeutenden Wassergehalt einbüssen, und dass dies selbst bei Zimmertemperatur geschehen kann, wird durch die Umwandlung des Analcims in Leucit bewiesen.

Leider stellen sich der experimentellen Untersuchung über Rückbildung zersetzter Silicate grosse Schwierigkeiten in den Weg; auch wenn man zunächst an Zeolithen arbeiten will, sind lange Zeit und viel Kohlensäure erforderlich, *) um eine genügende Menge an zersetztem Silicat zu erhalten, an welchem die Rückbildung versucht werden soll. Mit in der Natur zersetzten Zeolithen zu operiren wird zunächst nicht zweckmässig sein, abgesehen von der Schwierigkeit, in hinreichender Menge sich das Material zu verschaffen. Nach den mitgetheilten Erfahrungen, wonach natürliche Zeolithe viel langsamer mit Salzlösungen in Wechselwirkung treten als die künstlichen, darf man erwarten, dass bei der künstlich d. h. r a s c h herbeigeführten Zersetzung eines Zeoliths durch Kohlensäure, Producte erhalten werden, die sich schneller zurückbilden lassen als die natürlichen Zersetzungsproducte.

In dem Maasse als die Temperatur des Erdinnern sich vermindert, muss die Rückbildung der Carbonate in Silicate abnehmen, die freie Kohlensäure immer geringer werden. Dasselbe gilt vom Wasser. Zwar können wasserhaltige Silicate auch bei niedriger Temperatur in wasserfreie umgewandelt werden, doch wissen wir nicht, in wie grossem Maassstabe dieser Process vor sich geht; sicher ist, dass erhöhte Tempe-

*) Nach den auf S. 47 entwickelten Ansichten wird die Zerlegung eines Silicats durch CO_2 um so rascher erfolgen, je rascher die abgeschiedenen Carbonate aus dem Bereich des Silicats entfernt werden; Behandeln mit kohlensaurem Wasser unter zeitweiligem Umschütteln wirkt lange nicht so schnell, wie Kohlensäureströme, welche das Silicat im Wasser suspendirt erhalten; auch muss das Wasser häufig erneuert werden.

ratur das wirksamste Mittel ist, wasserhaltige Verbindungen in wasserfreie überzuführen. Die Abnahme der freien Kohlensäure zieht eine Verminderung der Bildung organischer Substanzen nach sich, und da nach unserem gegenwärtigen Wissen verwesende organische Substanz das einzige Mittel ist, die höheren Oxyde der Metalle und die schwefelsauren Salze zu reduciren, so muss eine Abnahme an organischer Substanz eine Verminderung des freien Sauerstoffs, in Folge der überwiegenden Absorption durch Eisenoxydul und Kiese nach sich ziehn, worauf Bischof hingewiesen hat. Je niedriger die Temperatur und je geringer der Temperaturunterschied zwischen den oberen Schichten und dem Kern eines Weltkörpers wird, desto mehr müssen Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure*) aus dem freien in den gebundenen Zustand übergehn, die Atmosphäre muss schwinden und es ist möglich, dass die hypothetische einstige Mondatmosphäre zum grössten Theil durch chemisch-geologische Processe fixirt wurde.

5. Da man besonders oft bei der Absorption des A m m o n i a k s durch den Boden mechanische Kräfte thätig annimmt, wurden zur Klarstellung der Frage an folgenden Silicaten Versuche ausgeführt:

7. Das künstliche Silicat 1. 5 Tage bei Zimmertemperatur mit Salmiaklösung behandelt.

7 a. Das Ammoniaksilicat 7. 10 Tage bei Zimmertemperatur mit KCl lösung.

8. Natürlicher Analcim 3 Monate bei 40° mit Salmiaklösung.

8 a. Der Ammoniakanalcim 8. 20 Tage mit NaCl lösung bei 100° behandelt.

9. Natürl. Chabasit 7 Tage mit Salmiaklösung bei 100°.

9 a. Der Ammoniakchabasit 9. 5 Tage mit $CaCl_2$-Lösung bei 100°.

10. Natürlicher Desmin 6 Tage mit Salmiaklösung bei 100°.

10 a. Der Ammoniakdesmin 10. 6 Tage mit $CaCl_2$-Lösung bei 100° behandelt.

*) Ueber den Kreislauf des Stickstoffs ist zur Zeit wenig bekannt, doch leuchtet ein, dass mit dem Aufhören der Glühhitze im Innern eines Weltkörpers die Zerlegung der mit dem Tagewasser in die Tiefe sickernden salpeter- und salpetrigsauren Salze in O und N abnehmen wird; empfängt dann der Körper durch Strahlung von einem Centralkörper noch so viel Wärme, dass auf seiner Oberfläche beträchtliche Temperaturdifferenzen, also auch electrische Entladungen — bis jetzt die einzigen bekannten Quellen der Salpetersäure- und Ammoniakbildung aus den Elementen — vorkommen, so sind die Bedingungen zur Verminderung des f r e i e n Stickstoffs besonders günstig.

In allen Fällen wurden die Salzlösungen häufig erneut, um möglichst vollständige Umbildung zu erzielen. *)

	7.	7a.	8.	8a.
H_2O			5,44	8,39
SiO_2	56,17	49,31	61,14	55,99
Al_2O_3	34,59	29,31	24,97	22,18
CaO				
K_2O	0,89	21,38		
Na_2O			2,12	13,44
NH_3	8,37		5,44	
	100	100	100	100

	9.	9a.	10.	10a.
H_2O	17,24	20,30	14,79	17,62
SiO_2	53,86	49,30	61,08	56,18
Al_2O_3	21,79	19,90	18,64	17,60
CaO	0,17	10,50		8,60
K_2O	0,40			
Na_2O			0,10	
NH_3	6,54		5,39	
	100	100	100	100

Wie man sieht, verhalten sich die Ammoniaksalze den Zeolithen gegenüber genau so wie andere Salze, und lassen sich die ursprünglichen Silicate wieder regeneriren; auch sind die ammoniakhaltigen Silicate keineswegs immer so unbeständig als häufig angenommen wird.

6. Bei der Absorption des freien Ammoniaks durch den Boden glaubte man mechanische Kräfte besonders thätig, aber man übersah die Gegenwart von Silicaten mit basischem Wasser:**) letzteres wird durch Ammoniak ersetzt und daher die Absorption.***) Es wurde das Silicat 5. mit Ammoniakwasser 5 Tage

*) Zur NH_3bestimmung wurden besondere Portionen der Silicate in einem kleinen Kolben durch HCl zerlegt, dann, ohne die abgeschiedene SiO_2 abzufiltriren, Barythydratkrystalle und Wasser zugesetzt und destillirt. Wendet man zur Entbindung des NH_3 caustische Alkalien an, so ist die Destillation der breiigen Flüssigkeit wegen des heftigen Stossens kaum ausführbar, bedient man sich des $BaOH_2O$ und fügt noch einige Platinaschnitzel zu, so lässt sich das Magma unter gleichmässigem Sieden beinahe eintrocknen.

**) Es wäre interessant, einen durch schwaches Glühen von basischem Wasser befreiten Boden auf sein Vermögen, freies NH_3 zu absorbiren, zu prüfen.

***) Eine rein mechanische Absorption neben der chemischen soll nicht geläugnet werden, es handelt sich hier nur um Aufdeckung eines bisher übersehenen Vorgangs.

bei Zimmertemperatur behandelt und auf einem Saugfilter ausgewaschen bis in den Poren des Niederschlags höchstens $^1/_{100000}$ der ursprünglichen Ammoniakmenge mechanisch zurückgehalten sein konnte. Wurde das so ausgewaschene Silicat von neuem mit Wasser übergossen, so war nach einiger Zeit ein schwacher Ammoniakgeruch wahrnehmbar, das Silicat wird somit durch Wasser zerlegt. Die Zusammensetzung ist folgende:

	11.
SiO_2	50,07
Al_2O_3	40,89
K_2O	3,82
NH_3	5,22
	100

Das Silicat 11. wurde mit einer Chlorkaliumlösung übergossen, und schon nach wenigen Augenblicken war eine bedeutende Menge Salmiak in die Lösung übergegangen. Die Digestion wurde unter häufiger Erneuernng der KClIösung so lange bei Zimmertemperatur fortgesetzt, bis alles Ammoniak aus dem Silicat ausgetreten war, was nach 8 Tagen erfolgte. Die Zusammensetzung des ausgewaschenen Silicats war folgende:

	11a.
SiO_2	48,75
Al_2O_3	37,53
K_2O	13,72
	100

Es ist durch Substitution des Ammoniaks durch Kali dasselbe Silicat erhalten worden, wie bei dem directen Ersatz des basischen Wassers im Silicat 5. durch Kali im Versuch 5a.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass die von Knop *) vorgeschlagene Methode der Humussubstanzbestimmung unrichtige Resultate geben muss. Knop räth, den Boden mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kalk zu behandeln, und nimmt an, dass der absorbirte Kalk fast ganz als humussaurer Kalk gebunden ist.**) Aber Silicate mit basischem Wasser verhalten sich wie schwache Säuren und werden unter genannten Umständen ebenfalls Kalk zurückhalten. Das Silicat 5. ist nicht im Stande, KCl unter Bindung des Kalis zu zerlegen, ist aber das basische Wasser durch Ammoniak ersetzt, so wird

*) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 8, 40.

**) Ein Theil des Kalks muss schon im Austausch gegen andere Basen absorbirt werden, worauf Knop selbst in einer späteren Notiz hinwies.

letzterer Stoff leicht gegen das Kali des Chlorkaliums ausgetauscht.

7. Es wurde ferner das Silicat 5. mit einer Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak bei Zimmertemperatur einen Monat lang behandelt, und zeigt das gut*) ausgewaschene Silicat folgende Zusammensetzung:

	12.
SiO_2	50,89
Al_2O_3	36,85
K_2O	1,60
NH_3	7,80
CO_2	2,86
	100

Es hat ausser dem theilweisen Ersatz des Kalis und basischen Wassers eine Addition von Ammoncarbonat stattgefunden, kurz man sieht, dass das Verhalten des freien und kohlensauren Ammoniaks gegen das Silicat 5. vollkommen mit dem Verhalten der entsprechenden Kaliverbindungen übereinstimmt, nur werden die ammoniakhaltigen Silicate durch Wasser leichter zerlegt.

8. Die vom Boden absorbirten Stoffe werden bis zu einem gewissen Grade leicht durch Wasser extrahirt, und man hat geglaubt, in diesem leichten Austritt ein Kennzeichen der mechanischen Absorption zu finden: mit nichten — werden doch unzweifelhaft chemische Verbindungen des Wismuths, Antimons, Zinns etc. durch Wasser zerlegt. Dass der Boden das absorbirte Ammoniak an die indifferenten Gase der Luft leicht abgiebt, wie Brüstlein gefunden, spricht noch nicht für eine mechanische Absorption; Lösungen der Bicarbonate der Alkalien und Erdalkalien geben ihre Kohlensäure, verwitterbare Salze ihr Wasser an Luft ab, erstere können nur in einer Kohlensäure-, letztere nur in einer Wasserdampfatmosphäre unverändert bestehen, und zwar ist bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Tenson der jedesmaligen Atmosphäre erforderlich. Die Leichtigkeit, mit welcher die Bodensilicate das gebundene Ammoniak an Wasser oder Luft abgeben, ist durchaus nicht für diese charakteristisch: die krystallisirten Verbindungen des Ammons mit der schwachen Wolfram- oder Molybdänsäure thun dasselbe, ja nach den Untersuchungen von Dibbits**) werden auch Ammoniaksalze mit starken Säuren durch Wasser mehr

*) Da das Silicat gleichfalls durch Wasser unter schwacher Ammoniakabgabe zersetzt wird, so wurde, in Ermanglung einer anderen Controlle, dasselbe so lange ausgewaschen, bis in den Poren höchstens $^1/_{100000}$ der angewandten Ammoniakmenge zurückgehalten sein konnte.

**) Pogg. Ann. 150, p. 260. (1873.)

oder weniger zerlegt, und man darf diese Thatsache wohl dahin verallgemeinern, dass bei der Lösung jedes Salzes in Wasser eine partielle Zerlegung in Basis und Säure stattfindet, nur für Ammoniak- und viele Metallsalze erreicht sie eine beträchtliche Grösse. Hieraus erklärt sich auch, dass Carbonate und Silicate im Allgemeinen viel rascher mit Ammoniaksalzen in Wechselwirkung treten als mit anderen; Ammoniaksalze verhalten sich wie schwache Säuren, weil die Trennungs- resp. Lockerungsarbeit schon beim Auflösen durch das Wasser in weit höherem Grade verrichtet wurde, als etwa bei den Kalisalzen; sobald die gelockerten Bestandtheile mit anderen sich verbanden, musste durch Störung des chemischen Gleichgewichts eine neue Portion der Ammonsalze zerlegt werden, und so fort.

9. Es ist zweifelhaft, ob das Silicat die einzige im Boden vorhandene Form unlöslicher Ammoniakverbindungen ist; folgende Betrachtungen mögen als Fingerzeige für künftige Untersuchungen dienen. Im Allgemeinen geht in der Pflanze der Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt parallel, und nach den Untersuchungen Ritthausen's*) hinterlässt Pflanzenalbumin eine saure, phosphorsäurereiche Asche. Das Pflanzenalbumin enthält neben anorganischen Basen Phosphorsäure, Schwefel und die 4 organoplastischen Elemente; es fragt sich, ob das auffallende Zusammenvorkommen dieser Elemente, besonders des Phosphors, Schwefels und Stickstoffs, im Pflanzenorganismus herbeigeführt wird, oder ob sie schon zum Theil in der anorganischen Natur: im Boden oder Wasser durch rein chemische Affinität verbunden waren, und im Organismus nur die weitere Umbildung erfolgte. Man kann die in den Pflanzen vorkommenden Verbindungen von Phosphorsäure, anorganischen Basen und Albumin sich ähnlich constituirt denken wie Ammoniakdoppelphosphate, und die Annahme liegt nahe, dass das Albumin ursprünglich aus einem solchen Ammondoppelphosphat hervorgegangen ist, daher das Parallellaufen von Stickstoff und Phosphorsäure. Dass die Pflanzen auch aus salpetersauren Salzen Albumin hervorbringen, widerlegt diese Auffassung noch nicht; der Pflanzenorganismus kann sich im Laufe der Zeit so weit den Umständen accomodirt haben, dass er auch Salpeter zur Albuminbildung zu verwenden vermag, und es ist möglich, dass manchen niedrig stehenden Pflanzen diese Fähigkeit abgeht, ebenso manchen höher stehenden Pflanzen in der ersten Entwicklungsperiode, ähnlich etwa wie hoch entwickelte Thiere im Embryonalzustande Formen zeigen, die ihnen in früheren geologischen Perioden für ihre ganze Lebensdauer verblieben.

*) Journ. f. prakt. Chemie 1868. 103, 209.

Von unlöslichen Ammoniakphosphaten sind zur Zeit nur die Magnesia- und Eisenverbindung*) bekannt, und ist deren Gegenwart im Boden wahrscheinlich; ob aber auch Verbindungen von Phosphaten mit Sulphaten vorkommen? Unter den Mineralien sind derartige Verbindungen bekannt: der Svanbergit, der Diadochit, der Beudantit, der Glaubapatit; ferner theilt GILBERT**) eine Analyse einer krystallinischen Guanoknolle mit, die neben phosphorsauren auch schwefelsauren Kalk enhält; eine Neigung der Phosphate und Sulphate, sich unter Umständen zu vereinigen, ist somit vorhanden. Denkt man sich eine ammoniakhaltige Verbindung eines Phosphats mit einem Sulphat in kohlensaurem Wasser gelöst, so sind alle das Pflanzeneiweiss bildenden Elemente beisammen, und wenn derartige Verbindungen constant im Boden vorkommen sollten, so liegt der Gedanke nicht mehr so fern, ihre Elementarzusammensetzung mit der des Eiweisses in Zusammenhang zu bringen.***) Sollten derartige Verbindungen nur selten in fester Form, dagegen leicht in wässeriger Lösung sich bilden, so behält die obige Betrachtung noch immer ihre Berechtigung. Der Gedanke, gewisse chemische Erscheinungen des Organismus mit denen der anorganischen Natur (Boden, Meerwasser) in Zusammenhang stehend zu betrachten, darf nicht ohne Weiteres zurückgewiesen werden: im vorliegenden Fall der hohe Kaligehalt der Landpflanzen mit dem starken Zurückhaltungsvermögen des Bodens für Kali, die Zusammensetzung des Eiweisses mit dem hypothetischen Vorkommen von Phosphor- und Schwefelsäure-Verbindungen im Boden oder im Wasser.

10. Aus den mitgetheilten Versuchen ist ersichtlich, dass die im Boden vorhandenen Silicate keine Ausnahmestellung beanspruchen, sie unterliegen demselben Stoffwechsel wie alle Mineralien ohne Ausnahme, nur ist ein Theil der Bodensilicate dadurch ausgezeichnet, dass er sehr rasch mit gelösten Stoffen in chemische Wechselwirkung tritt; sollte man einen Boden lange Zeit mit Salzlösungen behandeln, so wird eine Substitution aller starken Basen durch andere gelingen.

---

*) Ob das eisen- und stickstoffhaltige Chlorophyll aus einer solchen Lösung hervorgeht?

**) Zeitschr. f. analyt. Chemie von FRESENIUS 12, 1. 1873. Es ist zu wünschen, dass Guanoknollen häufiger untersucht werden, und besonders Acht gegeben wird, ob Gemenge von Sulphaten und Phosphaten oder chemische Individuen vorliegen.

***) Ein analoger Fall: das Vorkommen des Fluors in den Knochen dürfte wohl mit dem Fluorgehalt des Apatits zusammenhängen; die Pflanze nimmt mit der Phosphorsäure gleichzeitig das F auf.

Aus den in dieser und einer früheren Arbeit*) mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die Zeolithe am raschesten einem Stoffwechsel unterliegen, man darf somit wohl mit MULDER die absorbirenden Bodensilicate der Kategorie der Zeolithe beizählen, doch nicht ausschliesslich. Magnesiahaltige Zeolithe sind bis jetzt unbekannt, ebenso solche mit basischem, durch Alkali vertretbarem Wasser, letztere Silicate scheinen vorherrschend durch Zersetzung von Zeolithen und anderen Silicaten hervorzugehen; ferner lehrt der Versuch mit dem Leucit**), dass entschieden feldspathartige Silicate ebenso rasch wie zeolithartige absorbiren. Die Annahme A. KNOP's, dass bei der Kaliabsorption sich glimmerähnliche Silicate bilden, ist entschieden unstatthaft, da das Charakteristische des Glimmers: grosse Widerstandsfähigkeit gegen kohlensaures Wasser und Salzlösungen nicht stattfindet.

Man hat geglaubt, dass die Absorptionsgrösse und die Menge der durch verdünnte Säuren aufschliessbaren Basen des Bodens parallel laufen, aber die von BIEDERMANN***) angeführten Belege stützen nicht die Behauptung; auch berichtet KNOP†), der diese These aufstellte, dass der Rheinlöss, bei verhältnissmässig grosser Menge an aufgeschlossenen Basen, eine geringe Absorption zeigt, und die in vorliegender Arbeit mitgetheilten Versuche thun dar, dass derartige einfache Beziehungen gar nicht zu erwarten sind.

Wohl kann man sagen: Silicate, die rasch mit Salzlösungen in chemische Wechselwirkung treten, werden durch Säuren leicht zerlegt, aber das Umgekehrte gilt nicht, was sich aus Versuchen mit Elaeolith, Hauyn, Barytharmotom, Laumontit, Anorthit und dem neuen Mineral vom Versuv 6. ergab, auch muss nochmals hervorgehoben werden, dass ein und dasselbe Silicat sich verschieden gegen verschiedene Salze verhält. Einige Bestandtheile des einen Bodens können rasch Kali absorbiren, dagegen langsam Natron, Kalk etc., bei einem anderen Boden kann es umgekehrt sein, die Absorptionsgrösse††)

---

*) Zeitschr. d. d geol. Ges. 1872, pag. 250. Es sind ausserdem von mir Versuche an den verschiedenen Feldspäthen, Hornblende, Cordierit, Serpentin, Skapolith angestellt worden; doch hat bis jetzt nur bei der Hornblende ein Stoffaustausch sicher nachgewiesen werden können.

**) Der wasserfreie Wollastonit und der wasserarme Pektolith und Gehlenit treten mit Magnesiasalzen sehr rasch in Wechselwirkung.

***) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 15, 32. 1872.

†) ibid. 15, 288. „Die Bonitirung des Bodens" von KNOP war mir nicht zugänglich.

††) Streng genommen: Absorptionsgeschwindigkeit; die Absorptionsgrösse hängt ab von der Menge vertretbarer Stoffe; bei hinlänglich langer Einwirkung wird es gelingen, auch in den unzersetzten Silicaten des Bodens (Feldspath etc.) Basen zu substituiren.

ist willkürlich und hängt von der Wahl des zur Absorption bestimmten Stoffes ab. Eher gilt der Satz: Mineralien, die schwer durch Säuren zerlegt werden, tauschen sehr langsam ihre Bestandtheile gegen andere aus, doch gilt das nur, so lange die Zeit der Einwirkung verhältnissmässig kurz ist; beispielsweise unterliegen die durch Säuren nicht zerlegbaren Mineralien: Cordierit, Augit, Hornblende, in der Natur einer sehr grossen Zahl von Zersetzungs- urd Umwandlungsproducten, während die durch Säuren zerlegbaren Silicate: Serpentin, Chlorit, Magnesiaglimmer, sich durch ihre Widerstandsfähigkeit auszeichnen.

In der Rubrik der von KNOP bezeichneten „aufgeschlossenen Basen" sind enthalten: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd; von letzterem ist ein Theil als freies Oxydhydrat im Boden vorhanden. Ueber den Stoffwechsel der Sesquioxyde im Mineralreich ist zur Zeit nichts sicheres bekannt, bei der Bodenabsorption gehen die Sesquioxyde nicht in die wässrige Lösung über, auch konnte bei den von mir angestellten Versuchen kein merklicher Thonerdeaustritt nachgewiesen werden; in erster*) Reihe betheiligten sich somit an der Absorption Alkalien und alkalische Erden, es können folglich nur zwischen der Menge dieser und der der absorbirten Stoffe Beziehungen stattfinden, nicht zwischen der Summe der Sesquioxyde und der mono- und bivalenten Basen einerseits, und der Absorptionsgrösse andererseits. Eine directe Proportionalität zwischen den absoluten Mengen der absorbirten Stoffe und der aufgeschlossenen Basen, wie KNOP statuirt, ist gar nicht zu erwarten, da die Absorption ein rein chemischer Process ist, und somit eine Vertretung nach aequivalenten Mengen stattfindet; nur wenn zufällig in zwei Bodenarten die absorbirenden Silicate vollkommen identisch sind, findet zwischen absoluten Mengen Proportionalität statt.

KNOP wendet zur Absorption Salmiaklösung an, complicirt jedoch den Process durch Zusatz von Kreide. Nach dem BERTHOLLET'schen Gesetz müssen sich bei der Einwirkung von Salmiak auf kohlensauren Kalk Chlorcalcium und kohlensaures Ammon bilden, und letzterer Stoff kann nach dem Versuch 12. nicht nur in Ammoniak zerlegt werden, welches das basische Wasser der Silicate verdrängt, sondern sich auch als solcher zu den Silicaten addiren; zwischen diesen beiden Processen und der Menge der fixen aufgeschlossenen Basen be-

*) Auch nur gültig unter gewissen Einschränkungen: wenn Phosphate, freie und kieselsaure Alkalien auf den Boden einwirken, werden sich die Sesquioxyde unter Bildung von Doppel-Phosphaten und -Silicaten geltend machen.

steht aber gar kein Zusammenhang. Auch die etwaigen Beziehungen zwischen Fruchtbarkeit und Absorptionsgrösse müssen bei Anwendung von Salmiak mit Kreide*) verdeckt werden; ein Boden, dessen Silicate wesentlich aus Kieselsäure, Thonerde und basischem Wasser bestehen, wird noch immer eine hohe Absorption von kohlensaurem Ammon aufweisen, ist aber wegen Mangel an Kali, Phosphorsäure etc. unfruchtbar; bei einem solchen Boden würde eine Düngung mit Chlorkalium oder Kalisulphat nichts nützen, nur durch Kalicarbonat oder ein Gemenge von KCl und $Ca\,Co_3$ würde der Zweck erreicht werden; vielleicht wird die hohe Absorption des sterilen Serpentinbodens von Böhrigen**) durch Verwitterungsproducte des Serpentins, die basisches Wasser enthalten, hervorgerufen. Sollen sichere Grundlagen für die Bodenbonitirung gewonnen werden, so müssen Bodenkunde und chemische Geologie Hand in Hand gehen, widrigenfalls gelangt man zu scheinbaren Gesetzen, die in vielen Fällen passen, in anderen versagen.

11. In dem Abschnitt II., S. 530, wurde hervorgehoben, dass kohlensaurer Kalk mit Salzlösungen in Wechselwirkung tritt, beispielsweise bei der Behandlung mit Salmiaklösung geht nur ein kleiner Theil des kohlensauren Kalkes als solcher in die Lösung über, der grössere als Chlorcalcium gleichzeitig mit kohlensaurem Ammon, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Wird das Ammoncarbonat in dem Maasse, als es sich bildet, entfernt, so muss aller feste kohlensaure Kalk als Chlorcalcium in Lösung gehen. Ein derartiges Mittel, Alkalicarbonate zu binden, besitzen wir in dem Silicat 5. Es wurde reiner kohlensaurer Kalk mit Salmiaklösung bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Gefäss unter sehr häufigem Umschütteln 6 Tage behandelt. Zu genau den gleichen Mengen Wasser, kohlensauren Kalks und Salmiak wurde eine Partie des Silicats 5. hinzugefügt und ebenfalls 6 Tage bei Zimmertemperatur digerirt. Im ersten Fall waren 0,051 grm. Kalk in die Lösung übergegangen, im zweiten sehr viel mehr: 0,202 grm., wie nach der Theorie zu erwarten war; doch muss bemerkt werden, dass im letzteren Fall auch durch einen Theil der frei werdenden Kohlensäure kohlensaurer Kalk gelöst sein muss.

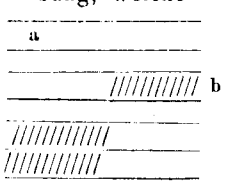
Es wurden noch zwei Versuche angestellt. Kohlensaurer Kalk und Chlorkaliumlösung wurden bei Zimmertemperatur 8 Tage lang digerirt, nach welcher Zeit 0,0149 grm. Kalk von der Chlorkaliumlösung aufgenommen waren; dieselben Mengen

*) Ebenso in allen Fällen, wo der Boden Kalk oder Dolomit enthält.

**) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 15, 31. 1872.

Wasser, kohlensaurer Kalk, Chlorkalium wurden mit dem Silicat 5. ebenfalls 8 Tage stehen gelassen, es waren nach dieser Zeit 0,251 grm. Kalk in der Chlorkaliumlösung enthalten.

Diese Versuche thun dar, wie wesentlich verschieden chemisch-geologische Umbildungen verlaufen können, je nach den electronegativen Bestandtheilen der Salzlösung, welche die Metamorphose bewirkten. In beistehender Skizze eines Profils bezeichne die Zone a etwa ein Carnallitlager, unter dem sich Thonschichten befinden. Stellenweise sei der Thon in ein kalireiches, etwa glimmerartiges Product umgewandelt: b (durch Schraffirung angedeutet). Der Gedanke liegt nun nahe, den Kaligehalt des Umwandlungsproducts von dem darüber lagernden Carnallit herzuleiten; freilich bleibt die Thatsache unerklärt, warum nicht sämmtlicher Thon dieselbe Veränderung erfahren hat. Ganz anders stellt sich die Sache, sobald man gefunden, dass die veränderten Thonpartien etwas kohlensauren Kalk führen, während die Umgebung davon frei ist. Besitzt der Thon etwa eine ähnliche Zusammensetzung wie das Silicat 5., so wird die hindurch sickernde Chlorkaliumlösung keine Einwirkung ausüben; mit Kalkcarbonat zusammentreffend, wird das Chlorkalium zum Theil in $CaCl_2$ und K_2CO_3 sich umsetzen und dieses letztere Salz ist zur Umwandlung des Thones in ein Kalisilicat geeignet. Da der veränderte Thon keinen Kalk aufgenommen hat, so wird man schwerlich darauf kommen, den mechanisch beigemengten kohlensauren Kalk mit der Metamorphose in Zusammenhang zu bringen, und doch ist er die conditio sine qua non gewesen; noch schwieriger würde der Vorgang zu deuten sein, wenn der kohlensaure Kalk völlig ausgelaugt, somit der letzte Fingerzeig verwischt ist.



Wie die Umwandlung dieses Thones durch den kohlensauren Kalk bedingt wird, so wird umgekehrt die Löslichkeit resp. Wandelbarkeit des kohlensauren Kalks durch die Gegenwart des Thons verändert werden. Von zwei Mergeln, von denen der eine einen alkalibindenden Thon, der andere etwa einen chloritischen enthält, wird der erstere unter sonst gleichen Umständen an chlornatrium- und chlorkaliumhaltige Gewässer in derselben Zeit mehr Kalk in Form von Chlorcalcium abgeben als letzterer.

Derartige Beeinflussungen eines chemischen Processes

*) Zum grössten Theil als $CaCl_2$ gelöst, da die Lösung beim Kochen nur sehr wenig kohlensauren Kalk, der als Bicarbonat vorhanden war, abschied.

durch einen anderen mögen häufig vorkommen, und die auffallende Thatsache, dass anscheinend ganz homogene Gesteinsmassen selbst auf kleiner Entfernung sehr verschiedene Umbildungen erlitten haben, verliert nach obigen Betrachtungen wenigstens etwas vom Räthselhaften. Die angeführten Versuche sind übrigens geeignet, die von PFAUNDLER*) gegebene Erklärung der sogenannten prädisponirenden Verwandtschaft durch Massenwirkung zu erläutern und zu stützen.

12. Zur Bestimmung der aufgeschlossenen Silicate des Bodens, also derjenigen, welche zunächst den Pflanzen zu Gute kommen, wird der Boden mit verdünnten Säuren extrahirt, in der Voraussetzung, dass die Wirkung der letzteren ähnlich ist, wie die der Kohlensäure, nur eine energischere. Dem ist nicht so: Kohlensäure und Mineralsäuren verhalten sich gegen Silicate wesentlich verschieden, schon deshalb, weil erstere sich nur mit den starken Basen verbindet, die Sesquioxyde aber unangegriffen lässt, während die Mineralsäuren alle Basen auflösen. Silicate, die durch Säuren leicht und vollständig zerlegt werden, wie Chlorit, Glaukonit, Magnesiaglimmer, Pyrargillit, sind durch ihre schwierige Verwitterung bekannt, während beispielsweise Oligoklas und Andesin durch Säuren höchst unvollständig zerlegt werden, dagegen im Vergleich mit den oben angeführten Mineralien sehr leicht verwittern. Das verschiedene Verhalten des Oligoklases und Orthoklases bei der Verwitterung geht aus den im ersten Abschnitt mitgetheilten Analysen hervor, als aber gleiche Mengen feingepulverten Adulars vom St. Gotthard und Oligoklas von Zöblitz mit gleichen Mengen Salzsäure gleich lange Zeit**) auf dem Dampfbade digerirt wurden, waren im ersten Fall 4,91 %, im zweiten 5,25 % zerlegt, also fast gleiche Mengen. Ferner muss hervorgehoben werden, dass die Kohlensäure eine Auswahl unter den Basen trifft, bei den Plagioklasen wird zuerst Kalk, dann Natron und zuletzt Kali ausgeschieden, während, wie aus dem Versuch 3d. im ersten Abschnitt (S. 523) ersichtlich, der Labrador durch Salzsäure fast ganz gleichmässig zerlegt wird. Dieses verschiedene, bisher übersehene Verhalten der Kohlensäure und der starken Mineralsäuren entzieht den Bodenanalysen den grössten Theil ihres Werths.

13. Der Boden zeigt ein bedeutend grösseres Absorptionsvermögen für Kali als für Kalk, Magnesia und das dem Kali so nahe stehende Natron. Auch hierin verhält sich der Boden gleich den übrigen Silicaten. Kali und Natron weisen,

*) POGG. Ann. pag. 131, 55. 1867.
**) 10 Stunden.

wie im Organismus, so auch im Mineralreich, ein wesentlich verschiedenes Verhalten auf, was BISCHOF zuerst mit Nachdruck hervorhob. Werden Silicate, die gleichzeitig Kali und Natron enthalten, durch Kohlensäure zersetzt, so tritt immer zuerst Natron aus, dann Kali; die Umwandlungsprocesse, bei denen Natron durch Kali ersetzt wird, gehen im grössten Maasse vor sich (Glimmer, Glaukonit, Pyrargillit), der umgekehrte Process findet nur selten und wenig ausgedehnt statt (Analcim aus Leucit, Albit aus Orthoklas).

Das verschiedene Verhalten von Kali- und Natronsilicaten bei der Verwitterung und Umbildung wird durch folgende Analysen veranschaulicht.*)

Granit von Mitweida in Sachsen.

13. Unzersetzt; Steinbruch an der Strasse zum Bahnhof.

13a. Zu einem thonigen Grus zerfallen.

13b. Thonig, etwas plastisch.

13c. Der zersetzte Granit ist verkieselt und in eine gelblich weisse, dicke, feste Masse umgewandelt; das verkieselte Gestein schliesst stellenweise Partien von weniger verändertem, nicht verkieseltem Granit ein. Bei der Verkieselung ist der meiste Thon wohl mechanisch durch das Wasser fortgeführt.

14. Unzersetzter Granit aus einem Steinbruch bei Altmitweida.

14a. Zersetzt, bröcklich, steinmarkähnlich gefärbt.

	13.	13a.	13b.	13c.	14.	14a.
H_2O	0,96	5,80	7,79	2,66	0,96	2,85
SiO_2	68,17	68,49	73,43	88,60	72,20	73,68
Al_2O_3	16,34	14,71	10,51	5,57	14,14	14,20
Fe_2O_3	2,32	2,76	3,09	0,90	2,15	1,24
CaO	0,89	0,54	0,53	0,20	0,67	0,36
K_2O	6,66	5,75	2,32	1,04	5,97	5,81
Na_2O	3,41	0,94	0,13	0,19	2,98	1,52
MgO	0,55	0,95	1,16	0,34	0,22	0,34
	99,30	99,94	98,96	99,50	99,29	100

Granit von Waldheim in Sachsen.

15. Unzersetzt; Steinbruch an der Eisenbahn nach Mitweida.

15a. Zersetzt zu einer braunen bröcklichen Masse.

*) Die Analysen wurden ausgeführt, um die Veränderungen des Granits zu studiren, da die Arbeit aber vorläufig aufgegeben ist, mögen sie hier ihren Platz finden.

16. Unzersetzt; Steinbruch bei Schönberg, in der Nähe von Waldheim.

16a. Zersetzt zu einer braunen, bröcklichen, thonigen Masse.

16b. Der zersetzte Granit ist verkieselt; weiss, fest und dicht, stellenweisse grössere Quarzkörnchen einschliessend; auch hier ist bei dem Verkieselungsprocess der grösste Theil des Thones fortgeführt worden; hier wie bei Mitweida (13c.) hat die Verkieselung an einer Gesteinsspalte stattgefunden.

	15.	15a.	16.	16a.	16b.
H_2O	0,94	3,42	1,06	3,77	1,49
SiO_2	73,00	74,14	76,12	75,89	91,65
Al_2O_3	15,04	10,72	13,42	11,61	4,24
Fe_2O_3	1,74	4,84	1,28	1,57	0,43
CaO	0,73	0,38	0,34	0,23	0,10
K_2O	5,23	4,80	4,89	4,32	1,14
Na_2O	3,49	0,82	3,10	0,24	0,11
MgO	0,41	0,88	0,19	0,54	—
	100,58	100	100,40	98,17	99,16

Bei den folgenden Umwandlungsproducten ist das ausgeschiedene Natron durch Magnesia ersetzt worden, es haben sich wahrscheinlich pyrargillitartige Verbindungen gebildet.

17. Wenig veränderter Granit aus einem verlassenen Bruch am Wege nach Mitweida. Derselbe ist oberflächlich und im Innern (wohl auf sehr feinen Rissflächen) in eine braunrothe oder grünlich gelbe, talkartige, höchstens 3 Mm. dicke, meist als Anflug auftretende Masse umgewandelt. Bisweilen zeigt das Umwandlungsproduct Fettglanz und ist immer striemig, schilfartig geformt, wie man es bei Chloriten beobachtet 17a.

18. Sehr feinkörniger, grauer, unzersetzter Granit in der Nähe von 17. Oberflächlich und auf feinen Rissen in eine grünlich graue, striemige, oft Fettglanz zeigende Masse umgebildet; meist als Anflug, selten 2 — 3 Mm. dick auftretend. 18a.*)

*) Manche dieser striemigen Partien erinnern an Gletscherschliffe und wurden ähnliche Gebilde auch am Granit des Monte Mulatto bei Predazzo aufgefunden. Sie sind reine Verwitterungsformen, bedingt durch innere Structur des Gesteins, wie dies auch von HEIM in N. Jahrb. f Min. 1874, pag. 953 für die „Schliffe" bei Hohburg dargethan. Dass diese Deutung die richtige ist, lässt sich besonders instructiv an einigen Handstücken von Predazzo darthun. Zerschlägt man ein solches Stück, so findet man im Innern desselben Anfänge einer Striemenbildung vor, und das Gestein lässt sich in parallele Lamellen spalten; am frischen Gestein

19. Etwas veränderter Granit; Bruch am Wege aus dem Zschopauthal zur goldenen Höhe. Der fleischfarbige Granit wird in ein hellgrünes Product umgewandelt. 19 a.

	17.	17 a.	18.	18 a.	19.	19 a.
H_2O	1,78	3,34	0,85	4,97	1,41	3,08
SiO_2	65,38	65,77	71,05	68,74	73,36	72,57
Al_2O_3	16,21	15,35	14,65	11,23	14,02	13,28
Fe_2O_3	3,98	3,63	2,83	6,77	1,66	3,22
CaO	1,19	0,64	0,72	0,53	0,44	0,28
K_2O	5,80	6,95	4,11	4,13	5,69	5,45
Na_2O	2,96	1,33	2,86	0,36	2,95	1,23
MgO	1,26	1,69	1,03	3,26	0,49	1,36
	98,59	98,70	98,10	99,98	100,02	100,47

Wie man sieht, wird das Natron durchweg früher ausgeschieden als das Kali.*)

Ueber die Veränderung der Kalksilicate durch Kali- und Natronsalzlösungen in der Natur liegen zur Zeit keine Beobachtungen vor, doch zeigen die Versuche am Mesolith, Skolezit, Desmin, Chabasit, Stilbit, dass der Kalk durch Kali viel leichter verdrängt wird als durch Natron. Dass Kalisilicate viel schwieriger in Magnesiasilicate umgewandelt werden, als Natronsilicate, thun meine Untersuchungen über die Umbildung des Melaphyrs zu Predazzo**), sowie der granitischen Gesteine

ist von einer lamellaren Structur nichts zu erkennen. Viele dieser Striemen sind von einem dunkelgrünen Umwandlungsproduct der Granitmineralien gebildet. Bisweilen findet man striemenfreie, glatte Flächen mit starkem Glasglanz, und rührt dieser wahrscheinlich von einem dünnen Kieselsäureanflug her; die glänzende Fläche lässt sich durch Quarz kaum ritzen. Angeregt durch die Versuche von Pfaff (Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1872 pag. 401), aus der Verwitterungsgrösse auf den Zeitpunkt der sogenannten Eisperiode zurückzuschliessen, erlaube ich mir einen Vorschlag zu machen, in der Hoffnung, dass er vielleicht von einer wissenschaftlichen Gesellschaft realisirt wird. Bekanntlich erliegt eine Varietät des finnischen Granits, „der Rappakiwi", sehr rasch der Verwitterung, und zwar wird, wie Helmersen zuerst gefunden, die der Sonne zugewandte Seite eines Rappakiwifelsens besonders energisch verändert. Auf geologischen Excursionen in Hochland und Finnland habe ich nicht selten erratische Blöcke gefunden, die auf der Nordseite vollkommen fest, auf der Südseite zu einem Grus zerfallen waren. Diese Veränderung ist seit der Eisperiode vor sich gegangen. Es müsste nun an einer grossen Zahl von Rappakiwiblöcken, von genau bekannten Dimensionen, die Verwittetungsgrösse von Zeit zu Zeit bestimmt werden; die so erhaltene Verwitterungsgrösse mit der an den erratischen Blöcken gefundenen verglichen, ergiebt die Zeitdauer von der Eisperiode bis zur Gegenwart.

*) In allen Fällen sind die unzersetzten Proben den zugehörigen veränderten (durch dieselbe Ziffer bezeichneten) möglichst nahe entnommen.

**) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1872 pag. 220.

zu Waldheim und Böhrigen*) dar. Kurz, wenn auch der innere Grund nicht bekannt ist, das Kali wird durchweg hartnäckiger zurückgehalten resp. leichter aufgenommen als Natron und Kalk und finden wir dieselbe Erscheinung beim Boden wieder. Die künstlich, d. h. rasch umgewandelten Zeolithe reagiren viel schneller gegen Salzlösungen als die natürlichen Zeolithe; findet hier zwischen der raschen Bildung und der grösseren Empfindlichkeit gegen Salze ein Causalnexus statt, und darf man diesen erweitern, so erklärt sich auch die grosse Umbildungsfähigkeit der im Boden enthaltenen, absorbirenden Silicate: sie bilden sich in sehr kurzer Zeit, wie durch das Brachliegen während eines Sommers bewiesen wird.

Möglicherweise lässt sich vom Studium des Bodens Aufschluss über eine physiologische Erscheinung erhalten, worauf zuerst Bischof**) hingewiesen zu einer Zeit, als die Bodenabsorption noch nicht bekannt war. Die Landpflanzen zeichnen sich durch hohen Kaligehalt aus, Natron bedürfen sie, wenn überhaupt, nur in minimalen Mengen. Bischof hob hervor, dass das Kali von den Silicaten stärker zurückgehalten wird als Natron, im Boden wird die Pflanze mehr Kali als Natron vorfinden und demgemäss aufnehmen. Man weiss jetzt, dass der Boden im hohen Grade die Fähigkeit besitzt, Kali aufzuspeichern, aber mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln der analytischen Chemie ist man nicht im Stande, sich näheren Aufschluss über die Art und Weise der Bindung der Bodenbestandtheile zu verschaffen, geschweige denn das Verhältniss durch Zahlen auszudrücken. Indess darf man annehmen, dass wegen der leichteren Zersetzbarkeit der Natronsilicate durch kohlensaures Wasser nur ein kleiner Theil des Natrons in Form von leicht zerlegbaren Silicaten sich im Boden befinden wird, das Natron wird ausgewaschen und dringt in den Untergrund, hingegen werden leicht zerlegbare Kalizeolithe sich in grösserer Menge bilden, und diese decken zunächst den Kalibedarf der Pflanze. Die Thatsache, dass die Pflanze aus einer Lösung von Kali- und Natronsalzen doch nur erstere aufnimmt, spricht noch nicht gegen obige Auffassung, weil sich Organismen nur langsam veränderten äusseren Umständen anpassen. Konnten sich erst im Laufe langer Perioden Beziehungen zwischen dem Kali des Bodens und der Pflanze herstellen, so wird sich erst nach vielen Generationen eine Kalipflanze in einem natronreichen Medium in eine Natronpflanze umändern. Selbstverständlich können eine Menge anderer Ursachen den hohen Kaligehalt

*) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1875. pag. 531.

**) Chem. Geol. 1. Aufl. Bd. 1. pag. 860.

der Landpflanzen hervorgerufen haben, es sollte nur darauf hingewiesen werden, dass möglicherweise die Fähigkeit des Bodens Kali aufzuspeichern gleichfalls als Ursache auftritt.

V.

Leucit, Nephelin und die Mineralien der Sodalithgruppe: Sodalith, Hauyn, Nosean, die man vor nicht langer Zeit als fast ausschliesslich den wirklich vulcanischen Gesteinen eigenthümlich annahm, sind durch die mikroskopischen Untersuchungen auch in anderen Gesteinen als mehr oder weniger häufige Bestandtheile erkannt worden. Die nahen chemischen Beziehungen zwischen Nephelin und den Gliedern der Sodalithgruppe haben schon lange den Gedanken nahe gelegt, dass zwischen ihnen auch ein genetischer Zusammenhang stattfindet, und dass letzterer in dem hier zu besprechenden Falle durch pyrochemische Processe herbeigeführt wird, ist im höchsten Grade wahrscheinlich; künftige Untersuchungen würden zu entscheiden haben, in wie weit ein solcher für dieselben Mineralien in den sogenannten plutonischen Gesteinen angenommen werden darf.

Die Hohlräume der vesuvischen Auswürflinge vom Jahre 1872 sind recht oft von folgenden, neugebildeten Mineralien bekleidet: Sodalith, Mikrosommit, Leucit, Sanidin, Augit, Granat, Eisenglanz, Apatit, Glimmer. Die genannten Mineralien sind von einigen Forschern als Sublimate oder Umschmelzungsproducte schon vorhandener Mineralien gedeutet, von anderen als Producte der chemischen Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen der Lava und den glühenden, vulcanischen Exhalationsproducten, indess ohne nähere Darlegung dieses Vorgangs. Eine Neubildung durch Umschmelzung ist deshalb nicht annehmbar, weil, wie vom Rath*) hervorhebt, bei der Schmelztemperatur des Leucits der Augit, Feldspath etc. schon längst dünnflüssig sind; nun findet man Schlacken, wo die Leucite von neugebildeten Leuciten bedeckt sind, während der Augit unverändert ist; die Umwandlungstemperatur des Leucits lag somit unter der Schmelztemperatur des Augits. Darf man unter solchen Umständen eine Sublimation gelten lassen? Zwar hat die Annahme einer Verdampfung eines festen Körpers unter seiner Schmelztemperatur nichts zu beanstandendes, aber man muss Bedenken tragen, diese Bildungsweise für genannte Mineralien zu statuiren, so lange es nicht gelungen ist, überhaupt ein Silicat zu verdampfen. Aber vielleicht sind die Mineralien durch indirecte Sublimation entstanden, indem ihre einzelnen Bestandtheile in Form flüchtiger Verbindungen mit-

*) Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XXV. 1873. pag. 229.

einander zusammentrafen und, in chemische Wechselwirkung tretend, die verschiedenen Mineralien bildeten. Die Chloride der Alkalien, des Eisens, Aluminiums, Siliciums, das Fluorsilicium sind bei verhältnissmässig niedriger Temperatur flüchtig, für die Chloride des Calciums und Magnesiums ist die Flüchtigkeit zwar nicht nachgewiesen, wir wollen sie aber gelten lassen; alle diese Verbindungen mussten das Chlor gegen Sauerstoff austauschen, was durch Wasserdampf bewirkt wurde, vielleicht auch zum Theil durch atmosphärischen Sauerstoff, wenigstens geht Eisenchlorid in Sauerstoff geglüht in Oxyd über. Von diesen Verbindungen wird wohl jeder, dem die Schwierigkeit der Darstellung des Chlorsiliciums bekannt ist, diesen Stoff, als in Vulcanen vorkommend, ausschliessen, das Silicium kann somit nur in Form von Fluorsilicium*) verflüchtigt werden. Es ist einleuchtend, dass nur in äusserst seltenen Fällen die genannten flüchtigen Stoffe in solchen Mengenverhältnissen zusammentrafen, dass sie zur Bildung von Leucit, Augit etc. gerade ausreichten, in der Regel müssen einige von ihnen unverbunden übrig geblieben sein und wurden durch Wasserdampf zerlegt. In diesem Falle müssten die Schlackenhohlräume in gleicher Weise wie mit Eisenglanz, auch mit Quarz (Tridymit), Korund, Periklas, Fluorverbindungen bekleidet sein; auch die Bildung von Spinell darf beim Zusammentreffen von Chloraluminium und Chlormagnesium mit Wasserdampf erwartet werden. Keines der genannten Mineralien ist bis jetzt beobachtet worden, man muss somit die Annahme einer Bildung der Mineralien durch indirecte Sublimation als wenig wahrscheinlich, oder nur selten vorkommend, fallen lassen. Es bleiben noch zwei Möglichkeiten übrig: 1. die leichtflüchtigen Chloride der Alkalien und des Eisens traten dampfförmig mit den Mineralien der Lava in chemische Wechselwirkung, die neugebildeten Silicate müssen denjenigen aufsitzen, resp. mit ihnen vermengt sein, aus welchen sie hervorgegangen sind; 2. die Chloride nnd Sulphate der Alkalien, des Kalks und der Magnesia, die alle in den Schlacken nachgewiesen sind**), sickerten im geschmolzenen Zustande über die Mineralien der Lava, die nicht blos chemisch verändert, sondern auch gelöst wurden, um bei sinkender Temperatur oder Veränderung des Lösungsmittels an Ort und Stelle oder anderweitig krystallinisch ausgeschieden zu werden. Zur näheren Begründung dieser Deductionen sind die folgenden Versuche angestellt.

1. Der Sodalith kann als eine Verbindung von Kochsalz

*) HF-Emanationen sind beobachtet worden.
**) vom Rath: Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XXV. 1873. pag. 242.

mit Natronnephelin betrachtet werden; da alle bis jetzt analysirten Nepheline und Elaeolithe einen Kaligehalt von ca. 5 % aufweisen, ist man berechtigt, das Kali als wesentlichen Bestandtheil und nicht etwa als das Natron ersetzend anzunehmen, man darf daher keinen unveränderten kalifreien Nephelin in den Laven annehmen. Soll also Nephelin in Sodalith umgewandelt werden, so muss gleichzeitig mit der Kochsalzaddition Kali gegen Natron ausgetauscht werden. Fein gepulverter Elaeolith von Fredriksvärn (1.) wurde mit Na Cl unter folgenden Umständen geglüht:

E. mit dem halben Gewicht Na Cl 16 Stunden bei Hellrothgluht auf der Berzeliuslampe geglüht; es trat nur schwache Frittung des Pulvers ein, und liess sich die Fritte meist leicht mit dem Finger zerdrücken. (2.)

E. in geschmolzenes Na Cl eingetragen und dann $^1/_2$ Stunde bei beginnender Hellrothgluht erhalten. (3.)*)

Wie bei 3., Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunde. (4.)

In beiden Fällen (3. und 4.) war das Silicatpulver anscheinend nicht geschmolzen; nach dem Zergehenlassen der Schmelze in Wasser wurden die feinsten Theile des Silicats abgeschlämmt und analysirt; die Rückstände waren zum grössten Theil unveränderter Elaeolith.

E. 1 Stunde lang bei heftiger Weissgluht mit Na Cl erhitzt; das Silicat war zu einem emailartigen Klumpen geschmolzen. (5.)

Die Schmelzen wurden hier wie in allen folgenden Fällen mit heissem Wasser ausgelaugt, die Rückstände auf's feinste gepulvert, abermals wiederholt ausgelaugt und schliesslich auf Saugfiltern ausgewaschen. Mochte man das Auslaugen und Waschen noch so lang fortsetzen, stets erhielt man bei erneuter Digestion des Pulvers zwar äusserst schwache aber deutlich wahrnehmbare Chlorreaction im Waschwasser, so dass man annehmen muss, die Verbindung werde durch Wasser zerlegt. Vielleicht dürfte der sehr schwankende Chlorgehalt in den natürlichen Sodalithen zum Theil durch Auslaugung hervorgerufen sein, worüber nächstens Versuche angestellt werden sollen. **)

*) Zu allen von hier an folgenden Versuchen wurden auf ca. 40 Grm. Salz (Na Cl, K Cl, $CaCl_2$, Na_2SO_4) 3—5 Grm. Silicatpulver genommen.

**) Die bedeutenden Na Cl-Efflorescenzen der Vesuvlaven werden allgemein aus dem Meerwasser, was mit dem glühenden Magma zusammentraf, hergeleitet, was sehr wahrscheinlich ist; es kann aber ein Theil des Na Cl von schon gebildeten Sodalithen herrühren, die, durch überhitzten Wasserdampf zerlegt, das Na Cl fahren liessen.

	1.	2.	3.	4.	5.
SiO_2	45,10	41,73	42,93	41,45	44,96
Al_2O_3	33,28	31,87	32,98	31,35	33,99
K_2O	5,05	1,81	1,48	0,97	
Na_2O	16,36	18,48	19,16	19,28	20,37
Na Cl	0,70**)	6,37	3,29	7,56	0,67
(Cl)*)		3,87	2,00	4,59	0,41
	100,49	100,26	99,84	100,61	99,99

Die Versuche thun dar, dass Elaeolith mit glühendem Na Cl zusammentreffend in der That in Sodalith***) umgewandelt wird, zugleich erscheint der Cl gehalt als abhängig von der Temperatur oder von der Abkühlungsgeschwindigkeit (die Probe 5. kühlte rasch ab) und es ist möglich, dass unter gewissen Umständen ein Cl- und K_2O freier Natronnephelin das Endproduct ist.

Zur Entscheidung der Frage, ob das freiwerdende KCl auf den Process von Einfluss ist, wurde Elaeolith in geschmolzenes KCl eingetragen und $^1/_2$ Stunde bei Hellrothgluht erhalten. Die Analyse 6 thut dar, dass auch bei pyrochemischen Processen die Massenwirkung ebenso zur Geltung kommt, wie bei hydrochemischen; soll im Nephelin alles Kali durch Natron ersetzt werden, so muss letzterer Stoff entweder in grossem Ueberschuss vorhanden sein, oder das KCl muss in dem Maasse als es sich bildet, fortgeführt werden.

Elaeolith mit KCl geschmolzen:

	6.
SiO_2	42,38
Al_2O_3	30,60
K_2O	27,10
Na_2O	0,70
Cl	Spur
	100,78

Die Frage, ob die künstlichen Sodalithe von den natürlichen am Vesuv und in den Syeniten Sibiriens und Norwegens im chemischen Verhalten abweichen, musste wegen Mangel an Material vorläufig unerledigt bleiben, jedenfalls darf, selbst

*) Direct bestimmte Cl-Menge, woraus der Na Cl- (K Cl-, $CaCl_2$-) Gehalt berechnet wurde; beim Schmelzen und beim Auslaugen finden secundäre Processe statt, es ist daher nicht zu erwarten, dass das Aequivalentverhältniss von Säure zu den Basen unverändert bleibt.

**) H_2O.

***) Krystalle wurden nicht erhalten.

wenn sich wirkliche Identität herausstellt. nicht ohne weiteres den Sodalithen Sibiriens und Norwegens eine plutonische Entstehung zugeschrieben werden, und wenn aller Sodalith ein plutonisches Product sein sollte, so darf er noch nicht als durch Na Cl umgewandelter Nephelin gedeutet werden; aus dem feurigflüssigen Magma konnten sich an den Stellen, wo Na Cl *) zugegen war, sofort Sodalithe ausscheiden, während aus dem Na Cl-freien Teige Nephelin anschoss.

2. Die von HESSENBERG**) beobachteten neugebildeten Anorthitkrystalle in der Santorinlava sind möglicherweise durch Einwirkung von Chlorcalcium auf Nephelin entstanden. Es wurde Elaeolithpulver mit $CaCl_2$ $^1/_4$ Stunde bei Hellrothgluht geschmolzen; der gut ausgewaschene Rückstand war schwach flockig, etwa wie frisch gefällter $3CaO\,P_2O_5$, und hat folgende Zusammensetzung:

	6a.
SiO_2	42,91
Al_2O_3	32,92
CaO	21,43
Na_2O	0,41
$CaCl_2$	1,03
CO_2	1,87
(Cl)	0,65
	100,57

Ob das Chlor mit dem Silicat verbunden, oder als basisches Calciumoxychlorid vorhanden war, konnte nicht entschieden werden; letzteres ist möglich bei der Leichtigkeit, mit welcher schmelzendes $CaCl_2$ an feuchter Luft HCl verliert, und dann beim Erkalten CO_2 anzieht. Denkt man sich das Calciumoxychlorid und den $CaCO_3$ fort, so hinterbleibt ein Silicat von der Zusammensetzung des Anorthits; gegen die angedeutete Umwandlung von Nephelin in Anorthit lässt sich vom chemischen Standpunkte aus nichts einwenden.

Dieses Umwandlungsproduct des Elaeoliths wurde mit Na Cl 20 Minuten lang bei Hellrothgluht erhitzt, um zu erfahren, ob aus demselben ein Elaeolith zurückgebildet werden kann.

*) Auch jedes andere Chlorid (KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $FeCl_3$) musste, mit den Natronsilicaten sich theilweise umsetzend, Na Cl liefern und somit Sodalitbildung.

**) Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XXV. 1873. pag. 247.

	7.
SiO_2	41,10
Al_2O_3	32,43
CaO	10,55
Na_2O	11,52
Na Cl	4,73
(Cl)	2,87
	100,33

Wie die Analyse 7. zeigt, findet eine Rückbildung statt, wenn auch keine vollkommene; beim Versuch 6a. waren ca. 40 grm. $CaCl_2$ mit 6 grm. Elaeolith erhitzt, beim Versuch 7. ca. 40 grm. Na Cl und 4 grm. des künstlichen Silicats 6a. und doch ist im ersten Fall fast alles Na_2O durch CaO, im zweiten aber nur die Hälfte des CaO durch Na_2O ersetzt worden. Die Affinitätsverhältnisse sind verschieden: um das Kalksilicat in ein Natronsilicat umzuwandeln, ist weit mehr Na Cl erforderlich, als $CaCl_2$, um die umgekehrte Metamorphose zu bewirken.

Das Silicatpulver 7. ist nicht mehr flockig wie der künstliche Anorthit 6a., sondern sandig und zeigt unter dem Mikroskop neben amorphen Partikeln eine beträchtliche Zahl winziger Krystalle, in die Länge gezogener Säulen (die grösste Länge beträgt 0,05 Mm., die grösste Dicke 0,002 Mm.), deren krystallographischer Charakter, der Kleinheit wegen, nicht festgestellt werden konnte. Hier ist also wirklich ein Silicat von einem schmelzenden Gemisch von $CaCl_2$*) und Na Cl aufgelöst und beim Erkalten krystallinisch abgeschieden worden.**)

Ueber die chemische Zusammensetzung der Krystalle giebt die Analyse keinen Aufschluss, weil man nicht weiss, ob die Krystalle und die amorphen Partikel identisch sind oder nicht. Sind letztere chlorhaltige Kalksilicate, so können die Krystalle Nephelin sein, ist das Ganze aber ein chemisches Individuum, so deutet die Analyse auf einen Natronmikrosommit.***)

Zur weiteren Verfolgung dieser Frage wurden ausgesuchte Anorthitkrystalle vom Mte. Somma (8.) als feines Pulver in schmelzendes Na Cl eingetragen†) und 35 Minuten bei Hell-

*) Aus dem Silicat stammend.

**) Bei zweimaliger Wiederholung des Versuchs gelang es mir nicht, Krystalle zu erhalten.

***) Ein solcher ist bis jetzt in der Natur nicht angetroffen, da aber die Zusammensetzung des Silicats 7, bis auf den Na_2O gehalt, am meisten mit der des Mikrosommits stimmt, so mag obige Bezeichnung der Kürze wegen geduldet werden.

†) Auf 2 grm. Anorthit ca. 30 grm. Na Cl.

rothgluht erhalten. Das gut ausgewaschene, meist leicht abschlämmbare, und nur stellenweise zu grösseren Partikeln gefrittete Pulver zeigt folgende Zusammensetzung (9.):

	8.	9.
SiO_2	43,27	41,17
Al_2O_3	36,19	34,84
CaO	19,94	9,87
Na_2O	0,70	10,31
NaCl		3,70
(Cl)		2,24
	100,10	99,89

Es ist beinahe dasselbe Product erhalten worden wie beim Versuch 7., doch liessen sich keine Krystalle wahrnehmen. Beim Versuch 9. wurde auf 1 Theil Anorthit mehr NaCl genommen als beim Versuch 7. und doch ist das Verhältniss von CaO zu Na_2O in den umgewandelten Silicaten fast dasselbe, während man doch wegen der grösseren Masse des angewandten NaCl im Silicat 9 viel meht Na_2O erwarten sollte. Man kann mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass beide Silicate (7. und 9.) Natronmikrosommit sind und nicht Gemenge von einem Kalk- und Natronsilicate. Im letzteren Fall hätte der grosse NaCl überschuss beim Versuch 9. sich geltend machen müssen; hat sich aber Natronmikrosommit gebildet, so sind die Affinitätsverhältnisse zwischen NaCl und dem CaO im Anorthit (resp. Silicat 6.) andere als zwischen NaCl und dem CaO im Mikrosommit; auch jetzt muss die Masse des NaCl ihre Wirkung äussern, aber sie mag es in einem viel geringeren Grade thun als vorher. Hierüber liesse sich durch Schmelzversuche mit Mikrosommit und KCl Auskunft erwarten; tritt dabei bei grossem KCl überschuss nur wenig CaO aus, so fände obige Deutung ihre Stütze und es sollen später ähnliche Experimente vorgeführt werden, die diese Deduction wahrscheinlich machen.*) —

Es wurden 5 grm. Elaeolithpulver in ein schmelzendes Gemisch von 2,75 grm. $CaCl_2$, 25 grm. KCl und 5 grm. NaCl eingetragen und 20 Minuten bei Hellrothgluht behandelt; nach Auslaugung der löslichen Salze zeigte der veränderte Elaeolith folgende Zusammensetzung:

*) Ein Einwand darf nicht verschwiegen werden, nämlich dass der Anorthit und das künstliche Silicat 6 a. nicht identisch zu sein brauchen; leider musste eine experimentelle Verfolgung dieser Frage unterlassen werden, weil reiner Anorthit nicht in hinreichender Menge beschafft werden konnte.

	10.
SiO_2	41,00
Al_2O_3	34,00
CaO	10,56
K_2O	13,53
Na_2O	1,18
NaCl	0,50
(Cl)	0,30
	100,77

Wenn sich auch die Erwartung, krystallisirten Mikrosommit zu erhalten, nicht erfüllte und die zurückgehaltene NaCl menge viel geringer ist als beim genannten Mineral, so giebt das Experiment doch einen deutlichen Fingerzeig für die Entstehungsweise des Mikrosommits, zugleich bestätigt sich die frühere Erfahrung, dass selbst bei grossem Chloralkaliüberschuss doch die Hälfte des Alkalis im Elaeolith durch Kalk ersetzt wurde.

Aus den Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Mikrosommit ist ein Mittelglied zwischen Sodalith (Nephelin) und Anorthit, aus jedem dieser Glieder können die beiden anderen durch pyrochemische Metamorphose hervorgehen. Wirkt auf Nephelin (Sodalith) wenig $CaCl_2$ oder ein Gemenge von $CaCl_2$ und KCl (NaCl) ein, so bildet sich Mikrosommit, bei $CaCl_2$ überschuss: Anorthit; tritt umgekehrt Anorthit mit wenig KCl (NaCl) in Wechselwirkung, so bildet sich Mikrosommit, mit viel NaCl: Sodalith (Nephelin).*) Hervorgehoben muss noch werden, dass nach den bisherigen Analysen der Sodalith kieselsäureärmer ist als der Nephelin, dass dagegen im Anorthit dasselbe Verhältniss von Al_2O_3 zu SiO_2 herrscht wie im Sodalith. Sollten diese Verhältnisse durchweg constant sein, so muss bei der Umwandlung des Nephelins in Sodalith Kieselsäure ausgeschieden werden.

3. Nosean kann als Verbindung von Natronnephelin mit Natronsulphat aufgefasst werden, im Hauyn kann die Schwefelsäure entweder nur an Kalk oder nur an Natron oder an beide Basen gebunden sein. Bei der grossen Verwandtschaft des Baryts zur Schwefelsäure durfte man annehmen, dass bei der Behandlung von Hauynpulver mit Chlorbaryumlösung, zuerst die Basen, welche an Schwefelsäure gebunden sind, gegen Baryt ausgetauscht werden, und erst später die an Kieselsäure

*) Bei künftigen Untersuchungen soll die Einwirkung von KCl + NaCl auf Anorthit erprobt werden; man darf in diesem Fall als Endproduct einen wirklichen kalihaltigen Nephelin erwarten.

gebundenen*), indess konnte nach dreimonatlicher Digestion bei 100° nur ein sehr geringer Kalk- und Natronaustritt aus dem Magma nachgewiesen werden, der ebenso gut durch die Einwirkung des heissen Wassers auf das Silicat selbst veranlasst sein konnte; der Versuch muss zur Erlangung schlagenderer Resultate fortgesetzt werden.

Der Hauyn kann unter Umständen durch Einwirkung von schwefelsaurem Kalk auf Nephelin oder von schwefelsaurem Natron auf Anorthit entstanden sein; beim Zusammenglühen von Gyps- und Elaeolithpulver liessen sich bis jetzt keine hauynartige Verbindungen herstellen; war die Temperatur sehr hoch, so schmolz das Ganze zu einem trüben Glase, wobei die Schwefelsäure zum grössten Theil entwich, auch war der Erfolg kein besserer, wenn statt Gyps ein Gemenge von Na_2SO_4 und $CaCl_2$ genommen wurde.

Es wurde Anorthitpulver mit geschmolzenem schwefelsaurem Natron eine halbe Stunde bei Hellrothgluht behandelt; anfangs gab das pulvrige Product reichliche Mengen schwefelsauren Kalks an Wasser ab, gegen Ende trat dasselbe ein, wie beim künstlichen Sodalith: auch nach sehr langer, häufig wiederholter Digestion enthielt das Wasser Spuren von Schwefelsäure, sodass man wohl eine durch Wasser zerlegbare Verbindung von Silicat und Sulphat annehmen darf; Experimente zur Ermittelung der Basis im Sulphat mussten wegen Mangel an Material unterbleiben.

Die Zusammensetzung**) des veränderten Anorthits ist folgende:

	11.
SiO_2	42,56
Al_2O_3	34,92
CaO	2,00
Na_2O	19,54
Na_2SO_4	1,89
(SO_3)	1,07
	100,91

*) Der Einwand, dass die an SO_3 gebundenen Basen sofort nach der Auswechselung gegen BaO sich mit den an SiO_2 gebundenen Basen zum Theil austauschen können, ist berechtigt, und kann diese Frage nur durch zahlreiche anderweitige Versuche entschieden werden. Manche Hauyne entwickeln mit Säuren etwas H_2S: vielleicht lässt sich durch Digestion mit Sublimat- oder Silberlösung die Basis ermitteln, an welche der S gebunden ist; mir waren derartige Hauyne nicht zugänglich.

**) Es wurden auf 1 grm. Anorthit ca. 30 grm. Na_2SO_4 genommen, beim Versuch 9. kamen auf 2 grm. Anorthit 30 grm. NaCl; dem entsprechend ist in 11. mehr CaO durch Na_2O ersetzt worden, doch fragt es sich, ob dies die grössere Masse des Na_2SO_4 allein bewirkt hat, ob nicht auch die Affinität der SO_3 zum CaO eine bedeutende Rolle gespielt hat.

In der Absicht, noseanartige Verbindungen zu erhalten, wurde Elaeolith mit schwefelsaurem Natron geglüht:

12. ½ Stunde bei Hellrothgluht (zur Analyse wurde nur der leicht abschlämmbare Antheil des veränderten Silicats genommen);

13. 1 Stunde bei Weissgluht, wobei das Silicat zu einem Glasklumpen schmolz.

	12.	13.
SiO_2	44,73	44,00
Al_2O_3	33,34	32,52
K_2O	1,98	
Na_2O	18,93	23,96
Na_2SO_4	0,23	0,41
(SO_3)	0,13	0,24
	99,21	100,89

Auch hier sind trotz anhaltender Auslaugung durch Wasser kleine Mengen schwefelsauren Natrons zurückgehalten, ausserdem hat das Silicat 13. viel Natron aufgenommen, eine Erscheinung, welche mehr oder weniger bei allen Schmelzversuchen auftritt.*)

Sind die Ergebnisse der Versuche über Nosean- und Hauynbildung auch nicht so schlagend wie beim Sodalith, so fordern sie doch zur weiteren Fortsetzung auf, jedenfalls thun sie dar, dass der Nephelin und Anorthit einer sehr mannigfachen Umbildung fähig sind. Sieht man die basischen Laven als umgeschmolzene Nephelinbasalte an, so musste das glühende Magma, je nachdem es mit Chloriden oder Sulphaten der Alkalien oder alkalischen Erden zusammentraf, beim Erstarren verschiedenartige Producte geben, die man heute als Nephelin-, Sodalith-, Hauyn- oder Noseanlava bezeichnet; traf die glühende Masse einer Eruption an verschiedenen Stellen mit verschiedenartigen Salzen zusammen, so musste das sich bildende Gestein, obwohl der Eruption nach so zu sagen aus einem Guss, in seiner chemischen und mineralogischen Zusammensetzung sehr wechselnd sein. War das Gestein erstarrt, aber noch glühend, so mussten die durch obige Versuche erläuterten Processe noch fortdauern, durch Rück- und Umbildung musste die Zusammensetzung des Gesteins, selbst auf kleinen Strecken, eine grosse Mannigfaltigkeit erlangen; es lässt sich z. B. a priori nichts gegen eine Umwandlung von Hauyn in Nosean (durch Na_2SO_4) oder umgekehrt, oder gegen eine Ueberführung von Hauyn in Sodalith einwenden und

*) Auf dieses Basischwerden der Silicate hat auch C. Fuchs hingewiesen. Siehe Mineral. Mittheil. von Tschermak, 1871. pag. 65.

es sollen hierüber, sobald die Mineralien in hinreichender Masse beschafft sind, Versuche angestellt werden.

4. In einem Gestein am Kaiserstuhl (Breisgau) finden sich zwei Mineralien, Verbindungen von Silicaten und Sulphaten: Ittnerit und Skolopsit.*) Der hohe Wassergehalt des ersteren weist auf eine starke Veränderung hin, wenn nicht das Mineral von Hause aus ein wasserhaltiges ist; nach den wenigen vorhandenen Analysen lässt sich über seine Zusammensetzung nichts bestimmtes sagen.

Die Constitution des Silicats im Skolopsit ist von der des Noseans und Hauyns völlig verschieden und nähert sich am meisten der des Granats. Diese Aehnlichkeit und die Thatsache, dass der Skolopsit mit Granat (Melanit) zusammen vorkommt, legten den Gedanken nahe, dass hier genetische Beziehungen obwalten mögen, dass, die plutonische Bildung vorausgesetzt, aus demselben Magma bei Gegenwart von schwefelsaurem Natron: Skolopsit, bei Abwesenheit: Granat sich abschied, und veranlassten folgenden Versuch. In schmelzendes schwefelsaures Natron wurde Granatpulver**) eingetragen und 20 Minuten bei Hellrothgluht behandelt; der ausgeschiedene schwefelsaure Kalk wurde durch viel Wasser ausgezogen, zuletzt trat ein Zeitpunkt ein, wo bei lang andauernder, wiederholter Digestion sehr geringe Spuren schwefelsauren Kalks in Lösung gingen, es somit wahrscheinlich war, dass der Rest von Kalksulphat nicht mehr im freien Zustand, sondern mit dem Silicat verbunden sich vorfand. Bei dem langen Auslaugungsprocess hat das Silicat aus der Luft Kohlensäure aufgenommen.

	14.
SiO_2	36,69
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	24,90
CaO	18,80
Na_2O	13,31
MgO	1,90
CO_2	2,03
Na_2SO_4	3,23
(SO_3)	1,83
	100,86

Unter den neugebildeten vesuvischen Mineralien findet sich auch Granat, und falls die entwickelten Deductionen richtig sind, darf man auch Skolopsit als Begleiter desselben erwarten.

*) Rosenbusch: Mikroskop. Physiographie pag. 181.

**) Grossular vom Monzoni; die Analyse ist in einer früheren Arbeit mitgetheilt; s. Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1872, pag. 250.

5. Unter den bisherigen Analysen des Leucits weisen einige einen bedeutenden Natrongehalt auf, so dass man an die Existenz zweier isomorpher (Kali- und Natron-) Leucite gedacht hat. Die Leichtigkeit, mit welcher die Alkalien im Elaeolith sich ersetzen lassen, machte es sehr wahrscheinlich, dass auch beim Leucit eine ähnliche Substitution ausführbar ist und die Versuche haben das bestätigt. Es wurde Leucitpulver mit schmelzendem NaCl $^1/_2$ Stunde bei Hellrothgluht behandelt, wobei das Silicat schwach frittete (15.); eine andere Portion wurde 1 Stunde bei Weissgluht mit NaCl erhitzt und es war das Silicat zu einem Emailklumpen geschmolzen (16.). Zur Entscheidung der Frage, ob das freiwerdende Chlorkalium auf den Process von Einfluss ist, wurde der umgewandelte Natronleucit 15. mit KCl bei Hellrothgluht geschmolzen und giebt die Analyse 17. die Zusammensetzung des gebildeten Products.

	15.	16.	17.
SiO_2	58,12	58,13	54,45
Al_2O_3	23,72	24,55	23,50
K_2O	2,13	0,39	20,98
Na_2O	14,75	15,58	0,59
NaCl	1,59	1,64	
KCl			0,74
(Cl)	0,97	1,00	0,35
	100,31	100,29	100,25

Wie man sieht, lässt sich der Leucit durch schmelzendes NaCl in einen Natronleucit überführen, und letzterer durch KCl sich wiederum in einen Kalileucit rückbilden. Man darf fast mit Sicherheit behaupten, dass die bekannten Analysen*) von Abich und Bischof sich auf einen durch NaCl umgewandelten Leucit beziehen; in dem von Abich untersuchten Leucit ist das Sauerstoffverhältniss von $Al_2O_3 : R_2O = 2{,}8 : 1$; dieses Basischwerden der Silicate beim Zusammenschmelzen mit Alkalisalzen in feuchter Atmosphäre ist eine ganz allgemeine Erscheinung, welche auch im Versuch 15. ersichtlich ist. Da bis jetzt wenigstens kein reines**) Thonerde-Alkali-Silicat neptunischer Entstehung bekannt ist, in dem der Sauer-

*) Rammelsberg: Handbuch der Mineralchemie 1. Aufl. pag. 646.

**) Bei CaO- und MgO haltigen Silicaten hydrochemischen Ursprungs ist der Sauerstoff-Quotient $\frac{Al_2O_3}{RO}$ oft kleiner als 3.

stoff-Quotient $\frac{Al_2O_3}{R_2O}$ kleiner als 3 ist (das umgekehrte kommt häufig vor), so darf man vielleicht für alle umgewandelte Thonerde-Alkali-Silicate mit einem kleineren Sauerstoff-Quotienten auf stattgehabte pyrochemische Metamorphose schliessen.

Dass RAMMELSBERG*) für den Leucit aus demselben Lavastrom eine andere Zusammensetzung gefunden hat als BISCHOF, fällt nicht auf, wenn man annimmt, dass der BISCHOF'sche Leucit sich an einer Stelle befunden hat, wo Kochsalzemanationen besonders stark waren. Diese Deductionen müssen durch künftige Untersuchungen des Leucits begründet werden; da die künstlich umgewandelten Leucite 15. bis 17. einen Chlorgehalt aufweisen, darf man einen solchen auch in den natürlich veränderten erwarten, ebenso ist es wahrscheinlich, dass die peripherischen Theile des Leucits, zu dem das NaCl leichteren Zutritt hatte, natronreicher sein werden, als die centralen.**) Ferner wäre es interessant, einen Leucitkrystall einer Atmosphäre von NaCl-Dämpfen auszusetzen, einmal um die physikalischen Aenderungen kennen zu lernen, dann um die Zeit zu bestimmen, welche im Minimum zur völligen Umwandlung erforderlich ist.

Die bekannte Pseudomorphose von Nephelin und Sanidin nach Leucit verdankt möglicherweise einer pyrochemischen Einwirkung von Natronsalzen auf Leucit ihre Entstehung: es ist wichtig zu erfahren, ob die bei der Eruption von 1872 neugebildeten Sanidine mit Nephelin oder dessen Aequivalent Sodalith (Mikrosommit) verwachsen sind und ob sie Leuciten aufsitzen, in welchem Falle man ihnen eine ähnliche Entstehungsweise zuschreiben darf, wie der obigen Pseudomorphose.

6. Leucitpulver $^1/_4$ Stunde bei Hellrothgluht mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt, zeigt die Zusammensetzung 18.; das theils flockige, theils sandige Pulver ist jedenfalls kein chemisches Individuum, auch ist es sehr basisch geworden. Dieses Silicat wurde $^1/_4$ Stunde mit Chlorkalium geschmolzen, um eine Rückbildung herbeizuführen, welche auch hier (19.) wie bei früheren ähnlichen Versuchen nur zum Theil erfolgt ist.

*) Handbuch der Mineralchemie 1. Aufl. pag. 646.

**) Dasselbe muss auch bei den, den veränderten Leucit unmittelbar berührenden Mineralien stattfinden.

	18.	19.
SiO_2	51,38	50,57
Al_2O_3	22,99	21,37
CaO	19,81	12,22
K_2O	1,49	13,41
KCl		2,43
CaCl	0,75	
CO_2	3,58	
(Cl)	0,48	1,16
	100	100

Aus den Versuchen ersieht man, dass unter Umständen durch ein schmelzendes Gemisch von NaCl und $CaCl_2$ der Leucit in ein Gemenge von Sanidin und Anorthit resp. Mikrosommit zerlegt werden kann, analog der oben erwähnten Pseudomorphose; er kann aber auch als Ganzes in einen Plagioklas (Andesin)*) umgewandelt werden.

Höchst merkwürdig sind die neugebildeten Leucite, die den alten aufsitzen. Da Sublimationen unwahrscheinlich sind und die alten Leucite ein stark zerfressenes Ausschen darbieten, so lag die Annahme nahe, dass die Corrosion durch Lösungsmittel, im vorliegenden Falle geschmolzene Salze, herbeigeführt ist, und dass die neugebildeten Leucite aus diesem Lösungsmittel ähnlich dem Natronmikrosommit 5. in Krystallen abgeschieden wurden. Leider haben die Versuche, Leucit in Krystallen zu erhalten, bis jetzt keinen Erfolg gehabt, was vielleicht nur daran lag, dass die Umstände einer Krystallisation nicht günstig waren: es konnte nur mit kleinen Mengen bei verhältnissmässig rascher Abkühlung gearbeitet werden. Es wurde Leucitpulver, künstlicher Natron- und Kalkleucit jeder für sich mit einem grossen Ueberschuss von Chlorkalium geschmolzen, jedoch ohne Krystalle zu erzielen. Der leitende Gedanke bei den zwei letzten Versuchen war der, dass die Leucite in den Laven zuerst durch NaCl oder $CaCl_2$ theilweise in leicht schmelzbare Natron- und Kalksilicate übergeführt werden, welche mit den Flussmitteln meist fortsickern, daher die Corrosion, und dass dann hinzutretendes KCl die Rückbildung in Leucit bewirkt. Da der Leucit, wenn überhaupt, nur sehr wenig in schmelzendem KCl löslich ist — es

*) BLUM (Pseudom. d. Mineralreichs, Nachtrag 3. pag. 71.) beschreibt eine derartige Pseudomorphose von Oligoklas nach Leucit, doch dürfte hier eine neptunische Umwandlung vorliegen; möglicherweise ist auch nicht Leucit, sondern Analcim das ursprüngliche Mineral, was in Oligoklas umgewandelt wurde, ähnlich der bekannten Pseudomorphose von Orthoklas nach Analcim.

gelang wenigstens nicht sehr kleine Mengen Leucit in viel K Cl sichtlich aufzulösen — so kann man den Einwand erheben, dass die neugebildeten Leucite schon deshalb nicht aus flüssigem K Cl ausgeschieden sein können, weil die zur Lösung erforderlichen K Cl-Mengen ungewöhnlich gross sein mussten. Vielleicht verdient ein Umstand Berücksichtigung. Frisch gefällter amorpher kohlensaurer Kalk löst sich leicht in beträchtlicher Menge in Salmiaklösung auf, um bald darauf krystallinisch herauszufallen; man kann mit einer kleinen Menge Salmiaklösung successive grosse Mengen amorphen kohlensauren Kalks durch Lösen umkrystallisiren. Es liegt kein Grund vor, Aehnliches für pyrochemische Processe in Abrede zu stellen: nimmt man an, dass die neugebildeten und präexistirenden Leucite nicht absolut identisch sind, sondern kleine Unterschiede in der Dichte, Härte, im optischen Verhalten zeigen, so darf man auch annehmen, dass sie eine verschiedene Löslichkeit in schmelzendem K Cl besitzen, es konnte dann bei derselben Temperatur der präexistirende Leucit gelöst und als physicalisch etwas veränderter niedergeschlagen werden, worauf das flüssige K Cl im Stande war, sich von neuem mit dem präexistirenden Leucit zu sättigen, ganz analog dem oben erwähnten Process der Umkrystallisirung des kohlensauren Kalks.

Wenn der neugebildete Leucit in der That Abweichungen vom präexistirenden aufweist, so kann er auch aus letzterem durch blosses langandauerndes Glühen, ohne Beihilfe von Flüssen, entstanden sein, ähnlich wie der Quarz, ohne zu schmelzen, durch blosses Glühen in Tridymit*) übergeführt wird, oder wie lithographischer Kalkstein in Marmor sich umwandelt. Die Corrosionserscheinungen werden natürlich nicht durch denselben Process hervorgerufen, aber es ist möglich, dass die Corrosion zuerst durch Salze bewirkt wurde und später die Umkrystallisirung durch blosses Glühen eintrat.

Alle diese Deductionen machen die Neubildung des Leucits auf dem angegebenen Wege noch nicht wahrscheinlich, da sie sich aber auf Thatsachen stützen, wurden sie hier auseinander gesetzt, um Einwendungen, welche den Geologen von den mühevollen Experimenten abhalten könnten, zu begegnen.

7. Die pyrochemische Metamorphose des Orthoklases erläutern folgende Versuche. Mit dem Adular von St. Gotthard 20. wurden nachstehende Experimente angestellt: 21. Adularpulver $^1/_2$ Stunde mit schmelzendem Kochsalz bei Hellrothgluht behandelt; 22. 1 Stunde bei Weissgluht behandelt, wobei

*) G. Rose in den Berichten d. deutsch. chem. Gesellschaft, 1869, pag. 388.

das Silicat zu einem Emailklumpen schmolz; 23. der künstliche Albit 21. durch $^1/_2$ stündiges Behandeln mit schmelzendem Chlorkalium in einen Orthoklas zurückgebildet.

	20.	21.	22.	23.
SiO_2	65,83	66,33	66,09	63,52
Al_2O_3	19,27	19,89	19,97	18,87
K_2O	11,31	1,90		16,05
Na_2O	3,59	11,36	13,09	0,85
K Cl				0,71
Na Cl		0,52	0,85	
(Cl)		0,32	0,52	0,34
	100	100	100	100

Nach den vorliegenden Versuchen darf man erwarten, in den Laven aus Sanidin neugebildete Orthoklase und Albite anzutreffen; geriethen granitische (Orthoklas- u. Oligoklas-haltige) Gesteine in Fluss bei Gegenwart von Kochsalz, so konnte das Magma beim Erstarren statt Orthoklas: zum Theil Sanidin, statt Oligoklas: zum Theil Sanidin gemengt mit Nephelin*) abscheiden. Aus dem geringen, aber fast beständigen Chlorgehalt der Obsidiane darf nach den vorliegenden Experimenten auf die einstige Gegenwart von Chloralkalien beim Schmelzen dieser Gesteine geschlossen werden.

8. Bergemann und Wachtmeister**) untersuchten Sodalithe, deren Zusammensetzung von den vorher erörterten abweicht: sie können als Verbindung von Labradorsubstanz und Kochsalz aufgefasst werden; die folgenden Versuche thun die Möglichkeit einer derartigen genetischen Beziehung dar. Gepulverter Labrador von Helsingfors***) wurde bei Hellrothgluht mit schmelzendem Na Cl behandelt, da aber die durch Wasser ausgelaugten Salze nur wenig Kali und Kalk aufwiesen, wurde dasselbe Pulver noch einmal mit reinem Na Cl 1 Stunde lang bei Hellrothgluht behandelt; die Zusammensetzung des rückständigen Silicats ist aus 24. ersichtlich.

*) Die Albitsubstanz im Oligoklas wird in Sanidin, die Anorthitsubstanz in Nephelin (Sodalith, Kali- und Natron-Mikrosommit) übergeführt.

**) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 1. Aufl. pag. 704.

***) Seine Zusammensetzung siehe auf pag. 5 3c.

	24.
SiO_2	54,90
Al_2O_3	27,81
CaO	7,09
K_2O	—
Na_2O	8,28
$NaCl$	1,92
(Cl)	1,17
	100

Durch hinreichend lange fortgesetztes Glühen würde der Labrador in der That in einen Sodalith von derselben Zusammensetzung, wie sie BERGEMANN fand, umgewandelt werden. Bei den Versuchen 7. und 9. wurde angedeutet, dass diese Silicate nicht Gemenge, sondern chemische Verbindungen von Kalk- und Natronanorthit (Mikrosommit) seien, was daraus geschlossen wurde, dass der Kalk sich schwierig gegen Natron austauscht, nachdem die Hälfte schon durch Natron ersetzt ist. Nun lehrt der Versuch 24., dass der Kalk im Labrador ausserordentlich schwierig, trotz grosser $NaCl$-Menge und langen Glühens, sich durch Natron ersetzen lässt; man darf diese Thatsache als Fingerzeig dafür ansehen, dass in den Silicaten 7. und 9. der Kalkrest deshalb so hartnäckig widersteht, weil er mit einem Natronsilicat verbunden ist. Zugleich bestätigt dieser Versuch das in einem früheren Abschnitt*) hervorgehobene verschiedene Verhalten des reinen Anorthits und der Anorthitsubstanz in den Plagioklasen.

Labradorpulver, $^1/_4$ Stunde bei Hellrothgluht mit Chlorkalium behandelt, zeigt folgende Zusammensetzung:

	25.
SiO_2	52,67
Al_2O_3	27,41
CaO	6,23
K_2O	10,38
Na_2O	2,77
KCl	0,54
(Cl)	0,26
	100

Unter Umständen könnte der Labrador durch schmelzendes Chlorkalium in ein Gemenge von Sanidin, Nephelin, Anorthit (Mikrosommit), oder Leucit, Nephelin, Anorthit (Mikrosommit) zerlegt werden.

*) pag. 5.

9. Unter den neugebildeten vesuvischen Mineralien werden Augitkrystalle auf Augiten aufsitzend angeführt. Es ist zunächst durch die Analyse zu ermitteln, ob die neuen und präexistirenden Augite in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung identisch sind oder nicht; im ersteren Falle können sie durch blosses Umkrystallisiren bei Glühhitze, wie Tridymit aus Quarz, entstanden sein, im zweiten Falle konnte die Umwandlung nur durch Salze bewirkt sein. Alkaliverbindungen konnten nur mittelbar eine Rolle spielen, z. B. als Flussmittel, dagegen mussten die Chloride des Kalks, der Magnesia und des Eisens in chemische Wechselwirkung treten mit den Augitbestandtheilen: die neugebildeten Augite mussten entweder kalk-, magnesia- oder eisenreicher werden. Die braunrothe Farbe der aufsitzenden Augite im Gegensatz zur dunkelgrünen ihrer Wirthe*) liess vermuthen, dass die Neubildungen eisenreicher sind, was freilich nicht nothwendig ist, die braune Farbe kann auch von einer Oxydation des Eisenoxyduls durch atmosphärischen Sauerstoff herrühren. Es wurden schwarze Augitkrystalle in einem Glasrohr in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure und wasserfreiem Eisenchlorid einige Stunden bei Hellrothgluht erhitzt und darauf die Eisenchloriddämpfe durch einen Strom trockener Kohlensäure verdrängt.**) Die so behandelten Augitkrystalle waren von einem sehr dünnen, braunrothen Anflug bedeckt, der nichts krystallinisches zeigte; mit Wasser behandelt, erhielt man Spuren von Kalk und Magnesia in Lösung. Unter solchen Umständen darf nicht mit Sicherheit behauptet werden, dass ein wirklicher Ersatz von Kalk und Magnesia durch Eisen stattgefunden hat, es ist möglich, dass das Eisenchlorid Spuren von Wasser angezogen hatte und die beim Glühen sich entwickelnde Salzsäure Kalk und Magnesia aus dem Augit extrahirte. Es wurde unterlassen, die voraussichtlich sehr langwierigen und viele Vorsichtsmassregeln erfordernden Experimente fortzusetzen, so lange nicht durch Analysen der neugebildeten Augite und deren Wirthe eine präcisere Fragestellung ermöglicht ist. Aus demselben Grunde unterblieben auch die viele Cautelen erfordernden Versuche über die Einwirkung von schmelzendem $MgCl_2$ und $CaCl_2$ auf eisenoxydulhaltige Silicate (Augit, Olivin); es

*) Nach ROSENBUSCH's Vorgang bediene ich mich dieses sehr glücklich der zoologischen Terminologie entlehnten Ausdrucks.

**) Der Versuch darf nur in einer CO_2- oder N-Atmosphäre angestellt werden, um eine Zerlegung von $FeCl_3$ und eine Oxydation des FeO im Augit zu verhindern; die Augitkrystalle wurden vor dem Versuch in einem trocknen CO_2 strom geglüht, um das Wasser zu entfernen, anderenfalls würde durch dasselbe $FeCl_3$ in Fe_2O_3 und HCl zerlegt werden.

ist möglich, dass Olivin durch schmelzendes $CaCl_2$ in Monticellit umgewandelt wird.

10. Das Vorkommen neugebildeter Apatitkrystalle in den Lavahohlräumen wird am wenigsten auffallen, wenn man erwägt, dass es FORCHHAMMER *) gelungen ist, dreibasisch phosphorsauren Kalk durch schmelzendes Kochsalz in Apatit überzuführen. Da Apatit in den Laven häufig vorkommt, so darf man wohl annehmen, dass er durch schmelzendes Chlornatrium oder Chlorcalcium gelöst, translocirt, und bei sinkender Temperatur in Krystallen abgeschieden wurde; die Versuche haben das bestätigt: Apatitpulver löst sich in den genannten schmelzenden Salzen völlig auf und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab. Aus der Lösung in Chlorcalcium wurden nur kleine Krystalle erhalten, auch war nicht die ganze Masse des Apatits krystallinisch, wohl aber aus der Chlornatriumlösung, wobei man bis zu 1 Cm. lange spiessige Säulen erhielt.**)

Es handelt sich darum, Kriterien zu finden, dass die in den Lavahohlräumen neugebildeten Apatite wirklich aus $NaCl$ oder $CaCl_2$ sich ausgeschieden haben. Man durfte erwarten, dass Fluorapatit in $NaCl$ oder $CaCl_2$ aufgelöst, einen Theil des Fluors gegen Chlor austauscht, ebenso einen Theil des Kalks gegen Natron. Es wurden 2 Proben Apatit aus $NaCl$ krystallisirt, die Schmelze anfangs mit heissem Wasser, dann mit, durch Essigsäure schwach angesäuertem Wasser, um etwaige unlösliche Oxychloride des Kalks***) zu entfernen, ausgelaugt. Folgende Tabelle giebt die Chlormengen

	a. v. Baikalsee	b. v. Zillerthal
im natürlichen Apatit	0,09 %	Spur
in demselben aus $NaCl$ umkrystallisirt	2,23 %	2,03

Es haben somit in der That die fast chlorfreien Apatite nach dem Umkrystallisiren aus schmelzendem Kochsalz eine beträchtliche Menge Chlor aufgenommen. Ob auch Natron eingetreten, konnte wegen Mangel an Substanz nicht entschieden werden, es sollen die Versuche mit grösseren Mengen wiederholt werden. Lässt sich nun nachweisen, dass die in der Lava präexistirenden Apatite chlorfrei oder -arm sind, die neugebildeten dagegen chlorreich und möglicherweise natronhaltig, so wird man unbedingt ihnen die obige Entstehungsweise zuschreiben dürfen.

*) POGG. Ann. 91. pag. 568. 1854. Daselbst hebt schon FORCHHAMMER die Rolle des schmelzenden $NaCl$ bei der plutonischen Metamorphose hervor.

**) Es wurden auf 1 Theil Apatit 8 Theile $NaCl$ genommen, zur Weissgluht erhitzt und langsam abgekühlt.

***) Hierbei ging etwas CaO und PO_4H_3 in Lösung.

Die bisherigen Apatitanalysen lassen es zweifelhaft erscheinen, ob die bekannte chemische Formel immer genügt, möglicherweise enthalten manche Apatite (neben $CaCl_2$ und CaF_2) CaO. Wegen Mangel an Material konnte nicht bestimmt werden, ob das eingetretene Chlor durch eine äquivalente Fluorabscheidung compensirt ist, oder ob $NaCl$ sich zum Apatit addirt hat. Findet ein wirklicher Austausch statt, so darf man in der Nähe der neugebildeten Apatite fluorhaltige Mineralien erwarten: Flussspath (der sich in schmelzendem $CaCl_2$ und $NaCl$ vollkommen klar löst, jedoch bis jetzt nicht in Krystallen abgeschieden werden konnte), Humit, fluorhaltiger Glimmer etc.

Es mag hier noch eine Bemerkung über den Apatit Platz finden. Es ist auffallend, dass die Apatite, welche unzweifelhaft sich aus einer wässerigen Lösung niedergeschlagen haben, mögen nun die Bestandtheile sich erst in der Lösung zusammengefunden haben, oder mag ein fertiger Apatit gelöst und wieder abgeschieden worden sein, vorherrschend Fluorapatite sind und nur wenig Chlor aufweisen, während die in krystallinischen Gesteinen enthaltenen Apatite im Chlor- und Fluorgehalt einen grossen Wechsel zeigen; diese chlorarmen Apatite sind in den fossilen Knochen, Phosphoriten und Muschelschalen*) enthalten. Darf man hieraus schliessen, dass Chlorapatit durch Wasser leicht in $CaCl_2$ und Kalkphosphat zerlegt wird, worüber Experimente angestellt werden sollen, resp. dass $CaCl_2$ und Kalkphosphat in wässeriger Lösung viel seltener sich miteinander verbinden als CaF_2 und Phosphat, und darf man den Schluss erweitern, dass chlorreiche Apatite im allgemeinen nicht neptunischen Ursprungs sind?

11. Beim weiteren Verfolgen der Metamorphose fluorhaltiger Mineralien wurde am Kryolith eine interessante Beobachtung gemacht, die, wenn auch nicht hierher gehörig, mitgetheilt werden mag. Mit dem Kryolith vergesellschaftet sind zwei Mineralien: Pachnolith und Arksutit**) aufgefunden, die als wasserhaltiger Kryolith, in dem ein Theil des Natrons durch Kalk ersetzt ist, gedeutet werden können. Der nahe liegende Gedanke, dass sie einer Einwirkung von Kalksalzen auf Kryolith ihre Entstehung verdanken, ist durch das Experiment bestätigt. Kryolithpulver, 1 Monat lang mit Chlorcal-

*) Die untersilurischen Obolenschalen sind nach KUPFFER fast reiner Apatit. Jahresbericht f. Chem. 1870. 1337.

**) SILLIM., Am. Journ. (2.) 41, 119. (1866).

ciumlösung*) bei 100° behandelt, zeigt folgende Zusammensetzung, die mit der des Pachnoliths fast übereinstimmt (26). Die Probe wurde über Schwefelsäure getrocknet, die Fluormenge ist berechnet.

	26.
H_2O	9,27**)
Al	12,37
Ca	19,07
Na	9,41
F	51,51
	101,63

Man darf erwarten, noch eine Menge derartiger wasserhaltiger Substitutionsproducte des Kryoliths anzutreffen, deren Endglied natronfrei ist.

Aus den pyrochemischen Versuchen ist ersichtlich, dass die schmelzenden und gasförmigen Salze der Alkalien, alkalischen Erden und des Eisens in den glühenden Gesteinen einen ähnlichen Stoffwechsel zu Stande bringen, wie das salzhaltige Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Sie lösen Mineralien (Apatit, Natronmikrosommit, Fluorcalcium), sie addiren sich zu ihnen (Sodalith etc.), was einer Hydratation entspricht, sie treten in chemische Wechselwirkung. Durch die Neubildungen in der Vesuvlava ist der Geolog in die selten günstige Lage versetzt, seine Experimente durch noch heute vorsichgehende Processe in der Natur zu controlliren, es kann hier eine sichere Basis für eine pyrochemische Geologie gewonnen werden, und erst dann ist es an der Zeit zu entscheiden, einen wie grossen Antheil das Wasser und das Feuer an der Bildung sogenannter plutonischer und krystallinischer Gesteine gehabt hat. Ich kann daher den Chemikern, welche in der Lage sind, über die Gluht eines Porcellan- oder Glasofens zu verfügen, eine erneute und erweiterte Untersuchung dieses Gegenstandes dringend empfehlen; eine grosse Zahl misslungener Versuche haben die Ueberzeugung erweckt, dass derartige Experimente in chemischen Laboratorien meist unausführbar sind. Lang dauernde Hitze, Schmelzen grösserer Massen — Bedingungen zur Krystallbildung — lassen sich im Laboratorium nicht erzielen, ebensowenig Constanz der Temperatur, welche bei Untersuchungen über Massenwirkungen und sonstige Affinitätserscheinungen durchaus erforderlich ist. Die neugebildeten vesuvischen Mineralien sind mir leider durch eigene Anschauung nicht bekannt; es ist daher möglich, dass manche Deductionen schon jetzt ihre Widerlegung finden; es ist zu wünschen, dass künftig neben genauen Angaben über Zusammenvorkommen, Aufsitzen, Verwachsung der Neubildungen auch Analysen derselben und ihrer Wirthe, sowie der durch Wasser ausziehbaren Salze*) ausgeführt werden; sie werden dem experimentirenden Geologen durch die Ermöglichung, präcise Fragen zu stellen, sehr viel Zeit ersparen.

*) Kohlensaurer Kalk und Kryolith, beide gepulvert und mit etwas Wasser übergossen, hatten nach 8tägiger Digestion bei 100° stark aufeinander eingewirkt; das Wasser enthielt recht viel Na_2CO_3 gelöst.

**) Bei der Bestimmung des Glühverlustes entwich mit dem Wasser etwas HF.

*) Nicht nur qualitativ.

Thesen.

1. Es ist nicht wahrscheinlich, dass das in manchen Basalten sich vorfindende metallische Eisen aus dem Erdinnern zu Tage gefördert ist; wahrscheinlich ist es durch Wasserstoff aus Eisensilicaten reducirt worden.
2. Es ist möglich, dass bei der Einhüllung von Gesteinsbrocken durch eruptive Gesteinsmassen, die in ersteren enthaltenen strengflüssigen Bestandtheile schmolzen, während die leichtflüssigen erhalten blieben.
3. Das Vorkommen von Glassubstanz in Gesteinen ist kein endgültiger Beweis für plutonische Entstehungsweise.
4. Die Unbeständigkeit des Raumverhältnisses von Libelle und Flüssigkeitseinschluss in demselben Krystall erklärt sich durch nachträgliche ungleichmässige chemische Resorption der Flüssigkeit durch die Krystallsubstanz.
5. Die Art der Temperaturzunahme im Erdinnern erklärt sich durch Annahme eines heissen Erdkerns und einer Wärmeentwickelung, hydrochemischen Ursprungs, in der Erdkruste.
6. Nimmt man für den männlichen Foetus eine geringere Widerstandsfähigkeit gegen Unbillen als für den weiblichen an (Fingerzeige: grössere Zahl von Knabentodtgeburten, grössere Sterblichkeit der Knaben im ersten Jahr), so erklären sich die Unterschiede im Geschlechtsverhältniss ehelicher und unehelicher Geburten. Es ist wahrscheinlich, dass bei unehelich Geschwängerten mehr Aborte vorkommen als in der Ehe; treffen diese stärker den Knabenfoetus, so muss die Geburtsziffer der Mädchen relativ grösser sein.