

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten,

Erste Mitteilung.

Von Joh. Königsberger in Freiburg i. B. und Wolf. J. Müller in Mülhausen i. E.

Mit 6 Figuren.

Schluß.

Die chemisch nicht behandelten Stücke zeigen viele kleine Quarzdrusen und sind auch an der Oberfläche mit Quarz besetzt. Außer den in 1, 2 und 3 konstatierten Mineralien enthalten sie noch zahlreiche Kristallite, die z. T. Kalkcarbonat sind. Der Quarz bildet etwa $\frac{1}{4}$ der Gesamtmasse. In der Lösung sind bei Zimmertemperatur noch die Carbonate der Alkalien des Glases als Bicarbonate gelöst, ferner etwas Kalk, dagegen keine Kieselsäure.

Versuch 2.

8 g Glas, 60 ccm H_2O , 10 g CO_2 . Erhitzung wie bei Versuch 1.

a) Im Platinfilterrohr keine merkliche Ausscheidung.

b) Die Glasstücke im Hauptrohr sind außen in eine weiße Masse verwandelt, in deren Innerm die Glasmasse unverändert blieb. Die feinkörnige Kruste besteht aus doppeltbrechenden Aggregaten von Quarz und Chalcedon in der Ausbildung wie bei Versuch 1 (b, 1 und 2). Die Lösung enthielt bei Zimmertemperatur noch 2,5 % Trockensubstanz, wovon 1,3 % CO_2 . Die Basen sind Alkalien und wenig Kalk; Kieselsäure und Aluminium sind nicht in Lösung.

Versuch 3.

8 g Glas, 60 ccm H_2O , 15 g CO_2 .

a) Im Filterrohr nichts abgeschieden.

b) Die Glasstücke sind nur schwach angegriffen. Einzelne zeigen an der Oberfläche eine Trübung durch wenige doppeltbrechende Körner, andere eine weiße Kruste aus fast ultramikroskopischen, für ihre Dimensionen stark doppeltbrechenden Stäbchen (Quarz?), die in Säuren unlöslich sind. Die Lösung enthielt dementsprechend nur wenig Trockensubstanz.

Versuch 4.

10 g Glas, 50 ccm H_2O . Erhitzung wie bei Versuch 1.

a) Im Filterrohr sind etwa 0,2 g Substanz ausgeschieden,

die hauptsächlich Quarz sind. Die Kristalle sind zweispitzig, z. T. recht lang $(a) : (c) = 1 : 7$, z. T. kurz $(a) : (c) = 1 : 1,5$. Flächen und Ausbildung wie oben beschrieben. In einem größeren Kristall von etwa 0,6 mm Länge ist ein spindelförmiger Einschuß, Längsrichtung parallel der Hauptachse, zu bemerken, der eine kleine Libelle enthält. Er entspricht genau in allem den Einschlüssen in den natürlichen Quarzen der Kluftminerale des Biotitprotogin (vergl. Centralbl. 1906, p. 72).

Außerdem ist amorphe Kieselsäure angeschlossen, von Säuren nicht angreifbar, in heißer Natronlauge löslich, wasserhaltig, spez. Gew. kleiner als 2,3, Brechungsindex etwas größer als der des Amylacetats, im durchfallenden Licht rötlichgelb, im auffallenden bläulich. Alle Eigenschaften stimmen für Opal.

b) Den Bodenkörper bilden völlig zersetzte Glasstücke. Sie bestehen hauptsächlich aus amorpher Kieselsäure. Ein Teil dieser ist nicht in Opal umgewandelt, sondern noch in konzentrierter HCl löslich; das meiste verhält sich jedoch wie oben beschrieben. In HCl unlöslich ist ferner Chalcedon, in der Ausbildung wie bei Versuch 1 (b, 2). Außerdem sind hexagonale Tafeln zu bemerken, mit dem Kantenwinkel von $120^\circ (\pm 10')$. Sie sind dachziegelförmig angeordnet, genau der Abbildung des Tridymit bei H. ROSENBRUCH, Mikroskopische Physiographie, I. 2. Taf. 3. Fig. 2. 1905. Stuttgart entsprechend. Ihr spez. Gew. ist 2,3. In heißer Natron- und Sodalösung ohne Rückstand auflösbar, ebenso in Flußsäure, in anderen Säuren nicht. Der Brechungsindex für gelbes Licht und Schwingungen parallel der Basis ist etwas größer als 1,407 (Amylacetat), was mit den Messungen von v. LASAULX am Tridymit stimmt. Doppelbrechung ist in den sehr dünnen Basistafeln nicht vorhanden, daher auch keine Felderteilung wahrnehmbar. Häufig sind Verwachsungen von Chalcedonnadeln mit Tridymit, indem die Enden der Nadeln Tridymittafeln tragen. Eine Kante der langausgezogenen, sechsseitigen Tafeln fällt mit der Längsrichtung der Nadeln zusammen. Quarz tritt spärlich in der Ausbildung wie bei Versuch 1 (b, 1) auf.

Ferner sind zahlreiche kleine, wasserhelle Kristalle tafelförmig ausgebildet. Ihre kristallographische Begrenzung in der Tafelenebene zeigt keine Symmetrie. Demnach liegt wahrscheinlich ein trikliner oder ein monokliner Mineral vor. Auf beifolgender Fig. 1 sind die Tafeln mit ihrer optischen Orientierung dargestellt. Der Kantenwinkel zwischen 1 und 2 beträgt $99-100^\circ$ (bzw. 80 bis 81°), zwischen 1 und 3 $116-117^\circ$. Die Auslöschungsrichtung bildet mit 1 einen Winkel, der bei verschiedenen Kristallen verschieden, zwischen 3° und 8° liegt. Diese Merkmale würden für Orthoklas, wie Natronanorthoklas und Albit-Oligoklas stimmen, wenn man die Tafelfläche als (010) auffaßt, begrenzt durch (201), (001) und abgestumpft durch (110) und (111) (?). Das körperliche Aus-

sehen der Kristalle im Wasserpräparat, vergl. Fig. 2, stimmt ebenfalls zu diesen Annahmen. Man bemerkt häufig Verwachsungen parallel der Tafelebene mit anscheinend gleicher Kantenorientierung; dies können entweder Parallelverwachsungen oder Albitzwillinge sein. Eine genauere Kantenwinkelmessung, die gleich eine Entscheidung¹ hätte bringen können, war an den etwa $0,05 \times 0,05 \times 0,01$ mm messenden Tafeln nicht möglich. Ob (001) schief zu (010) steht, läßt sich nicht feststellen. Mit Flußsäure aufgelöst blieb ein Rückstand, der Kalium- und Natriumlinien gab. Die Kristalle ritzen Glas. Spaltrisse fehlen, wie bei den meisten künstlichen Kristallen, doch ist manchmal eine Spaltbarkeit nach (010), seltener nach (001) zu bemerken. Die Lichtbrechung ist für *a* fast gleich der des benützten Cedernöls ($n_D = 1,515$), für *b* merklich größer. Um das spez. Gew. genau

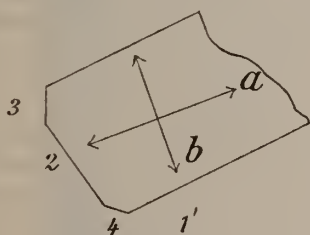


Fig. 1.

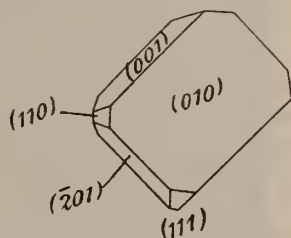


Fig. 2.

zu bestimmen, mußte die stellenweise anhaftende, amorphe Kieselsäure entfernt werden. Die lange mit konzentrierter Natronlauge auf 110° erwärmten, stark angeätzten und teilweise aufgelösten, aber auch von amorpher SiO_2 völlig befreiten Kristalle wurden in kleinem Glastrog bei starker Vergrößerung in Flüssigkeiten von verschiedenem spez. Gew. untersucht und dies dadurch als zwischen 2,55 und 2,57 liegend gefunden. Wie Brechungsindex und spez. Gew. übereinstimmend zeigen, liegt kein Albit, sondern ein natronreicher Kalifeldspat vor, und zwar in der Ausbildung der Natronanorthoklase. Die Lösung enthielt neben Alkalien hauptsächlich kolloidale Kieselsäure, ferner etwas Eisen, Aluminium und Calcium.

Der für die Versuche 5—9 verwandte Obsidian stammte von der Fossa bianca in Lipari; er war durchaus glasig, braun durchsichtig, frei von Doppelbrechung ohne Sphärolithe oder sonstige trübe und doppeltbrechende Partien. Dies erleichterte die Erkennung von Neubildungen sehr. Die Zusammensetzung ist im Mittel:

¹ Die Diagnosen von WEINSCHENK in der Untersuchung von E. BAUR sind leider so kurz, daß wir über die Kristallform und die physikalischen Eigenschaften des dort erhaltenen Orthoklas nichts erfahren.

SiO ₂		74,3
Al ₂ O ₃		13,0
Fe ₂ O ₃		2,6
MgO		0,3
CaO		1,0
Na ₂ O		3,8
K ₂ O		4,6
H ₂ O		0,3

Versuch 5.

10 g Obsidian mit 60 ccm destilliertem H₂O 48 Stunden auf 320°, 12 Stunden filtriert, in 12 Stunden bis 240° abgekühlt, in weiteren 6 Stunden bis auf Zimmertemperatur.

Der Angriff ist schwach.

a) In der Filterröhre sind hauptsächlich kleine, stark doppelbrechende Stäbchen und Nadeln, die baumartig verwachsen sind, ausgeschieden. Außerdem sehr kleine, rötlichgelb durchsichtige Tafeln, in denen sich chemisch reichlich Eisen nachweisen läßt; sie sind dem roten Chloritstaub der Mineralklüfte verwandt; ferner schwach oder gar nicht doppelbrechende, durchsichtige Kristalle mit sechseckigen Umrissen. Alle diese Körper sind in viel zu kleinen Mengen vorhanden, um eine genauere Bestimmung vorzunehmen.

b) Als Bodenkörper ist der Obsidian größtenteils unverändert zurückgeblieben. Viele Stücke sind von einer grauen Kruste überzogen, die z. T. aus sehr feinen, nicht weiter bestimmbar Nadeln und rotbraunen Konkretionen besteht. Die Lösung reagiert schwach alkalisch und enthält in Spuren Kieselsäure und Aluminium.

Versuch 6.

10 g Obsidian, 50 ccm H₂O, 15 g CO₂. Erhitzung wie bei Versuch 5.

Der Angriff ist äußerst schwach. Die Obsidianstücke sind teilweise von sehr (etwa 2 μ) dünner, weißer Kruste, die größtenteils aus Carbonaten besteht, überzogen. Diese werden z. T. in kalter, z. T. in heißer HCl aufgelöst.

Versuch 7.

10 g Obsidian, 60 ccm H₂O, 3 g CO₂, 2 g NaHCO₃. Erhitzung wie Versuch 5.

Auch hier ist der Obsidian nicht stark angegriffen, wenn auch weit mehr als bei Versuch 6.

a) Im Filterrohr ist sehr wenig Quarz ausgeschieden.

b) Die Kruste an den Obsidianstücken besteht z. T. aus den bei Versuch 5 (a u. b) beschriebenen Nadeln und Konkretionen, ferner einige schlecht ausgebildete Chalcedonaggregate (vergl. Versuch 1, b, 2) und sehr viele kleine, doppelbrechende Kristalle, die ihrem optischen und chemischen Verhalten nach wahrscheinlich Quarz sind.

Versuch 8.

10 g Obsidian, 60 ccm H_2O , 4 g $NaHCO_3$. Erhitzung wie bei Versuch 5.

Der Obsidian ist weit stärker als bei den vorhergehenden Versuchen angegriffen worden.

a) Im Filterrohr sind etwa 0,3 g Quarz ausgeschieden. Sie zeigen wie die früher beschriebenen (vergl. Versuch 1) meist ein



Fig. 3.

Rhomboeder vorherrschend, doch sind auch Kristalle mit gleichmäßiger Ausbildung von $+R$ und $-R$ vorhanden, häufig ist die Fläche $6P_5^6$. Auffallend sind die zahlreichen Verwachsungen, teilweise fast senkrecht zu den Hauptachsen, wobei der Winkel $c_1 : c_2$ zwischen 80 und 87° schwankt und zwei Prismenflächen zusammenfallen, teilweise auch unter kleinerem Winkel¹ (vergl. die beistehende photographische Abbildung). Ferner sind wenige kleine,

¹ Man wird wohl beim Quarz, wie das schon H. BAUMHAUER für den Kupferkies getan hat, auch ein Schweben zwischen verschiedenen Zwillinglagen gelten lassen müssen. So gut wie statt der theoretisch geforderten Flächen mit rationalen Indizes alle möglichen vizinalen Flächen vorhanden sind, wird dies auch bei den Zwillingverwachsungen statthaben, und es kann geradeso eine Eigenschaft einiger Substanzen sein, streng gesetzmäßige Zwillingverwachsungen zu bieten wie anderer Substanzen, hauptsächlich Vizinalverwachsungen zu zeigen.

braunrote Körner einer Eisenoxydverbindung und vereinzelte größere, dicke Tafeln von angenähert hexagonalem Typus, sehr geringer Doppelbrechung, einer Lichtbrechung annähernd der des Canadabalsams (unsicher) vorhanden. Nicht selten sind auch durchsichtige, nach allen Richtungen etwa gleich große Kristalle von regulärem Habitus. Von beiden Körpern ist das Material zu einer Bestimmung nicht ausreichend.

b) Die den Obsidian umhüllende Kruste besteht aus gut kristallisiertem, kleinem Quarz, daneben auch dunkelgefärbte, amorphe Konkretionen. Die Lösung enthielt bei Zimmertemperatur neben Alkalicarbonaten nur Spuren von Calciumcarbonat, keine Kieselsäure und keine Tonerde.

Versuch 9.

10 g Obsidian mit 40 ccm Einschlußlösung, deren Zusammensetzung p. 341 angegeben ist. Erhitzung auf 420° während 42 Stunden, 12 Stunden filtriert, 12 Stunden auf 300° abgekühlt.

a) Im Filterrohr sind nur sehr wenige lange Quarzkristalle ausgeschieden.

b) Der Bodenkörper besteht aus den mit dünner, graugrüner Kruste überzogenen Obsidianstücken. In und an dieser Kruste

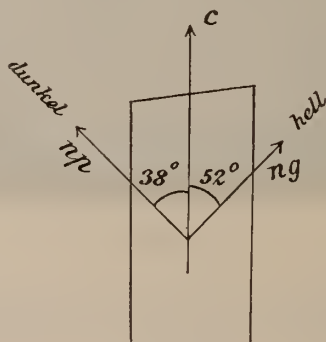


Fig. 4.

sitzen büschelförmige Aggregate von dunkelgrünen, in heißer konzentrierter Salzsäure unlöslichen Silikaten. Die Nadeln zeigen Pleochroismus hellgelbgrün bis dunkelgrün, für kleinere Auslöschungsschiefen fällt erstere Richtung mit der des stärker gebrochenen Strahles, letztere mit der des schwächeren zusammen (vergl. Fig. 4). Die Auslöschungsschiefe bildet im Maximum 52° bzw. 38° mit der Längsrichtung der Nadeln; in diesem Fall ist auch die Doppelbrechung am stärksten. Die Nadeln, die auf anderen Flächen liegen, zeigen neben kleinerer Auslöschungsschiefe auch sehr geringe Doppelbrechung. Die Brechungsexponenten sind größer als die des Canadabalsams. Die Härte etwas größer als die des

Glases¹. Die Trennung nach dem spez. Gew. in der p. 347 beschriebenen Weise ergab $s > 3,36$. Mit Flußsäure aufgelöst bleibt ein eisen- und natronhaltiger Rückstand.

Alle diese Merkmale stimmen auf ein eisenreiches Glied der Pyroxenreihe und zwar für einen Ägirinaugit.

Außerdem kommt etwas Quarz vor, sowie sehr dünne, rotgelb durchsichtige Blätter, die Eisenreaktion geben. (Eisenglanz?) Die Lösung enthielt etwa 1 % Al_2O_3 und Fe_2O_3 und wenig Kalk, aber keine kolloidale Kieselsäure.

Versuch 10, 11, 12, 13.

40 ccm H_2O bei 350° 24 Stunden lang mit folgenden Mineralien erhitzt:

10. Quarz vom Alpigengletscher. Auf den Rhomboederflächen schwache Korrosion zu bemerken. Parallel den $\pm$ Rhomboederflächen sind Schichten von sehr geringer Dicke (etwa $\frac{1}{20}$ mm) losgelöst worden. Auf den Prismenflächen war keine Ätzung wahrnehmbar. Dies stimmt mit den Versuchen von G. SPEZIA, der für Platten $\perp$ c-Achse die Löslichkeit stärker² fand als parallel dazu und in Zusammenhang damit auch die Wachstumsgeschwindigkeit $\parallel$ c größer als $\perp$ c³.

11. Muscovit (Indien) ist stark, schon makroskopisch sichtbar, angegriffen⁴. Die Spalttafeln sind randlich korrodiert und zeigen auf den Flächen Ätzfiguren von rhombischer Form mit Winkeln von 60 bzw. 120° , hexagonaler Symmetrie entsprechend. Die Löslichkeit ist $\perp$ c, so daß die Moleküle in der Richtung $\perp$ c weggeführt werden, am größten; also auch bei diesem Mineral fallen die Richtungen stärksten Wachstums und stärkster Löslichkeit zusammen und liegen in der Ebene maximaler Spaltbarkeit. Ob dabei Zersetzung des Muscovits, wobei ein Teil als unlösliche Komponenten ausgeschieden wurde, stattfindet, ist unsicher.



Fig. 5.

12. Diopsid (Zillertal, Schwarzenstein) ist am stärksten angegriffen, fast $\frac{1}{5}$ des ganzen Kristalles ist teils gelöst, teils umgewandelt⁴. Der Hauptangriff erfolgte auch hier in den Rich-

¹ Spalttrisse lassen sich an den etwa 0,1 mm langen, $0,005 \times 0,005$ mm breiten Kristallen nicht erhalten.

² Hierbei werden die Moleküle $\parallel$ c weggeführt.

³ Dies ist der Grund, warum die Hohlräume im Quarz parallel c gestreckt sind.

⁴ Massenverhältnisse bei dieser Auflösung anzugeben, hat keinen Wert, solange nicht der Einfluß der Zeit bzw. die durch Auflösung erfolgte Veränderung der Lösung (erst reines Wasser, später Alkalihydrat etc. aus dem zersetzten Mineral aufnehmend) berücksichtigt werden kann.

tungen parallel der besten Spaltbarkeit (110). Ätzfiguren sind auf (100) und (010) zu beobachten. Erstere gleichen vollkommen den von G. GREIM¹ und E. A. WÜLFING² gefundenen; die anderen auf (010) stimmen ebenfalls und zeigten die Zwillingsbildungen des Kristalles. Ein Teil der Diopsidoberfläche ist in äußerst feine, weiße Fasern verwandelt; dieselben sind so dünn, daß die Doppelbrechung kaum wahrnehmbar ist; vielleicht liegt Hornblendeasbest vor.

13. Adular (P. VALLATSCH, Lukmanier, Graubünden) ist nicht stark, aber deutlich wahrnehmbar gelöst worden. Der stärkste Angriff erfolgte auch hier parallel der Hauptspaltbarkeit nach (010).

Die Ätzfiguren auf (001) entsprechen einigermaßen in den Winkeln aber nicht im Aussehen dem monosymmetrischen Charakter; sie sind verschieden von denen, die H. BAUMHAUER³ mit Flußspatschwefelsäure erhalten hat. (Fig. 6.)



Fig. 6.

Die Versuche 11—13 wurden von dem einen von uns im Silberrohr ausgeführt. In diesem ließ sich nicht sicher feststellen, ob die Mineralien in derselben Zusammensetzung wieder auskristallisieren.

Versuch 14.

Mit 50 ccm Lösung von 20 % Na_2CO_3 in H_2O wurden bei ca. 350° 24 Stunden lang im Silberrohr

1. Quarz,
2. Adular, Muscovit,
3. Granit

erhitzt. Sie lösten sich allmählich vollkommen auf, weil das Rohr nicht dicht schloß, so daß die freiwerdende Kohlensäure entweichen konnte, und bei der Abkühlung blieb alles in Lösung. Der Versuch zeigt, daß die Kieselsäure schon bei 350° die Kohlensäure teilweise verdrängen kann; doch ist das hier nur eine Folge aus dem Massenwirkungsgesetz im Zusammenhang mit der Flüchtigkeit der Kohlensäure bei hoher Temperatur und kein Beweis für Zunahme der Acidität der Kieselsäure.

Versuch 15.

60 ccm H_2O , 1 g Na_2CO_3 , 10 g CO_2 bei 370° 48 Stunden lang erhitzt im gut schließenden Platinrohr und 6 Stunden filtriert.

Folgende Mineralien wurden untersucht: Quarz, Adular, Sphen, Muscovit, Kalkspat, Flußspat, Biotit. Im Filterrohr fand sich nur ein sehr geringer pulveriger Absatz von Carbonaten. Die

¹ G. GREIM, N. Jahrb. f. Min. etc. 1890. 1. p. 252.

² E. A. WÜLFING, Pyroxenfamilie, Heidelberg 1891.

³ H. BAUMHAUER, N. Jahrb. f. Min. etc. 1876. p. 602.

als Bodenkörper unten befindlichen Mineralien waren wenig verändert. Das Calciumcarbonat allein besaß eine rauhe Oberfläche, aber auch seine Löslichkeit kann unter diesen Bedingungen nur sehr klein sein. Muscovit war etwas aufgespalten und mit pulverförmigen Carbonaten infiltriert, aber nicht angegriffen, Flußspat ist etwas rauh, alles andere unverändert.

Versuch 16.

Reine Natronlauge von etwa 30 % löst im Silbertiegel bei 115° die meisten Silicate (Glas, Obsidian, Kalifeldspat, Albit etc.) in wenigen Stunden völlig auf und greift Quarzkristalle und ganz besonders fein gepulverten Quarz merklich an. Die aufgelöste Menge hängt von der Zeit und der Größe der Angriffsfläche bezw. der Feinheit des Kornes ab.

Über eine Reihe anderer Versuche, die früher angestellt wurden und bei denen infolge mangelhaften Verschlusses die Wassermenge nach dem Erhitzen (während 24 Stunden auf 360°) von 60 ccm auf etwa 5—10 ccm sich verringert hatte, soll hier nicht berichtet werden. Sie sind dem Umkristallisieren bei kontaktmetamorphischen Umwandlungen vergleichbar, aber zu theoretischen Folgerungen nicht verwendbar.

Weiteren Versuchen ist durch Zerreißen des Rohres bei 420°, wobei ein großer Teil der Versuchsanordnung zerstört wurde, vorläufig ein Ziel gesetzt worden.

Folgerungen.

Wir wollen zunächst rein empirisch die bei unseren Versuchen erhaltenen Mineralien mit den von anderen Autoren ebenfalls auf wässrigem Wege dargestellten vergleichen. Eine theoretische Diskussion läßt sich hierbei nicht durchführen, weil bei den früheren Versuchen die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien (Glas, Obsidian etc.) und der wässrigen Lösungen vielfach nicht genau angegeben sind und Mengenverhältnisse und Temperaturen meist nicht konstant blieben, abgesehen von der fehlenden Unterscheidung zwischen Bodenkörperreaktion und Ausscheidung bei Abkühlung.

DAUBRÉE hat als erster durch Einwirkung von reinem Wasser auf Glas bei einer Temperatur von etwa 400° Quarz und andere Mineralien erhalten. Die Resultate dieser grundlegenden Versuche sind nur hinsichtlich der Entstehung von kristallisiertem Quarz gesichert. Dieser war rhomboedrisch mit ∞P , $+ R$, $6P\frac{2}{3}$, $- R$ (klein) ausgebildet. Ob der Quarz sich bei der Einwirkung des Wassers auf das Glas oder erst bei Abkühlung der Lösung ausgeschieden hat, ließ sich nicht feststellen. DAUBRÉE hielt ersteres

für möglich, und unsere Versuche bestätigen das in der Hauptsache. Über die anderen Mineralien liegen sehr verschiedene Angaben vor. In seiner ersten Publikation¹ gibt DAUBRÉE als weitere Produkte an: Wollastonit in nadelförmigen, sehr feinen Kristallen, sowie Körner mit Glasmasse, die nicht vollkommen zersetzt war; diese Körner bezeichnete er als ein Doppelsilikat von Kalk und Natron. In seiner späteren zusammenfassenden Darstellung² sagt DAUBRÉE, daß aus gewöhnlichem Glas zwei, oft drei Produkte entstehen. Erstens eine faserige, in konzentrischen Schalen sich ablösende Masse mit einer Zusammensetzung ähnlich der des Pektoliths. Kristallographische und optische Eigenschaften sind nicht angegeben; damals war die mikroskopische Untersuchungsmethode noch wenig ausgebildet. Auch ist gerade bei diesem Versuch mit Analyse das Eisenrohr geplatzt und, ob sonst die Bildung des Silikats erfolgt wäre, ist zweifelhaft. Daher ist in den beiden neueren vorzüglichen Werken der französischen Autoren, welche die Mineralsynthesen zusammenfassend behandeln [F. FOUQUÉ et MICHEL LÉVY, *Synthèse des minéraux et des roches* 1882 und STAN. MEUNIER, *Les méthodes des synthèses en minéralogie* 1891], die Synthese von Wollastonit und Pektolith durch DAUBRÉE als unsicher nicht erwähnt worden. In der Lösung blieben als zweites Produkt 63 % Natron und 37 % Kieselsäure gelöst, die DAUBRÉE nach damaliger Auffassung als basisches Natronsilikat bezeichnete. Als drittes erwähnt DAUBRÉE Quarzkristalle auf der Innenseite der zersetzten Glasröhre. Die veränderte Glasmasse selbst zerfiel in gelbliche Sphärolithe, in nadelförmige farblose, in Säuren unlösliche Mikrolithe und Sphärolithe, die, wie schon DAUBRÉE vermutete, Chaledon waren. Außerdem wurden olivengrüne Kristalle von Form und Farbe des Angits erhalten, die Glas merkbar ritzen, in kochender konzentrierter Salzsäure unlöslich waren und vor dem Lötrohr zu einer schwarzen Kugel schmolzen.

Das Glas, das DAUBRÉE verwendet hat, muß demnach größere Mengen Eisen enthalten haben, wenn auch die Analyse nichts darüber aussagt:

SiO ₂	68,4
CaO	12,0
MgO	0,5
Na ₂ O	14,7
Al ₂ O ₃	4,9

Über die Einwirkung von reinem Wasser auf verschiedene Gläser bei niedrigeren Temperaturen existieren zahlreiche Ver-

¹ DAUBRÉE, *Ann. des mines.* (5.) 12. p. 295 ff. 1857.

² DAUBRÉE, *Synthetische Studien zur Experimentalgeologie*, übers. von A. GURLT. Braunschweig 1880. p. 119 ff.

suche, die aber meist nur die Tatsache des Angriffs oder das in Lösung gehen einzelner Bestandteile, hauptsächlich Alkalien konstatieren. Es seien die Versuche von F. MYLIUS¹, G. SPEZIA², F. KOHLRAUSCH³, E. WARBURG und IHORI⁴ hervorgehoben. Hierbei ist, wie G. SPEZIA nachgewiesen, und was theoretisch einleuchtend ist, für die Geschwindigkeit der Zersetzung, abgesehen von dem chemischen Bestand des Glases, nur die Temperatur, nicht der Druck maßgebend.

Quarz hat SÉNARMONT⁵ als erster kristallisiert erhalten durch Erhitzen gelatinöser Kieselsäure mit Spuren von Salzsäure bei 350° während einiger Tage. Durch Erhitzen einer solchen Lösung mit etwas Alkali sowie einer Kalisilikatlösung bei noch höheren Temperaturen in geschlossenen Röhren erhielten FRIEDEL und SARASIN⁶ schöne Quarzkristalle.

Quarz und Tridymit sind auf wässerigem Wege von CHRUSTCHOFF⁷ durch 6 Monate dauerndes Erhitzen einer dialysierten Kieselsäurelösung in einer Glasröhre auf 250° erhalten worden. Auf ähnliche Weise erhielt BRUHNS⁸ dieselben Mineralien durch Erhitzen auf 300° 10 Stunden lang, indem er etwas Fluorammonium zusetzte.

Tridymit haben auch FRIEDEL und SARASIN durch hohes Erhitzen einer alkalischen Kieselsäurelösung erhalten. Chalcedon wurde unseres Wissens nur von DAUBRÉE bei seinen Versuchen (s. oben) erhalten.

Opal, d. i. amorphe Kieselsäure, ist dagegen auf so mannigfache Weise bei jeder Temperatur zu erhalten, daß wir die diesbezügliche Literatur nicht bringen wollen, auch ist die Substanz, weil von wechselndem Wassergehalt, nicht gut definiert.

Orthoklas haben auf wässerigem Wege FRIEDEL und SARASIN⁹ durch Erhitzen einer Lösung von Kalisilikat und Aluminiumsilikat auf etwa 600° (?) erhalten. Die Eigenschaften und Formen der Kristalle sind genau beschrieben. Die Verf. haben Kristalle¹⁰ vom Typus des Adulars, des Orthoklas im Granit und

¹ F. MYLIUS, Zeitschr. f. Instrum. 9, p. 50. 1889. MYLIUS u. FOERSTER. Ebenda. 9, p. 117 u. 11. p. 311. 1891.

² G. SPEZIA, Atti. R. Accad. Torino. 30, p. 455. 1895.

³ F. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. 44, p. 577. 1891.

⁴ E. WARBURG u. IHORI, Wied. Ann. 27, p. 481. 1886.

⁵ SÉNARMONT, Ann. de phys. et chim. (3.) 22, p. 131. 1851.

⁶ FRIEDEL et SARASIN, Bull. soc. min. 2, p. 113. 1879.

⁷ K. v. CHRUSTCHOFF, N. Jahrb. f. Min. etc. 1887. 1, p. 205.

⁸ BRUHNS, N. Jahrb. f. Min. etc. 1889. 2, p. 62.

⁹ FRIEDEL et SARASIN, Bull. soc. minér. 2, p. 160. 1879.

¹⁰ FRIEDEL u. SARASIN, Bull. soc. minér. 4, p. 171. 1881 u. 13. p. 129. 1890.

in den Ergußgesteinen erhalten. Auf wässerigem Wege durch Erhitzen auf 500° von einer Lösung, die Kalihydrat, kolloidale Kieselsäure und Aluminiumhydrat enthielt, hat E. BAUR feste, harte Körner erhalten, die er für Orthoklas hielt. Er gibt auf Grund der Diagnose von WEINSCHENK an: „Schnitt senkrecht zu c, sehr großer Achsenwinkel, Auslösungsschiefe 5° , Lichtbrechung niederer wie Canadabalsam, Doppelbrechung schwach. Daneben ein Karlsbaderzwilling.“

Augit auf wässerigem Wege ist wahrscheinlich nur von DAUBRÉE (vergl. oben) erhalten worden, vielleicht auch von K. v. CHRUSTCHOFF.

Angriff verschiedener Lösungen auf Silikate als irreversibler Vorgang.

Vergleichen wir bei unseren Versuchen die Wirkung derselben Lösung z. B. von reinem Wasser und von 25 % freier Kohlensäure enthaltendem Wasser auf Natronglas und auf Obsidian (Versuch 4 und 3; 5 und 6), so fällt die weit geringere Angreifbarkeit des Obsidians auf. Eine etwa 5 % freie CO_2 enthaltende Lösung verändert bei 420° kaum $\frac{1}{50}$ der Gesamtmasse des Obsidians, während das Natronglas schon bei 320° von allen Lösungen gänzlich zersetzt wird. Die größere Widerstandsfähigkeit des Obsidians kann auch nicht in einem sich bildenden schützenden Überzug von Kieselsäure gesucht werden, da diese in beiden Gläsern nahezu im gleichen Mengenverhältnis enthalten ist. Man muß vielmehr annehmen, daß diese Gläser Gemenge chemischer Verbindungen sind, welche verschieden schwer von Wasser angegriffen werden. In dem Obsidian wäre seiner Zusammensetzung nach eine dem Kalifeldspat entsprechende vorherrschend.

Was die Lösung anlangt, so ist unter diesen Bedingungen für den Angriff im wesentlichen die Konzentration der OH-Jonen maßgebend.

Am stärksten wirkt Natronlauge (Versuch 16). Alkalicarbonat lösen in etwa gleich kurzer Zeit erst bei Temperaturen auf, wo ihre Hydrolyse stark und die Reaktionsgeschwindigkeit groß geworden ist (Versuch 8). Drängt man aber erstere durch Zusatz freier Kohlensäure zurück (Versuch 7), so ist der Angriff weit geringer.

Genau dieselben Erscheinungen bieten sich bei den interessanten Versuchen von SPEZIA¹ über die Einwirkung von 5 % Boraxlösung auf Quarz. Bei 120° ist es gleichgültig, ob der Druck 6000 oder 1 Atm. beträgt, der Quarz ist nach 20 Tagen ohne Ätzung geblieben, bei 190° war ein Gewichtsverlust von 2,4 mg in 4 Tagen bei etwa 46 cm (?) Flüssigkeit zu konstatieren,

¹ G. SPEZIA, Atti R. Accad. Torino. 36. p. 631. 1901.

bei 290—315⁰ dagegen schon 257 mg unter sonst gleichen Bedingungen. Wurde aber freie Borsäure zugesetzt, so war die Einwirkung viel geringer. SPEZIA suchte diese Tatsachen durch ein nur bei hoher Temperatur stabiles Boronatriumsilikat zu erklären. Doch dürfte, weil unsere Versuche mit Alkalicarbonaten ganz analoge Ergebnisse haben (vergl. oben), auch eine der obigen analoge Erklärung zutreffen.

Säuren, z. B. Kohlensäure oder schwefligsäurehaltiges Wasser, auch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wirken auf Silikate bei gewöhnlicher Temperatur¹ wie auch bei höherer ein, weil diese Säure bis 500⁰ jedenfalls eine größere Azidität als Kieselsäure besitzen und diese daher aus ihren Verbindungen verdrängen können. Bei den Anschließungen unter höheren Temperaturen und Drucken kommt die Massenwirkung der freien Säuren hinzu, die in sehr großen Mengen verglichen mit denen des aufzuschließenden Silikates genommen werden.

Bei höheren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bekanntlich eine weit größere, so daß unter 400⁰ die Zunahme der Azidität der Kieselsäure bei diesen Vorgängen noch nicht hervortritt. Auf die freie Kieselsäure, Quarz, Chalcedon, Tridymit, wirken Säuren natürlich bei keiner Temperatur ein. Eine nicht uninteressante Frage wäre, ob oberhalb der kritischen Temperatur bei der damit verbundenen grossen Dichteänderung (das Volumen bei gleichmäßiger Erfüllung der Röhre war etwa doppelt so groß als das Volumen der Wassermenge im flüssigen Zustande etwas unterhalb der kritischen Temperatur) noch Löslichkeit vorhanden war. Bei dem einzigen Versuche, der ganz sicher oberhalb der kritischen Temperatur ausgeführt wurde (Vers. 9 bei 420⁰), war die gelöste Menge äußerst gering. Bei den Glasversuchen (Vers. 1, 2, 3) wäre die kritische Temperatur erreicht worden, wenn die Regel von STRAUSS und PAWLEWSKI (vergl. auch M. CENTNERSZWER und M. ZOPPI, Centralbl. f. phys. Chem. 54. p. 703. 1903) angenähert gilt. Hierüber müssen weitere Versuche Auskunft geben.

Die stabilen und labilen Reaktionsprodukte und die Gleichgewichte.

1. Aus unseren Versuchen lassen sich auch Schlüsse über das Gleichgewicht von Kieselsäure, Alkalien und einer schwachen Säure in wässriger Lösung ziehen. Mit sinkender Temperatur kristallisiert (Versuch 8, sowie Versuch 1; bei beiden sind in der Lösung in wägbaren Mengen nur Alkalicarbonate zugegen gewesen) Quarz aus. Bei Versuch 8, wo am Anfang keine Säure zugesetzt war, mußte die Konzentration der Kohlensäure

¹ Vergl. die Versuche von R. MÜLLER, ferner von W. SCHMIDT am Kalifeldspat (HINTZE, Handb. d. Mineralogie. p. 1352. Leipzig 1897).

in der Lösung stets die gleiche geblieben sein¹. Das Ausfallen des Quarzes ist also nur durch direkte Verschiebung des stabilen Reaktionsgleichgewichts zu erklären.

Bei höherer Temperatur bildet sich teilweise ein in Wasser lösliches Alkalisilikat und freie Kohlensäure, bei niedriger Temperatur wird die Kieselsäure verdrängt und in ihrer stabilen Form als Quarz ausgefällt². Im Filterrohr war bei allen Versuchen nur Quarz, nie Tridymit, Chalcedon etc., zu finden. Dies ist, wie aus unseren Ergebnissen folgt, wahrscheinlich ein reversibler Prozeß, der sich bei niedriger Temperatur allerdings langsam einstellt.

2. Über das Gleichgewicht Kieselsäure-Alkali lassen sich aus Versuchen von SPEZIA Schlüsse ziehen. SPEZIA³ zeigte, daß zwischen 290° und 310° in einer Lösung, die etwa 0,53 % SiO_2 und 0,34 % Na_2O enthielt, eine Quarzplatte noch eine Gewichtsabnahme von 4 mg zeigte, während eine Lösung mit 0,65 SiO_2 und 0,27 Na_2O schon 9,3 mg auf dem Quarz absetzte. Bei Zimmertemperatur ist eine Lösung von etwa gleichen Teilen Na_2O und SiO_2 der Verbindung Na_2SiO_3 entsprechend stabil. Sehr klar geht diese Verschiebung des Gleichgewichtes aus einem Versuch von SPEZIA hervor, wobei ein Teil der Lösung mit 2 % Na_2SiO_3 auf hoher, ein anderer unter gleichem Druck auf niedriger Temperatur gehalten wurde; im ersteren wurde Quarz gelöst, im zweiten abgesetzt. Schlüsse auf Existenz eines bestimmten basischen Salzes in der Lösung sind natürlich unzulässig, die Zusammensetzung der Lösung ist durch das hydrolytische Gleichgewicht bestimmt.

Die Bildung stabiler Verbindungen wird bei solchen Vorgängen dann eintreten müssen, wenn der Vorgang ein reversibler ist wie bei Gleichgewicht 1) oder wenn man nach dem Vorgang von SPEZIA den stabilen Körper, der sich bilden soll, gleich als Bodenkörper einbringt.

¹ Die aus dem Obsidian frei werdenden Alkalimengen (hier etwa 0,08 g) verwandelten einen kleinen Teil des doppelkohlensauren Natrons in einfach kohlensaures. Bei gewöhnlicher Temperatur wird keines der beiden Alkalicarbonate durch Kieselsäure zerlegt, sondern fällt vielmehr letztere vollständig aus.

² Bei Versuch 1 allein hätte man auch an die Erklärung denken können, daß mit steigender Temperatur die Kohlensäurekonzentration in der flüssigen Phase abnimmt, mit sinkender zunimmt. Doch ist dies nicht möglich, weil Kohlensäure schon in sehr kleinen Mengen zugesetzt bei gewöhnlicher Temperatur alle Kieselsäure ausfällt, und da ein großer Kohlensäureüberschuß blieb, so konnte bei der hohen Temperatur nur dann etwas gelöst werden, wenn eben die Kieselsäure sich anders verhielt als bei niedriger Temperatur.

³ G. SPEZIA. Atti R. Accad. Torino. 40. p. 254. 1905.

Als wir nur Wasser ohne Säure- oder Salzzusatz benutzten (Versuch 4 und 5) wurde im Filterrohr nur wenig Quarz abgesetzt und kolloidale Kieselsäure blieb teilweise in Lösung. Letztere geht, wie die Versuche CHRISTCHOFF's und von FRIEDEL und SARASIN lehren, nach wochenlangem Erhitzen in beständigere Formen, nämlich die Anhydride, Quarz und Tridymit über. Der Tridymit wandelt sich innerhalb anwendbarer Zeit nicht in Quarz um; offenbar ist diese Deshydratation kolloidaler Lösung einer Bodenkörperreaktion zu vergleichen, die auch keine absolut stabilen Produkte gibt. Fügt man dagegen Säuren oder Salze, die einen reversiblen Prozeß im Sinne von 1. bedingen, hinzu, so wird die Bildung kristallisierter vollkommen stabiler Produkte eingeleitet. Diese Zusätze sind die sogen. Mineralisatoren (agents minéralisateurs). Am günstigsten wirken schwache Säuren (oder ihre Salze) wie Kohlensäure, Borsäure etc., bei höheren Temperaturen auch die starken Säuren und ihre Salze, wie Salzsäure, Flußsäure etc. Die Ausfällung des Kieselsäureanhydrids durch Kohlensäure, Salze etc. erklärt zahlreiche Pseudomorphosen und Verkieselungsprozesse. Dem anderen Teil des reversiblen Prozesses, Auflösung durch hydrolysierte Alkalisalze etc., entsprechen in der Natur vielleicht die bekannten Pseudomorphosen von Bodenmais.

Wie VAN'T HOFF ausgesprochen hat, neigen Elemente mit hoher Valenz zur Bildung labiler Verbindungen und die Synthese der Silikatmineralien bestätigt das. So zahlreich wie in der organischen Chemie scheinen allerdings Isomere nicht aufzutreten.

In der Natur kommen isomere Silikate als Kluffmineralien nicht miteinander vor. Nur die ebenfalls vierwertige Titansäure tritt als Brookit, Rutil, Anatas an mehreren Fundorten¹ in Kristallen, die miteinander verwachsen sind, auf. Dagegen ist in Geoden und ähnlichen Minerallagerstätten, die ihre Entstehung der raschen Abkühlung der Ergußgesteine verdanken, auch Kieselsäure in zwei Formen, Chalcedon und Quarz zu finden. Dies ver trägt sich nach Versuch 2 mit Anwesenheit von Kohlensäure.

Sehr wichtig ist das Fehlen von Calciumcarbonatkristallen im Filterrohr bei allen Versuchen. Da im Glas sich größere Mengen Kalk befanden und bei den Versuchen ohne Carbonate als Ätzkalk in Lösung gingen, so folgt, daß die Löslichkeit des Kalkcarbonats unter den Versuchsbedingungen mit der Temperatur nicht zunimmt. Dies mag zum Teil seinen Grund darin haben, daß die vom Wasser absorbierte Kohlensäuremenge bei höherer Temperatur abnimmt, doch kann diese Änderung nicht groß sein, da sie im geschlossenen Gefäß durch eine Zunahme des Partialdruckes wieder

¹ Oberes Grieserntal (Maderanertal, Uri, Schweiz) und Piz Ault (Vals, Graubünden, Schweiz).

kompensiert wird. Auffallend ist jedoch das Resultat von Versuch 15, wonach Calcit von einer etwa 16 %igen Kohlensäure und 2 % Natriumcarbonat enthaltenden Lösung bei 370° während 48 Stunden überhaupt nur wenig angegriffen wird. Die gelösten Mengen betrugen etwa 10—15 mg auf 60 ccm. Möglicherweise ist dies ein Zeitphänomen, und es wird zu untersuchen sein, ob nicht bei kleinerer Korngröße und längerer Einwirkung wesentlich mehr gelöst. Wie CARO (Arch. Pharm. (3.) 4. p. 145) gezeigt hat, ist mit steigender Temperatur ein immer größerer Kohlensäuredruck erforderlich, zur Erzielung maximaler Löslichkeit(?) 3 g in 1 l: bei 5° 4 Atm., bei 12° 5 Atm., bei 20° 7 Atm. Bei unseren Versuchen läßt sich der Partialdruck der Kohlensäure nicht sicher berechnen, da die Absorption von Kohlensäure in Wasser bei hohen Temperaturen unbekannt ist. Doch scheint die geringe Löslichkeit mit den obenerwähnten Versuchen zu stimmen. In der Natur finden wir Calciumcarbonat in Mineralklüften nur als Calcit und meist als Ausfüllungsmasse¹. Aufgewachsene Kristalle sind nur spärlich vorhanden. Dies stimmt zu der Folgerung, daß die Löslichkeit mit der Temperatur nicht zunimmt und hauptsächlich, wie aus den Versuchen von SCHLOESSING, F. SHIELDS und den theoretischen Betrachtungen von VAN'T HOFF und BODLÄNDER folgt, durch den Kohlensäuregehalt bedingt ist. Wenn bei der Abkühlung, nachdem die meisten Mineralien schon ausgeschieden waren, das Gestein Risse erhielt und die Kohlensäure entweichen konnte, schied sich das Calciumcarbonat in derber Form aus.

Die Abwesenheit von Tonerde in den Lösungen mit freier Kohlensäure oder kohlensauren Salzen wird durch die Analyse der Einschlüsse im Quarz, in denen tonerdehaltige Produkte fehlen, bestätigt.

Über das Gleichgewicht Kieselsäure-Tonerde-Alkali können keine Resultate abgeleitet werden, da überhaupt noch keine Versuche vorliegen, bei denen Feldspäte sicher als stabile Produkte reversibler Prozesse erhalten worden sind. Wir können nur die Zusammenfassung einiger Erfahrungen geben. Daß Feldspäte schon bei 110° in alkalireichen Lösungen instabil sind, beweisen die Versuche 16.

Ob dies Gleichgewicht sich mit steigender Temperatur zugunsten des Feldspat verschiebt, derart, daß dieser in solchen Lösungen stabil wird, läßt sich nicht angeben; denn daß die Zersetzung des Feldspat in heißer Natronlauge rascher als in kalter

¹ Dasselbe gilt auch für das Vorkommen von Calcit in Drusen der Granite und Geoden der Ergußgesteine. Alle die klaren optisch verwendbaren Kalkspate sind Stücke von Ausfüllungsmassen der Hohlräume in Ergußgesteinen (Island), Erzgängen oder metamorphosierten Sedimentgesteinen.

vor sich geht, ist zunächst wohl größerer Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen zuzuschreiben. Daß wir schon bei 350° natronreichen Orthoklas bei Abwesenheit von Kohlensäure (Versuch 4) erhielten, ist ebensowenig wie die Synthesen von FRIEDEL und SARASIN und von E. BAUR bei 500° ein Beweis für die Existenzfähigkeit bei diesen Temperaturen, da es nur Bodenkörperprodukte waren. Immerhin ist die Tatsache, daß der Feldspat bei unseren Versuche nur als Bodenkörper aufgetreten ist, vielleicht durch die größere Tonerdekonzentration in der Nähe der sich lösenden Obsidianstücke zu erklären. Im Filterrohr war die Tonerdekonzentration stets kleiner als 1%. Bei den Versuchen mit Obsidian war wegen der langsamen Angreifbarkeit die Tonerdekonzentration auch am Boden gering, und dies ist jedenfalls ein Grund, warum Feldspäte fehlten.

Ganz ähnliche Betrachtungen gelten für die Bildung des Ägirinaugit aus Obsidian (auch des Augit aus Glas bei den Versuchen von DAUBRÉE). Nach den Erfahrungen der Petrographie und Mineralparagenese wäre man geneigt, Augit bei dieser Temperatur als labile Verbindung zu betrachten; doch wäre es möglich, daß er bei der Konzentration von Eisen- und Tonerde, die am Boden während der Auflösung herrscht, gleichwohl stabil ist. Über alle diese Fragen können erst weitere Versuche, bei denen die Mineralien im Filterrohr erhalten werden müssen, eine Entscheidung bringen. Wir gedenken bei diesen späteren Versuchen nicht mehr von der Auflösung gewisser Silikate Glas, Obsidian etc. auszugehen, da dies einen Zeitverlust beim Experiment bedeutet, und wir über die früheren Versuche mit diesen Materialien jetzt Klarheit gewonnen haben, sondern gleich gelöste Komponenten einzutragen und sowohl als Bodenkörper wie im Filterrohr bestimmte Mineralien einzubringen, deren Gewichtsänderung gemessen wird, eventuell vorher durch Filterrohrversuch die Stabilität zu prüfen, wobei Mineralisatoren zugesetzt werden.

Über die Bildung der Kalkzeolithe, die als Kluftmineralien häufig sind, lassen sich aus unseren Versuchen noch keine sicheren Schlüsse ziehen. Doch möchten wir bemerken, daß wir eine Entstehung derselben aus stark kohlensäurehaltigem Wasser nicht für wahrscheinlich halten. Der Beobachtung von DOELTER, daß Chabasit in Rhomboedern in flüssiger Kohlensäure neu kristallisierte, stehen die neueren Versuche von GOVE und von BÜCHNER (Centralbl. f. phys. Chem. 54. p. 674. 1906) entgegen, wonach alle anorganischen Salze, auch Karbonate und Silikate, in flüssiger Kohlensäure vollkommen unlöslich sind.

Wohl das wichtigste Ergebnis vorstehender Betrachtungen ist die Folgerung aus der Gleichgewichtsverschiebung zwischen Kieselsäure, Alkali und schwacher Säure, näm-

lich daß die Azidität der Kieselsäure mit steigender Temperatur rascher wächst, als die der anderen in der Natur ebenfalls vorhandenen schwachen Säuren, Kohlensäure, Borsäure etc. Dies ist nicht so zu erklären, daß die Azidität der Kohlensäure oder Borsäure abnimmt und die der Kieselsäure konstant bleibt. Vielmehr ergibt sich mit Sicherheit auf Grund der von THOMSEN gemessenen Neutralisationswärmen und der Dissoziation eine weit stärkere Zunahme der Azidität der Kieselsäure mit der Temperatur als für alle anderen Säuren. Zahlen lassen sich noch nicht berechnen, weil die Hydrolyse sich aus den Leitfähigkeitsmessungen (KOHLRAUSCH und HOLBORN Tabellen p. 460) nur sehr ungenau schätzen läßt. Bei hoher Temperatur werden Silikate auftreten, auch wenn schwache Säuren zugegen sind, bei sinkender Temperatur werden erstere im allgemeinen zersetzt werden. Man darf die Zunahme der Azidität der Kieselsäure nicht mit der scheinbaren Zunahme der Azidität verwechseln, die bei einigen Prozessen durch die Verflüchtigung der stärkeren Säuren in Verbindung mit dem Massenwirkungsgesetz bedingt wird (Bildung von borsäuren Salzen aus Chloriden in der Borperle etc.). Bei unsern Versuchen blieb die Konzentration der Kohlensäure nahezu konstant, weil sie nicht entweichen konnte. Die Zersetzung der Silikate durch reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist schon von DAUBRÉE¹ und PFAFF, sowie für schwach kohlensäurehaltiges Wasser von R. MÜLLER² u. a. bestätigt worden.

Bekanntlich hat ARRHENIUS die vulkanischen Erscheinungen dadurch zu erklären versucht, daß bei steigender Temperatur das Wasser im Magma gebunden ist, indem es die Kieselsäure verdrängt. Diese Annahme ist, wie unsere Versuche zeigen, vielleicht nicht zutreffend, da nicht nur die Acidität des Wassers, sondern auch die der Kieselsäure sehr stark zunimmt. Man müßte jedenfalls auch die zunehmende Basicität des Wassers mit heranziehen. Dann wäre es allerdings möglich, daß die freie Kieselsäure an das Wasser teilweise chemisch gebunden ist. Bei sinkender Temperatur wird das Wasser frei und bewirkt die Explosionen.

Zusammenfassung.

1. Quarz ist von Zimmertemperatur bis 420° in Gegenwart von Lösungen der Alkalicarbonate, -chloride und freier Säuren (in Konzentrationen von mehr als etwa 3%) die stabile im Filterrohr wie als Produkt von Bodenkörperreaktionen auftretende Form der Kieselsäure.

2. Quarz ist in reinem Wasser auch bei hohen Temperaturen nur in sehr kleinen Mengen löslich.

¹ DAUBRÉE, C. R. 64. p. 339. 1867.

² R. MÜLLER, Min. u. petr. Mitt. 1877. p. 30.

3. Er kristallisiert in größeren Mengen bei Abkühlung infolge Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts aus. Diese Verschiebung ist durch die starke Abnahme der Azidität der Kieselsäure mit sinkender Temperatur bewirkt. Dies gilt z. B. für das Gleichgewicht zwischen Kieselsäure, Alkalihydrat und einer schwachen Säure (Kohlensäure, Borsäure etc.).

4. Ebenso wichtig für die Auskristallisation ist die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Alkalihydrat und Kieselsäure. Hier erhält man (auch bei Anwesenheit kleiner Mengen von Aluminiumverbindungen) nur einen Teil der Kieselsäure als Quarz, den anderen als amorphe, z. T. wasserhaltige Kieselsäure (Opal). Unterhalb von 200° scheint in reinem Wasser oder in Alkalisilikatlösungen nicht das Anhydrid, sondern eine wasserhaltige Kieselsäure stabil zu sein. Gleichzeitig mit Quarz können Chalcedon stets, und wenn keine Carbonate zugegen sind, Tridymit durch Bodenkörperreaktion als labile Verbindungen entstehen.

5. Das gleichzeitige Auftreten dieser vier labilen Verbindungen, die alle in Gegenwart der Lösung bei 360° trotz starkem Schütteln 48 Stunden lang haltbar waren, entspricht der Regel von VAN'T HOFF, daß hohe Valenz die Haltbarkeit labiler Verbindungen begünstigt.

6. Die meisten früheren Versuche wie die von SÉNARMONT, DAUBRÉE, FRIEDEL und SARASIN, CHRÜSTHOFF u. a. haben die Mineralsynthese durch Bodenkörperreaktionen bewirkt. Die Versuche von E. BATR haben, wie die Anwesenheit von Tridymit zeigt, z. T. labile Verbindungen ergeben. Die Aufstellung von Diagrammen für Silikatgleichgewichte und die Anwendung der Phasenregel ist daher bei der Kompliziertheit der chemischen Vorgänge und dem häufigen Auftreten labiler Verbindungen verfrüht und in der üblichen Weise vielleicht überhaupt nicht möglich.

7. Die Kieselsäure nimmt, wie aus der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts folgt und wofür auch theoretische Gründe sprechen, mit steigender Temperatur rascher an Azidität zu als Kohlensäure, Borsäure etc.; hierbei sind die Konzentrationen von Kohlensäure, Borsäure etc. konstant vorausgesetzt; doch ist bei 420° die Kohlensäure noch stärker.

8. Calciumcarbonat besitzt in Wasser von annähernd konstantem Kohlensäuregehalt keine Löslichkeit, die mit der Temperatur bis 350° zunimmt.

9. Feldspäte können nur bei Abwesenheit von Kohlensäure über 320° als Produkte von Bodenkörperreaktionen auskristallisieren. Bei welchen Temperaturen sie in wässrigen Lösungen stabil sind, ist unbekannt.

10. Zeolithe wurden bei diesen Versuchen, bei denen die Bodenkörperreaktionen bei über 300° erfolgten, nicht erhalten.

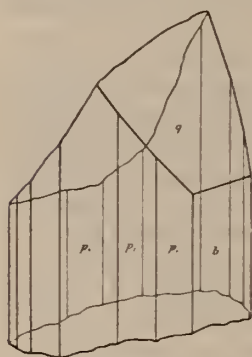
Wir möchten Herrn Direktor NOETLING von der städt. Chemischule in Mülhansen und Herrn W. C. HERÄUS in Hanau, deren gütiges Entgegenkommen diese Versuche ermöglicht hat, unseren besten Dank aussprechen.

Das Achsenverhältnis des Sillimanit.

Von E. Taubert in Jena.

(Mit 1 Textfigur.)

Bei dem Suchen nach geeignetem Material von Sillimanit zur Bestimmung seiner Brechungsindizes wurde an einer Stufe, welche dem bekannten Vorkommen von Chester in Connecticut entstammt und der Straßburger Sammlung gehört, ein Kriställchen mit einer deutlichen Kristallfläche, welche der Zone der Brachydomen angehörte, gefunden. Das Kriställchen, welches etwa die Dimensionen $1 \times 2 \times 3$ mm besaß, ließ auf dem Goniometer neben der Spaltfläche, und dieser neuen Domenfläche noch drei Prismenflächen der Vertikalzone erkennen, deren Reflexe allerdings eine sehr scharfe Einstellung nicht erlaubten. Die neu beobachtete Fläche selbst gab ein leidlich gutes Bild des Signals. Das Resultat der goniometrischen Untersuchung ist folgendes:



Kristallsystem: rhombisch,

$$a : b : c = 0,9696 : 1 : 0,7046 \quad (a : b = 0,970 : 1 \text{ nach DANA}^1)$$

Beobachtete Formen:

$$p_1 = \infty P \{110\}, p_2 = \infty P_{\frac{2}{3}}^{\infty} \{230\}, p_3 = \infty P_2^{\infty} \{120\}, q = \frac{5}{2} P_{\infty} \{052\}.$$

Folgende Winkel wurden

	gemessen	berechnet	nach DANA ¹
$b : p_1 = (010) : (110) =$	$45^{\circ} 53'$	—	$45^{\circ} 52'$
$b : p_2 = (010) : (230) =$	$34 \ 17$	$34^{\circ} 31'$	$34 \ 30$
$b : p_3 = (010) : (120) =$	$26 \ 58$	$27 \ 17$	—
$b : q = (010) : (052) =$	$29 \ 35$	—	—
$p_1 : q = (110) : (052) =$	$50 \ 40$	$52 \ 44$	—

¹ DANA, System of Mineralogy 498.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: [1906](#)

Autor(en)/Author(s): Königsberger Joh., Müller Wolf Johannes

Artikel/Article: [Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten. 353-372](#)