

# Zeitschrift

der

Deutschen geologischen Gesellschaft.

3. Heft (Juli, August und September 1875).

---

## A. Aufsätze.

---

### I. Ueber die Bildung von Dolomit.

Von Herrn F. HOPPE - SEYLER in Strassburg.

Hierzu Tafel XII.

Unter den Problemen, welche die chemische Geologie zur Erklärung der Bildung und Ablagerung der verschiedenen Gebirgsarten zu lösen hat, nimmt die Erklärung der Entstehung des Dolomit eine hervorragende Stelle ein. Innig verknüpft einerseits mit ganz unzweifelhaft vulcanischen Vorgängen älterer wie neuerer Zeiten, finden wir Dolomite andererseits eng sich anschliessend an Gyps-Anhydrit-Steinsalzablagerungen, finden wir sie endlich in enormen Massen ausgebreitet und in hohen Felsblöcken emporragend über sedimentären Gesteinen fern von einer nachweisbaren Quelle vulcanischer Thätigkeit, auch fern von Steinsalz und Anhydritlagern.

Seitdem L. v. BUCH vor 50 Jahren seine classischen Abhandlungen über Dolomit als Gebirgsart geschrieben, die grosse Bedeutung des Dolomit hervorgehoben und zuerst versucht hat, das Räthsel der Bildung dieses Gesteins seiner Lösung näher zu führen, ist eine Reihe von wichtigen Arbeiten über diese geologische Fundamentalfrage veröffentlicht, welche sehr werthvolles Material ergeben und die Lösung vorbereiten; aber vergeblich sucht man in ihnen nach einer ab-

schliessenden und zum richtigen Verständniss genügenden Erklärung. Dies Urtheil haben erfahrene Geologen ausgesprochen und diejenigen, welche mit sorgfältiger Beachtung der Verhältnisse, unter denen der Dolomit auftritt, versucht haben, Erklärungen zu geben, haben dies einerseits mit einer gewissen Zurückhaltung und doch zugleich mit der Annahme ganz aussergewöhnlicher Einwirkungen gethan. So auch v. BUCH selbst, der dort, wo er über den Zusammenhang der Dolomitbildung mit vulcanischen Eruptionen spricht, über die Art der Einwirkung durchaus nicht mit der Bestimmtheit auftritt, als man ihm vielfach Schuld gegeben hat. Sehr treffend spricht sich ESCHER v. D. LINTH\*) über den Dolomit Vorarlbergs aus, indem er sagt: „dass solche Dolomitmassen nach der in neuerer Zeit von mehreren Seiten aufgestellten Behauptung gewöhnliche neptunische Niederschläge seien, wie Sandstein, Mergel, Kalkstein, stellt sich als eine sehr gezwungene, mit den Erscheinungen nicht übereinstimmende und noch weniger sie erklärende Ansicht dar. In der That, die Felsschichten über und unter dem Dolomit sind reich an Petrefacten, besonders oft fast blos aus solchen zusammengesetzt, aus dem so mächtigen und so weit verbreiteten Dolomit Vorarlbergs, des Rätthikons, mittleren Bündtens und des unteren Engadins ist mir dagegen nur ein einziges Petrefact bekannt, wenn es wirklich ein solches ist; es stammt vom Rhätikon zwischen dem Rellsthal und der Sporen - Alp und besteht aus einer corallenähnlichen Figur, die vielleicht eine blosse Ausscheidung und Ablösungsform ist. Gewiss wird aber Niemand annehmen wollen, dass in dieser Gegend während der Bildungsperiode des Dolomits das organische Leben erstorben sei, noch auch, dass in diesen Gegenden überall und während der ganzen Periode der Dolomitbildung die Bedingungen gefehlt haben, unter denen Conchylienschalen begraben werden. Man wird daher zu der Annahme gezwungen, dass die im Dolomitstoff einst vorhanden gewesenen Thierreste durch einen später eingetretenen Process zerstört worden sind. In was dieser Process bestanden, ist noch ein Geheimniss; denn von allen

---

\*) A. ESCHER v. D. LINTH, Geognostische Bemerkungen über das nördliche Vorarlberg und einige angrenzende Gegenden. Zürich 1853 pag. 25.

aufgestellten Erklärungsversuchen befriedigt doch wahrlich keiner.“

Kurze Zeit bevor ESCHER diese Worte schrieb, waren die ersten ernstlichen Versuche gemacht worden, zu einer Erklärung der Dolomitbildung zu gelangen, seitdem sind manche weitere Untersuchungen in dieser Richtung hinzugefügt, aber weder die Versuche von STERRY HUNT\*), noch die Combinationen von G. BISCHOF\*\*), noch endlich die Erwägungen von TH. SCHEERER\*\*\*) geben eine ausreichende Erklärung, und neuerdings hat GORUP-BESANEZ†) überzeugend nachgewiesen, dass an eine Bildung von Dolomit durch Extraction magnesiumhaltigen Kalksteins durch Bodenwässer, einen Process, den BISCHOF hauptsächlich zur Erklärung der Bildung von Dolomit aus magnesiumhaltigen Kalkstein benutzen zu können meinte, nicht zu denken ist.

Das erste und wichtigste Erforderniss zur sicheren Beurtheilung der Bildung eines Minerals ist die künstliche Darstellung desselben und zwar die Darstellung unter Verhältnissen, welche den in der Natur herrschenden möglichst vollständig gleichen. Diese letzteren kennen zu lernen, bietet nicht selten bedeutende Schwierigkeiten, ja es scheinen dieselben vor der Hand oft unüberwindlich, wenn es sich um Erklärung der Bildung älterer Gesteinsformationen handelt, da diese meist nachweisbar mannigfaltigen Umwandlungsprocessen unterworfen gewesen sind. Es kann sich also auch hier zunächst nur um die neueren Dolomitbildungen handeln. Alle Schlüsse, welche wir aus den gefundenen Erklärungen auf die älteren Dolomite übertragen, werden umsomehr Unsicheres, Hypothetisches haben, je weiter zurückliegend ihre Bildung ist und je mannigfaltigere Umwandlungsprocesse auf ihre Umgebung eingewirkt haben. Andererseits wird kaum ein Zweifel daran aufkommen

---

\*) SILLIM., Am. Journ. (2) XXVIII. pag. 170. 365. 1859; ebendas. (2) XLII. pag. 49. 1866. — STERRY HUNT, Chemical and geological essays, Boston u. London 1875. pag. 80.

\*\*) G. BISCHOF, Lehrbuch der chem. u. physik. Geologie 2. Aufl. III. pag. 79.

\*\*\*) TH. SCHEERER, Beiträge zur Explär. d. Dolomitbildung. Dresden 1865; wie Jahrb. f. Mineral. 1866. pag. 1.

†) Ann. Chem. Pharm., Suppl.-Bd. 8. pag. 230.

können, dass Dolomitlager wie im Binnenthale der Schweiz, die mit Glimmerschiefer zusammengehören, höherer Temperatur einmal ausgesetzt gewesen sind.

## I. Die künstliche Bildung von Dolomit.

Die künstliche Darstellung von Dolomit ist bekanntlich schon 1847 MORLOT\*) gelungen, als er Bittersalz mit kohlen-saurem Kalk und Wasser auf 200° erhitzte, ebenso ist zwei Jahre später von MARIGNAC und FARRE\*\*) Dolomit bei höherer Temperatur durch Einwirkung von kohlen-saurem Kalk auf Chlormagnesiumlösung erhalten. Es wurden ferner von STERRY HUNT\*\*\*) zahlreiche Versuche zur Erklärung der Bildung von Dolomit ausgeführt; unter ihnen verdient besondere Erwähnung, dass es ihm gelang, durch Fällung gleicher Aequivalente von Chlormagnesium und Chlorcalcium durch kohlen-saures Natron, Auspressen des Niederschlags und Erhitzen desselben auf 120° bis 130° Dolomit darzustellen.

Eine zufällige Bildung von rhomboëdrischen Krystallen von der Zusammensetzung des normalen Dolomit bei gewöhnlicher Temperatur in einem Bicarbonate enthaltenden Mineralwasser, das sich in einer nicht gut verschlossenen Flasche befand, ist von A. MOITESSIER†) beschrieben.

Dies sind die wichtigeren in der Literatur verzeichneten Angaben über künstliche Bildung von Dolomit. Zahlreiche weitere Versuche, die beschrieben sind, haben zu einem günstigen Resultate nicht geführt.

Als Dolomit fasse ich hier nur die Verbindung  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\text{Mg}$  auf, in welcher mehr oder weniger Magnesium durch äquivalente Mengen Eisen im Oxydulzustande vertreten sein kann. Die Krystallform des Dolomit ist bekanntlich fast stets gut erkennbar, aber doch nicht in jedem Vorkommen; die dolomitische Kreide von Dächingen bei Ulm, von welcher unten noch die Rede sein wird, besitzt die chemischen Eigenschaften des Dolomit und seine Zusammensetzung, aber auch unter

\*) HÄIDINGER, Naturwiss. Abhandl. I. pag. 305, 1847.

\*\*) Biblioth. univ. de Genève, Mai 1849.

\*\*\*) a. a. O.

†) WILL, Jahresber. der Chemie 1866. pag. 178.

dem Mikroskop keine deutliche Krystallisation. Gepulverter Dolomit kann in kohlenensäurehaltigem Wasser bei  $200^{\circ}$  und selbst bei viel niedrigerer Temperatur wieder in schön ausgebildeten Krystallen umkrystallisirt erhalten werden. In verdünnten Säuren, besonders in Essigsäure, ist Dolomit bekanntlich ebenso wie Magnesit schwer löslich. PFAFF\*) fand, dass bei der Behandlung von fränkischen Dolomitproben mit Essigsäure, Calcium und Magnesium nicht im Aequivalentverhältniss gelöst wurden, sondern dass Calcium reichlicher sich auflöste und ein magnesiumreicher Rückstand blieb. Aus einem Gestein, welches neben 60,33 pCt.  $\text{Ca CO}_3$  enthielt, 38,27 pCt.  $\text{Mg CO}_3$ , wurden durch 24 stündige Behandlung mit Essigsäure 49,48 pCt.  $\text{Ca CO}_3$  und 22,08 pCt.  $\text{Mg CO}_3$  extrahirt und neben 10,85 pCt.  $\text{Ca CO}_3$  noch 16,19 pCt.  $\text{Mg CO}_3$  ungelöst gelassen.

Sowohl vom Bitterspath von Sassbach am Kaiserstuhl als von einer Dolomitprobe vom Schlern bei Botzen in Tyrol erhielt ich bei 30 stündiger Behandlung der gepulverten Mineralien mit Essigsäure Calcium und Magnesium in den Aequivalentverhältnissen in der Lösung sowie in dem ungelöst gebliebenen Rückstande. In der Schlernprobe war im ungelösten Rückstande ein Theil des Magnesiums durch äquivalente Menge Eisen vertreten. Andere Dolomitproben vom Wellendolomit am oberen Neckar und von der Scesaplana in Vorarlberg gaben ähnliche Resultate, wie sie PFAFF erhalten hat; sie konnten sonach nicht als reiner Dolomit angesehen werden. Die reinen Dolomite wurden von Essigsäure sämmtlich viel schwieriger angegriffen als solche, welche Calciumcarbonat und Magnesit enthielten.

GORUP-BESANEZ\*\*) fand, dass fränkischer Dolomit an die Wässer, welche ihn durchdringen und aus ihm als Bäche hervortreten, Calcium und Magnesium als Carbonate im Aequivalentverhältniss abgiebt, dass man ferner bei Behandlung des gepulverten Dolomit mit kohlenensäurehaltigem Wasser gleichfalls eine Lösung von Aequivalenten dieser Metalle erhält. Dies stimmt überein mit meinem Befunde bezüglich des Verhaltens der südtyroler Dolomitproben gegen Essigsäure, steht

\*) Pogg. Ann. Bd. 82 pag. 487. 1851.

\*\*) a. a. O.

aber nicht im Einklange mit dem Befunde von PFAFF, der oben erwähnt ist; wahrscheinlich kommen reine und unreine Dolomite im fränkischen Jura vor und es erklärt sich hieraus der verschiedene Befund, denn eine verschiedene Wirkung der Kohlensäure gegenüber der Essigsäure in dieser Beziehung würde kaum anzunehmen sein.

GORUP-BESANEZ überzeugte sich nun, dass diese Wässer beim Stehen an der Luft und beim Verdunsten zunächst hauptsächlich Calciumcarbonat ausfallen liessen, so dass eine magnesiumreichere Lösung zurückblieb, es wurde keine Spur Dolomit gebildet.

Meine Versuche mit Mischungen wässriger Lösungen, welche Calcium- und Magnesiumbicarbonat im Aequivalentverhältniss enthielten, stehen mit den Versuchen von GORUP-BESANEZ in vollster Uebereinstimmung und ich habe mich überhaupt durch eine Reihe von Versuchen, deren Einzelheiten hier anzuführen nutzlos wäre, überzeugt, dass weder Lösungen, welche beide Bicarbonate in irgend welchem Verhältniss enthalten, noch Lösungen, welche Magnesiumbicarbonat enthalten und im geschlossenen oder offenen Gefäss mehrere Monate in Berührung mit überschüssigem Calciumcarbonat stehen, auch nur Spuren von Dolomit geben. War überschüssiges Calciumcarbonat vorhanden, so nahm der Niederschlag zwar in allen Versuchen geringe Quantitäten von Magnesium auf, aber der Niederschlag war stets in kalter verdünnter Essigsäure sofort löslich.

Ebenso gab eine Lösung von Chlormagnesium mit kohlen-saurem Kalk, mehrere Monate stehen gelassen, keine Spuren von Dolomit, obwohl ein Theil des Magnesium in den Niederschlag und dafür ein Theil vom Calcium in die Lösung übergegangen war. Alle diese Lösungen wurden sehr verdünnt zu den Versuchen verwendet.

Dass Gypslösung mit kohlensaurer Magnesia bei gewöhnlicher Temperatur in schwefelsaure Magnesia und kohlensauren Kalk sich umwandeln, ist durch Versuche von MITSCHERLICH schon vor langer Zeit ermittelt. Sättigt man eine verdünnte Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit Calciumbicarbonat und Kohlensäure und behandelt dann die klare Lösung mit einem ammoniak- und kohlensäurefreien anhaltenden Luftstrome lange Zeit, so scheidet sich sehr langsam Calciumcarbonat mit

ganz geringen Spuren von kohlensaurer Magnesia ab. Ist die Magnesiumsulfatlösung nicht hinreichend verdünnt, so scheidet sich das gelöste Calciumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur kaum wieder aus. Bei einem Gehalt der Lösung von 0,5 pCt.  $\text{SO}_4 \text{Mg}$  geht diese Ausscheidung schon sehr bald von Statten, bei einem Gehalte von mehreren Procenten nicht mehr, aber beim Verdunsten mit Calciumbicarbonat versehener und mit  $\text{MgSO}_4$  nahezu gesättigter Lösung mit der Luftpumpe erfolgt langsame Ausscheidung eines feinen Krystallpulvers, das sich beim Auswaschen mit Wasser sofort wieder löst; diese Krystalle können also nicht Dolomit sein. Fügt man den Lösungen einige Procente von Chlornatrium zu, so verändert sich ihr Verhalten in den angegebenen Hinsichten durchaus nicht.

In gleicher Weise wurde das Verhalten von Nordseewasser gegen Calciumcarbonat und Bicarbonat untersucht. Diese Versuche werden überflüssig erscheinen, weil die Natur in dieser Hinsicht uns die überreiche Gelegenheit zur Beobachtung gewährt. Wenn die Einwirkung des Seewassers auf Calciumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur Dolomit bildete, würden wir über seine Entstehung schon längst nicht mehr in Zweifel sein können, schon die Küsten der Ost- und Nordsee, soweit sie aus Kreide und Kalkstein bestehen, würden sie in grossartigem Maassstabe uns beobachten lassen; sie zeigen aber gerade, dass dies nicht der Fall ist; die Kreide enthält kaum Spuren von Magnesium und wird durch Berührung mit dem Meerwasser nicht reicher daran.

Das von mir benutzte Nordseewasser besass ein spec. Gew. von 1,0258 und enthielt im Liter:

$\text{SO}_4 \text{Ca}$	1,3849 Grm.	$\text{Ca} = 0,3970$	Grm.
$\text{SO}_4 \text{Mg}$	2,1080	} $\text{Mg} = 1,2449$	"
$\text{Cl}_2 \text{Mg}$	3,3830		

Wurde eine Portion dieses Seewassers mit reinem kohlensauren Kalk und Kohlensäure gesättigt, mit einem Strome von ammoniak- und kohlensäurefreier Luft behandelt, so schied sich nur äusserst langsam ein Niederschlag ab, der auch in verdünnter Essigsäure leicht löslich war und nur sehr wenig Magnesium enthielt.

Auch beim Gefrieren einer mit Calciumbicarbonat gesättigten Bittersalzlösung oder in gleicher Weise gesättigten See-

wasser's scheidet sich Dolomit nicht aus. Soweit in allen diesen Proben das Magnesiumcarbonat des Niederschlages untersucht werden konnte, erwies es sich stets wasserhaltig.

Seewasser mit überschüssigem kohlensaurem Kalk versetzt und mit Kohlensäure gesättigt, in verschlossener Flasche unter öfterem Umschütteln 4 Monate stehen gelassen, gab im Niederschlag keinen Dolomit, sondern ausser Calciumcarbonat nur Spuren von leicht löslichem Magnesiumcarbonat.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass eine Dolomitbildung bei gewöhnlicher Temperatur nicht stattfindet, wenn diejenigen Calcium- und Magnesiumverbindungen, welche man als Bestandtheile des Seewassers, der Boden-, der Quell- und Flusswässer kennt, aufeinander einwirken mit oder ohne Entweichen der freien und der im Bicarbonate locker gebundenen Kohlensäure. Wenn man nun, wie es oft von Geologen betont ist, die Dolomitbildung als eine sehr viel Zeit und hohen Druck erfordernde darstellen will, so wird sich an den Orten, wo durch die Brandung Kreideschlamm vom Gestade des Meeres abgespült wird und dieser Schlamm von Calciumcarbonat sich theilweise in grosse Tiefen hinabsenkt, alle Gelegenheit finden, durch Herausfischen von Proben des Meeresbodens sich über die Bildung von Dolomit zu vergewissern. Es lässt sich aber bestimmt voraussehen, dass auch hier sich kein Dolomit bilden wird, denn der Druck kann nicht wohl Affinitäten hervorrufen, die nachweisbar bei gewöhnlicher Temperatur nicht vorhanden sind, und die Zeit wird von bedeutendem Einfluss auf die Quantität der Umsetzungen und die Grösse der sich bildenden Krystalle sein, aber auf die Qualität der Einwirkung kann sie keinen Einfluss üben.

Dass beim Erhitzen von schwefelsaurer Magnesia oder Chlormagnesium mit Wasser und kohlensaurem Kalk auf  $200^{\circ}$  Dolomit erhalten wird, ist, wie oben bereits angeführt, von MORLOT sowie von MARIGNAC und FARRE gefunden. Es ist auch bereits oben angegeben, dass Dolomit in kohlensäurehaltigem Wasser bei  $200^{\circ}$  umkrystallisirt werden kann. Ich habe nicht allein die Versuche mit jenen Magnesiumverbindungen und Calciumcarbonat wiederholt, sondern auch mit Kohlensäure gesättigte Lösung von Magnesiumbicarbonat auf kohlensauren Kalk bei  $200^{\circ}$  einwirken lassen und endlich Seewasser mit Kohlensäure gesättigt, theils mit gelöstem



Calciumbicarbonat, theils mit überschüssigem kohlensauren Kalk in Glasröhren eingeschlossen auf  $200^{\circ}$  erhitzt und kürzere oder längere Zeit auf dieser Temperatur im Oelbade erhalten. Die Dolomitbildung fand in allen diesen Versuchen statt, ebenso auch beim Erhitzen von Wasser der Pyrmont'schen Stahlquelle.

Wird das Erhitzen nicht über 24 Stunden fortgesetzt, so werden gute schwerschmelzbare Kaliglasröhren so wenig angegriffen, dass durch das gelöste Alkali und den gebildeten kohlensauren Kalk des Glases ein bedeutender Fehler in den Versuch nicht eingeführt wird. Beim längeren Erhitzen dagegen werden auch die besten Röhren so zersetzt, dass man ganz fehlerhafte Resultate erhalten muss. Ich habe mich aus diesem Grunde für diese Versuche unten geschlossener und oben offener Platinröhren von 8 Cm. Höhe und 7 Mm. Durchmesser bedient, an denen unten aus starkem Platindraht ein 4 Cm. langer Stiel angelöthet war, auf dem sie in der senkrecht stehenden Glasröhre standen; ihr Rand oben ist in mehrere Zacken zerschnitten und diese sind nach aussen und unten umgebogen, sodass an der inneren Wandung des Glasrohrs herablaufendes Wasser nicht in diese Platinröhren gelangen kann. In Figur 1 ist ein solches Rohr in ein Glasrohr eingeschmolzen dargestellt. Die längere Zeit zu erhitzenden Substanzen werden mit Wasser in das Platinrohr eingebracht, dann in das äussere Glasrohr etwas Wasser eingebracht, und dasselbe zugeschmolzen. Das Oelbad, welches für die Erhitzung dieser Röhren dient, ist aus Kupfer angefertigt und hat cylindrische Form (Figur 2), es ist mit einem Deckel geschlossen, in welchem vier 32 Centim. hohe und 3,5 Centim. weite cylindrische, oben offene und unten geschlossene Röhren von Kupfer eingelöthet sind. Diese 4 Röhren werden von dem Oel umspült und sind mit ihrem unteren Ende noch 3 bis 4 Cm. vom Boden des Oelgefässes entfernt. Sie sind zur Aufnahme der in Papier gewickelten zu erhitzenden Glasröhren bestimmt und werden oben mit Papierschnitzeln oder Asbest und einem kupfernen Deckel geschlossen. In der Mitte des Deckels vom Oelbade befindet sich eine Oeffnung zum Einsetzen des Thermometers. Die Erhitzung dieses aufrecht stehenden Oelbades ist nur langsam zu steigern, damit zwischen oben und unten im Oelbade nicht grosse Temperatur-

differenzen bestehen, die heftige Explosionen veranlassen können. Trotzdem dass zahlreiche Explosionen vorgekommen sind, die ohne Gefahr verlaufen, weil das Deckelchen des Kupferrohrs sammt dem Glasstück und dem Platinrohr gegen die Decke des Raumes, in dem sich das Oelbad befindet, geschleudert werden, haben die verwendeten Platinröhren im Ganzen nur um ein paar Milligramme ihr Gewicht verändert.

In allen Versuchen, in welchen die oben genannten Magnesium- und Calciumverbindungen bei höherer Temperatur aufeinander einwirkten, wurde neben Dolomit auch Magnesit gefunden, als der Niederschlag mit Essigsäure ausgezogen und mit Wasser völlig ausgewaschen war; mit der Zeit des Erhitzens nahm die Quantität des Magnesits gegen die des Dolomits ab. Dem Seewasser wurde durch längeres Erhitzen mit Calciumcarbonat der grösste Theil des Magnesium entzogen, der Niederschlag enthielt ausserdem Anhydrit. Wie sehr die besten Kaliglasröhren bei solchen Versuchen angegriffen werden und ihre Zersetzungsproducte dem Inhalte zumischen, wenn man nicht Platineinsatzröhren anwendet, zeigt folgender Versuch. Es war Seewasser mit überschüssigem Calciumcarbonat nach Sättigung mit Kohlensäure in mehreren Glasröhren eingeschmolzen und 40 Stunden bei 180° bis 200° erhitzt worden. Der Niederschlag bestand nach Behandlung mit Essigsäure zur Entfernung des überschüssigen Calciumcarbonats aus:

$\text{SO}_4 \text{ Ca}$	= 0,4206	Gewichsth.
$(\text{CO}_3)_2 \text{ Ca Mg}$	= 0,6104	"
$\text{CO}_3 \text{ Mg}$	= 0,1225	"
$\text{Si O}_2$	= 0,4556	"

Das vom Niederschlage abfiltrirte Seewasser enthielt im Liter

$\text{Ca}$	= 0,3150	Grm.
$\text{Mg}$	= 0,0368	"
$\text{SiO}_2$	= 0,2586	"

während das Seewasser vor dieser Behandlung enthalten hatte im Liter

$\text{Ca}$	= 0,4076	$\text{Si O}_2$ die bekannten Spuren.
$\text{Mg}$	= 1,3032	

Es war also eine bedeutende Quantität Kieselsäure in Lösung übergegangen und das Magnesium fast vollständig ausgefällt. Beim Stehen in verschlossenen oder offenen Gefässen scheiden sich aus dem so behandelten, zunächst völlig klaren Seewasser gallertige Flocken von Kieselsäurehydrat aus, nach einer oder mehreren Wochen erscheinen dann noch harte durchsichtige und glänzende Krystalle in der Kieselsäuregallert und an den Wandungen. Diese Krystalle bildeten spitze Rhomboëder, zeigten blättrig rauhe Oberfläche und zugerundete Kanten und lösten sich in Essigsäure, auch in verdünnter, unter schwachem Aufbrausen. Sie enthielten Calcium und Magnesium, aber waren weder der Zusammensetzung, noch dem Verhalten, noch der Form nach identisch mit Dolomit.

Die Bildung von Dolomit aus schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk beruht auf einem Process, welcher dem bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden fast gerade entgegengesetzt ist. Ich habe nun versucht, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher diese Umkehr erfolgt, aber dieselbe nicht sicher ermittelt; sie scheint bei oder nahe über  $100^{\circ}$  zu liegen. In offenen Gefässen können Versuche in dieser Richtung nicht ohne manche Complicationen ausgeführt werden, weil die kohlen saure Magnesia sich leicht, wie bekannt, in ein basisches Salz verwandelt, besonders complicirt werden die Versuche mit Lösungen, welche Chlormetalle enthalten, da diese Lösungen beim Sieden sich unter Abscheidung von Magnesiahydrat mehr und mehr zerlegen, auch beim Sieden mit Rückfluss des condensirten Wasserdampfes. Ich habe trotzdem einige Versuchsreihen ausgeführt, weil sie zugleich für die Analyse von Wässern, besonders Mineralwässern, einige Aufschlüsse versprochen.

Eine Lösung von ungefähr 2 pCt.  $\text{SO}_4 \text{Mg}$  mit  $(\text{CO}_3 \text{H})_2 \text{Ca}$  und mit  $\text{CO}_2$  gesättigt, gab beim Sieden eine Stunde lang mit vollständigem Rückfluss des verdampfenden Wassers einen Niederschlag, der fast allein aus basischkohlensaurer Magnesia bestand. Eine Lösung von 0,4186 pCt.  $\text{SO}_4 \text{Mg}$  gleichfalls mit Calciumbicarbonat und  $\text{CO}_2$  gesättigt, gab beim einstündigen Sieden einen Niederschlag, der im Liter

Ca 0,372 Grm.

Mg 0,089 „, enthielt.

Die heiss abfiltrirte Lösung wurde wieder mit  $\text{CO}_2$  und

$(\text{CO}_3 \text{H})_2 \text{Ca}$  kalt gesättigt und wieder eine Stunde im Sieden erhalten, der Niederschlag abfiltrirt und diese Behandlung noch dreimal wiederholt.

Beim vierten Male enthielt der Niederschlag vom Liter

Ca 0,3800 Grm.

Mg 0,0296 „

Beim fünften einstündigen Sieden

Ca 0,3750 Grm.

Mg 0,0188 „

Die dann abfiltrirte Lösung enthielt neben

$\text{SO}_4 \text{Mg}$  0,3607 pCt.

$\text{SO}_4 \text{Ca}$  0,0657 „

Dieselbe 0,4186 pCt.  $\text{SO}_4 \text{Mg}$  enthaltende Lösung gab mit  $\text{CO}_2$  und  $(\text{CO}_3 \text{H})_2 \text{Ca}$  kalt gesättigt, im Glasrohr eingeschmolzen und auf  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  erhitzt, keinen Niederschlag; auf  $180^\circ$  bis  $200^\circ$  dann erhitzt, gab die Lösung reichlichen Dolomit- und Calciumsulfat-haltigen, aber nicht weiter untersuchten Niederschlag.

Es wurde ferner Nordseewasser mit  $\text{CO}_2$  und Calciumbicarbonat gesättigt und von dieser Lösung Portionen von 200 CC. abgetheilt. Die erste Portion wurde anhaltend mit Kohlensäure- und Ammoniak-freiem Luftstrom behandelt bei gewöhnlicher Temperatur, die zweite  $\frac{1}{2}$  Stunde und die dritte 6 Stunden lang mit vollständigem Rückfluss des verdampfenden Wassers im Sieden erhalten. Die sofort abfiltrirten und mit heissem Wasser gewaschenen Niederschläge hatten die Gehalte:

	I.	II.	III.
Ca	0,0196	0,04978	0,04086
Mg	0,0011	0,00432	0,02091

Der beim 6stündigen Sieden (III.) erhaltene Niederschlag näherte sich im Ca- und Mg-Gehalte dem Dolomitverhältniss: 0,04086:0,0245, doch ist dies nur zufällig, da nachweisbar der Kohlensäure-Gehalt des Niederschlags diesem Verhältniss nicht entspricht. Der Niederschlag I., welcher bei gewöhnlicher Temperatur durch sehr lange anhaltenden Luftstrom bewirkt

wurde, war offenbar noch unzureichend geblieben und würde bei noch längerer Fortdauer wohl auch noch etwas mehr Magnesium ergeben haben.

Es wurden endlich noch Wasser der Stahlquelle in Py-mont (mit dieser Bezeichnung auf den Flaschen erhielt ich dieses Wasser aus der Mineralwasserhandlung) nach voraus-gegangener Mischung des Inhalts mehrerer Flaschen in Por-tionen zu 400 CC. getheilt und in folgender Weise behandelt. Portion I. wurde mit anhaltendem durch concentrirte Schwefel-säure, dann durch Kalilauge geleiteten Luftstrom bei Stuben-temperatur behandelt. Portion II. wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde, III. 1 Stunde, IV. 3 Stunden und V. 6 Stunden im Sieden erhalten, während das verdampfende Wasser vollkommen condensirt in weitem langen Glasrohr fortdauernd in den Kolben zurückfloss. Por-tion VI. war in geringer Quantität in Glasröhren eingeschlossen auf  $200^{\circ}$  erhitzt worden. Die in der folgenden Zusammen-stellung verzeichneten Werthe sind für 1 Liter Wasser be-rechnet. Die Kieselsäure war vor der Bestimmung von Fe, Ca, Mg durch Abdampfen der salzsauren Lösung zur Trockne und Behandlung des Rückstands mit starker Salzsäure abge-schieden und entfernt. Es ergaben:

	I.	II.	III.
	gewöhnl.	$\frac{1}{2}$ stündiges	1 stündiges
	Temperatur	Sieden	Sieden
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0275	0,02775	0,0282
CO <sub>3</sub> Ca	0,4368	0,8786	0,8777
CO <sub>3</sub> Mg	0,0066	0,0214	0,0617
	IV.	V.	VI.
	3 stündiges	6 stündiges	auf $200^{\circ}$
	Sieden	Sieden	erhitzt
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0265	0,0315	nicht bestimmt
CO <sub>3</sub> Ca	0,8661	0,8384	0,5523
CO <sub>3</sub> Mg	0,0848	0,1105	0,2448

Die Calciumbestimmung geschah durch Fällung mit oxal-saurem Ammoniak wie in allen Bestimmungen in dieser Arbeit, der oxalsäure Kalk wurde mindestens einmal, wenn sich viel Magnesium zeigte, auch zweimal in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt, ehe er getrocknet und geglüht wurde.

Der Magnesiumgehalt ist auf  $\text{CO}_2$  Mg berechnet, obwohl die Kohlensäure nie bestimmt wurde; unzweifelhaft war in II. III. IV. und V. ein Theil des Magnesium als basisches Carbonat im Niederschlage.

Ich lege keinen Werth darauf, dass die Werthe mit denen, welche FRESSENIUS für das Wasser dieser Quelle gegeben hat, nicht übereinstimmen, ich habe dies Wasser gewählt als ein Mineralwasser, welches Calcium- und Magnesiumsulfat enthielt und Carbonate dieser Metalle beim Sieden im Niederschlage giebt, im Uebrigen habe ich keine Garantie, dass das Wasser wirklich der Stahlquelle entnommen ist.

Die obigen Bestimmungen ergeben nun, dass selbst beim kurzen Sieden eines Calciumbicarbonat und Magnesiumsulfat enthaltenden Wassers bei Weitem mehr Magnesium ausgefällt wird als bei gewöhnlicher Temperatur, dass mit der Dauer des Siedens die Menge des ausgeschiedenen Magnesiumcarbonats wächst, dass ferner die Quantität des ausgeschiedenen Calciumcarbonats mit der Dauer des Siedens abnimmt. Die Versuche mit reiner Magnesiumsulfatlösung und kohlensaurem Kalk zeigen, dass beim Sieden Calcium in Lösung übergeht als Sulfat, und Magnesium als Carbonat ausgeschieden wird, aber die Versuche mit dem Mineralwasser und Seewasser zeigen, dass beim längeren Sieden chlormetallhaltiger Lösungen das ausgeschiedene Magnesium durchaus nicht dem aufgelösten Calcium äquivalent ist, sondern dies Aequivalent weit übersteigt. Es ergibt sich dies einerseits als Resultat der Dissociation des Chlormagnesium, andererseits als Folge der Zersetzung der Glasoberfläche, welche Natron frei werden lässt und hierdurch Magnesia ausfällt. Die Glaszersetzung, welche übrigens nur beim längeren Sieden in Betracht zu ziehen ist, erhöht zugleich den Werth des gefundenen Calciumcarbonats.

Es ist nicht zu verkennen, dass die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der als Bicarbonate in Lösung befindlichen Calcium- und Magnesium - Quantitäten ein zuverlässiges Resultat nicht geben können, denn wenn auch die Calcium-Quantitäten in der ersten Stunde eine ganz geringe Aenderung erleiden, ist es bezüglich des Magnesium sicher nicht möglich, ein brauchbares Resultat zu gewinnen. Ein selbst sehr lange durchgeleiteter ammoniak- und kohlensäurefreier Luftstrom

würde kaum im Stande sein, bei gewöhnlicher Temperatur eine vollkommene Ausfällung zu bewirken; das zweckmässigste Verfahren wäre es wohl, bei mässig erhöhter Temperatur einen Luftstrom einzuleiten, der erst durch Schwefelsäure, dann durch Kalilauge, nachher durch Wasser geführt ist und nach dem Mineralwasser durch eine angesäuerte Silberlösung gesogen wird. Die Temperatur des Waschwassers und des Mineralwassers wäre natürlich möglichst gleich zu halten.

Wenn man nach längerem Sieden von Meerwasser mit kohlensaurem Kalk den Niederschlag mit Essigsäure behandelt, löst er sich grösstentheils leicht auf, ob der letzte geringe schwerer lösliche Theil desselben Dolomit enthält, lässt sich nicht gut entscheiden, jedenfalls besass er in meinen Versuchen nicht die Zusammensetzung des Dolomit. Schmilzt man dagegen entweder Magnesiumsulfat oder Chlormagnesium oder Magnesiumbicarbonat in Wasser gelöst nach Sättigung der Lösung mit Kohlensäure und Zusatz von kohlensaurem Kalk in Glasröhren ein, so lässt sich nach längerem Erhitzen und Behandlung des Niederschlags mit Essigsäure ein schwerlöslicher Rückstand gewinnen, der in diesem Verhalten, der Krystallform und dem Calciumgehalt mit Dolomit übereinstimmt. Als eine Lösung von Magnesiumbicarbonat mit kohlensaurem Kalk in Glasröhren 90 Stunden bei  $100^{\circ}$  erhalten war, wurde nach Behandlung mit Essigsäure ein darin löslicher Rückstand erhalten, der neben 940 Gew.-Theilen Magnesiumcarbonat 282 Gew.-Theile Dolomit enthielt. Bei  $120^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  wurde schon in 30 bis 40 Stunden 627,6 Dolomit neben 1081,5 Magnesit erhalten; bei  $160^{\circ}$  in derselben Zeit 338 Dolomit neben 612 Magnesit. Schwefelsaure Magnesia in Wasser gelöst gab mit kohlensaurem Kalk bei  $120^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  in 30 Stunden nur 155 Dolomit neben 1271 kohlensaurer Magnesia. Schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium in Wasser gelöst gab mit Calciumcarbonat bei  $120^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  in 30 bis 40 Stunden 243 Dolomit neben 782 Magnesit.

Da der Dolomit in Essigsäure nicht unlöslich ist, sind die eigentlich dargestellten Quantitäten desselben in diesen Versuchen grösser gewesen als diese Zahlen es angeben. Die Ausscheidung der kohlensauren Magnesia scheint in allen Fällen zunächst schnell, die Dolomitbildung darauf nur langsam zu erfolgen.

Mehrere Versuche, die ich mit den angegebenen Agentien bei Temperaturen unter  $100^{\circ}$  angestellt habe, ergaben kein von der gewöhnlichen Temperatur verschiedenes Resultat; weder Dolomit noch Magnesit wurde gebildet.

## II. Aus welchen Materialien bildet sich Dolomit in der Natur?

Nach den geschilderten Versuchen wird anzunehmen sein, dass trotz einiger scheinbar entgegenstehender Beobachtungen, auf welche unten noch näher eingegangen werden soll, und trotz der grossen Abneigung, welche im Ganzen die Geologen jetzt gegen die Annahme der Entstehung des Dolomit bei höherer Temperatur zeigen, dennoch alle Dolomitbildungen bei den angegebenen erhöhten Temperaturen allein erfolgt sein können. Es ist nun weiterhin die Frage zu beantworten, aus welchem Material die ungeheuren Dolomitmassen sich gebildet haben können, welche wir in den Alpen, in Franken, Schlesien und weit verbreitet in den verschiedensten Regionen antreffen und für deren Bildung nach v. BUCH's, KARSTEN's\*) und Anderer Ansicht der Augitporphyr, nach NAUCK und PFAFF's\*\*) Interpretation (für den Dolomit des fränkischen Jura speciell) an Magnesiumcarbonat reiche Flusswässer oder Seen, nach G. BISCHOF ungeheure Kalksteinsedimente unter Wegführung des überschüssigen Calciumcarbonats das Magnesiumcarbonat geliefert haben.

Die Trennung, welche man seit BUCH's Charakterisirung des Gesteins zwischen Augitporphyr und Basalt aufrecht gehalten hat, musste ihre Bedeutung verlieren, seitdem TSCHERMAK\*\*\*) nachwies, dass der Augitporphyr der Seisser Alp und des Fassathals zersetzten Olivin enthalte, und es würde somit im Allgemeinen die höchst wichtige Frage zu beantworten sein, ob in höherer Temperatur eine Zersetzung von Basalt

---

\*) Abhandl. der Akad. der Wissensch. zu Berlin 1827 pag. 1.

\*\*) Pogg. Ann. Bd. 82 pag. 487. 1851.

\*\*\*) Wien. Akad. Sitzungsber. Bd. 52 (1. Abth.) 265. 1865 und G. TSCHERMAK, die Porphyrgesteine Oesterreichs aus der mittleren geologischen Epoche. Wien 1869. pag. 149.



und seinen magnesiumhaltigen Bestandtheilen Olivin, Augit und amorphe Glasmasse durch Wasser, Kohlensäure und kohlensauren Kalk stattfindet. Für eine relativ leichte Zersetzlichkeit des Olivin spricht manche Erscheinung, die an Basalten und älteren vulcanischen Producten häufig zur Beobachtung kommt, dagegen scheinen die übrigen Magnesiumsilicate grosse Beständigkeit zu haben und wasserhaltige Magnesiumsilicate als letzte Reste übrig zu bleiben, wenn alle übrigen Bestandtheile zersetzt und entfernt sind. Der Annahme einer Einwirkung von Calciumcarbonat ist die Beobachtung der Neubildung von Augit in Berührung mit Kalkspath im Fassa-thale, sowie die häufig daselbst zu findende unmittelbare Berührung von körnigem Kalk mit Augitporphyr jedenfalls nicht günstig. Aus dem letzteren Grunde habe ich vorläufig von einer derartigen Möglichkeit der Einwirkung ganz abgesehen und nur zu entscheiden gesucht, ob bei einer Temperatur von  $180^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  Wasser und Kohlensäure eine bemerkbare Einwirkung auf die wichtigsten Bestandtheile des Basalt ausüben.

Die für diese Versuche erforderliche Kohlensäure wurde durch Einwirkung verdünnter Phosphorsäure auf Harnstoff im zugeschmolzenen Glasrohr ausgeführt. In die Röhren von gutem schwerschmelzbaren Kaliglas wurde zunächst eine abgewogene Quantität von Harnstoff 0,5 bis 1 Grm. eingebracht, dann durch ein Trichterrohr eine Portion mässig verdünnter Phosphorsäure hinzufliessen lassen, die nicht allein hinreichte, das bei der Zersetzung des Harnstoffs gebildete Ammoniak zu binden, sondern noch einen kleinen Ueberschuss gab. Eine kleine Portion Wasser wurde noch hinzugebracht. Die Mischung im Glasrohr betrug dann 3 bis 5 CC. In diese vorbereitete Röhre wurde dann eine der oben beschriebenen gestielten Platinröhren, in welcher eine gewogene Quantität des zu untersuchenden Silicats sich befand, und welche im Uebrigen bis nahe zum Rande mit Wasser gefüllt war (zur Entfernung der Luftblasen war oft die Anwendung der Luftpumpe nöthig), mittelst eines hakenförmig am Ende gekrümmten Drahts hinabgelassen, dann das Glasrohr im Uebrigen mit  $\text{CO}_2$  gefüllt und in bekannter Weise zugeschmolzen. Figur 1 erläutert die ganze Anordnung. Die in der beschriebenen Weise beschickten Röhren wurden aufrecht stehend in dem oben beschriebenen Oelbade auf  $180^{\circ}$  bis  $210^{\circ}$  erhitzt. Die Zersetzung des Harn-

stoffs beginnt bei den so vorgerichteten Röhren gegen  $120^{\circ}$  und ist bei ungefähr  $150^{\circ}$  vollendet, wenigstens zeigt sich beim höheren Erhitzen keine Gasentwicklung mehr.

Um einigermaassen den Druck kennen zu lernen, welcher in dem Glasrohre nach bestimmter Ladung mit Harnstoff und Phosphorsäure bei bestimmten Temperaturen herrscht, habe ich in ein Glasrohr etwas Quecksilber, welches nach der Reinigung mittelst Salpetersäure destillirt war, eingebracht, ein engeres oben zugeschmolzenes, unten umgebogenes offenes und theilweise mit Quecksilber gefülltes, in Millimeter graduirtes Glasrohr eingesetzt, so dass seine Oeffnung noch reichlich von Quecksilber bedeckt war. Dann wurde auf das Quecksilber im äussern Rohr 0,4291 Grm. Harnstoff und 3 CC. ziemlich concentrirte Phosphorsäurelösung gegossen, mit gasförmiger  $\text{CO}_2$  der übrige Raum gefüllt und zugeschmolzen, nachden für den beobachteten Barometerstand und Temperatur der Quecksilberstand im inneren Glasrohr abgelesen war. Das so vorbereitete Rohr wurde darauf aufrecht in einem Paraffinbade mit einem starken Platindraht befestigt und dies durch ein Sandbad erhitzt. Als Gefäss für das Paraffin diente ein aufrecht im Sandbade stehendes weites, unten geschlossenes Glasrohr. Es gelang bei dieser Anordnung nicht, die Temperatur über  $173^{\circ}$  zu erhöhen. Der aus den Ablesungen berechnete summarische Gasdruck betrug bei  $173^{\circ}$  nur 10,8 Atmosphären, während die Tension des Wasserdampfes allein sich zu 8,7 Atm. für diese Temperatur berechnet und bei Vernachlässigung der Absorption der  $\text{CO}_2$  und der wässerigen Salzlösung die Spannung der  $\text{CO}_2$  zu 10,9 Atm. für die Temperatur sich aus der Rechnung ergibt. Die beobachtete bedeutend geringere Dampf- und Gasspannung im Rohre wird ohne Zweifel bedingt 1. durch Absorption von  $\text{CO}_2$  in der ungefähr 3,3 CC. betragenden Flüssigkeit, 2. durch Verminderung der Wasserdampfspannung, hervorgerufen durch Attraction des phosphorsauren Ammoniak zum Wasser. Nach dem Erkalten des Rohrs betrug die summarische Dampf- und Gasspannung 6,53 Atm. bei  $18^{\circ}$ ; die berechnete  $\text{CO}_2$ -Spannung ohne Berücksichtigung der Absorption in der Flüssigkeit 7,79 Atm. Diese letztere Differenz von ungefähr 1 Atm. ist aus der Absorption der  $\text{CO}_2$  in der Flüssigkeit recht wohl erklärlich.

Die Anwendung von Harnstoff und Phosphorsäure zur Entwicklung von Kohlensäure im zugeschmolzenen Glasrohr bietet die Vortheile: 1. ohne Hinderniss das Rohr beschicken und zuschmelzen und 2. aus der Menge des Harnstoff genau die Quantität der  $\text{CO}_2$ , welche entwickelt wird, berechnen zu können; 1 Grm. Harnstoff liefert 372 CC.  $\text{CO}_2$  von  $0^\circ$  und 760 Mm. Barometerdruck. Glasröhren von mittlerem Caliber und ungefähr 30 Cm. Länge vertragen meist die Füllung mit 1 Grm. Harnstoff zur Erhitzung auf  $210^\circ$ , doch verlangen sie sehr vorsichtige Behandlung und hier und da explodiren sie mit grosser Heftigkeit. Ich habe für die meisten Versuche eine Füllung mit 0,5 Grm. Harnstoff vorgezogen.

Beim längeren Erhitzen werden auch die besten Glasröhren durch  $\text{CO}_2$  und Wasser stark angegriffen, es zeigt sich besonders die beim Zuschmelzen erweicht gewesene Partie afficirt. Nach 100stündigem Erhitzen ist das Glasrohr, wenn die Oberfläche trocken ist, weiss und undurchsichtig, mit dem Mikroskop erkennt man an der inneren Oberfläche Krystallhaufen von kohlensaurem Kalk, die aus Kalkspath zu bestehen scheinen und sich in Säuren unter Aufbrausen sofort lösen. Nach der Entfernung des Calciumcarbonats zeigt die innere Glasoberfläche oft recht schöne und regelmässige Anätzungsflächen.

Die Platinröhren sind, wie dies oben angegeben ist, unten mit einem 4 Cm. langen Stiel versehen, auf dem sie stehen. Dieser Stiel hält das Rohr über der Harnstoff-Phosphorsäuremischung und verhindert, dass bei der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung Schaum aus der Flüssigkeit am Rohre hinaufgetrieben wird und in das Platinrohr gelangt. Wurde die Phosphorsäurelösung nicht genügend mit Wasser verdünnt, so destillirte besonders beim öfteren Unterbrechen der Erhitzung oder nur Erniedrigung derselben allmähig viel Wasser aus dem Platinrohr in das äussere Gefäss über und es kam selbst öfter vor, dass dann die Mineralproben am Ende des Versuchs fast trocken gefunden wurden. An Stelle der Platinröhren waren zuerst gleichgestaltete gestielte Röhren aus vorzüglichem Kaliglas benutzt, aber mit denselben durchaus unrichtige Resultate erhalten worden, da die Zersetzungsproducte des Glases viel reichlicher sind, als die der meisten Mineralien bei der gleichen Behandlung.

Eine möglichst genaue Bestimmung des Kohlensäuregehalts in den Mineralproben vor und nach dem Erhitzen war für diese Versuche besonders wichtig. Ich bediente mich hierfür der in Figur 3 dargestellten Combination von Apparaten, welche zugleich den Vorthail bietet, die Anwendung sehr starker Salzsäure zu gestatten. Diese Apparate lassen sich ausserdem sehr gut zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts in Alkalilaugen verwenden, indem man zur überschüssigen Säure ein gemessenes Volumen der Lauge hinzufliessen lässt.

Für die Bestimmung des Kohlensäuregehalts in Salzen oder Mineralproben bringt man die gewogene Quantität derselben in den Kolben A, verschliesst den Kolben mit dem doppelt durchbohrten Kautschukkork, in dessen einer Bohrung die Röhre a, in dessen anderer die Röhre der graduirten Glashahnbürette B eingefügt ist. Man fügt an das seitliche Ansatzrohr des Kolben A den mit etwas Wasser gefüllten Kugelapparat E, hieran das Chlorcalciumrohr F, welches im Uebrigen mit Chlorcalcium, von m bis f dagegen mit Bimsteinstücken, die mit Kupfervitriol getränkt, dann scharf getrocknet sind, gefüllt ist. An F wird der mit Kalilauge gefüllte LIEBIG'sche Kali-Apparat G und hieran das mit Stücken Aetzkali gefüllte U-Rohr H angefügt. G und H sind vor dem Versuche gewogen. Die Flaschen K und M enthalten Chlorcalcium, die U-Röhren J und L Natronkalkstücke. Die Kugelhöhre E ist eingeschoben, um den grösseren Theil salzsaurer Dämpfe aufzunehmen.

Hat man die zu untersuchende Substanz in A eingebracht, so wird der Glashahn d geschlossen, die Hahnbürette B theilweise mit Salzsäure gefüllt, dann durch Oeffnen des Glashahns an B langsam die nöthige Quantität Salzsäure in den Kolben A eingebracht, und um so langsamer, je heftiger die Gasentwicklung eintritt. Dann füllt man B mit ausgekochtem Wasser und lässt dies langsam gleichfalls in den Kolben bis auf einen kleinen Rest einfliessen. Nun wird langsam A erwärmt und die Erwärmung allmählig bis zum Sieden des Inhalts gesteigert, dann wird sofort der Hahn d geöffnet, sowie die Flamme entfernt ist; es füllt sich A mit kohlenensäurefreier Luft, man verbindet das Röhrechen n mit einem Aspirator und saugt einen langsamen Luftstrom in der Richtung von o nach n durch das System der Apparate hindurch. Ist das

10 bis 15fache Volumen des Kolben A an Luft hindurchgesaugt, so nimmt man G und H ab und wägt sie; man kann dann sofort eine neue Bestimmung beginnen, wenn A gereinigt und durch Saugen mit kohlenstofffreier Luft gefüllt ist. Die bei dieser Apparatanordnung benutzten Hähne gestatten eine viel ruhigere Luftströmung als das Quecksilberventil in dem von MULDER beschriebenen Verfahren. Säure- und Wasserzusatz lassen sich genau reguliren. Das Chlorcalcium in K und der Natronkalk in J sollen dazu dienen, bei etwa eintretender Rückströmung Wasserdampf und Kohlen- säure der Atmosphäre abzuhalten.

---

Es wurden in den beschriebenen Platinröhren in Kohlen- säure und Wasserdampf folgende krystallisirte Mineralien auf 180° bis 200° erhitzt:

1. Olivin von der Eifel, 70 Stunden.
2. Sehr frischer Augit vom Vesuv, 72 Stunden.
3. Frischschlacke, sehr vollkommen krystallisirt und frei von glasigen Schlackentheilchen, 66 Stunden.
4. Bronzit von Markkirch, Vogesen, 93 Stunden.
5. Enstatit ebendaher, 93 Stunden.
6. Magnesiaglimmer von Brevig und
7. „ „ von Arendal, beide 100 Stunden.
8. Oligoklas von Schweden und
9. Anorthit aus Kugeldiorit von Corsica, beide 60 Stunden.

Alle diese Mineralien wurden zu diesen Versuchen in kleine eckige Körner zerschlagen oder (Glimmer) in sehr feine Blättchen zerspalten und waren vorher bei 120° getrocknet gewogen. Nach dem Aufblasen und Oeffnen der Röhren wurde der Inhalt der Platinröhren in Uhrgläser ausgeschüttet, getrocknet und gewogen.

Von allen den genannten krystallisirten natürlichen Mineralien war kein einziges beim Erhitzen in Wasser und CO<sub>2</sub> im äussern Ansehen, Glanz, Durchsichtigkeit u. s. w. verändert und fast bei Allen lag die Gewichtszunahme oder -Abnahme innerhalb der Fehlergrenzen, betrug meist nur Theile eines Milligramm. Nur die beiden Magnesiaglimmerarten, be-

sonders der biegsamere und in feinere Blätter spaltbare von Arendal, hatten, obwohl im Ansehen unverändert, bestimmt an Gewicht zugenommen und zwar, wie es schien, allein durch Aufnahme von Wasser und Lösung von etwas kohlen saurem Alkali. Die wässerige Flüssigkeit, in der er sich befand, völlig klar aussehend, gab beim Abdampfen auf dem Uhrglas Kieselsäure und kohlen saures Alkali, aber es fanden sich weder Calcium noch Magnesium als Carbonate. Die Frischschlacke hatte ihren Glanz an den Bruchflächen verloren, an mehreren Stellen waren im weisslichen matten Ueberzuge der Stücke bei starker Vergrösserung sehr kleine weisse Rhomboëder, offenbar von kohlen saurem Eisenoxydul, erkennbar.

Die Proben waren zu dem Zwecke in kleinen Stücken angewendet, nicht als feines Pulver, um die Oberfläche der Stücke untersuchen zu können.

Von amorphen Schlacken und Gläsern wurden in der beschriebenen Weise bei  $180^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  behandelt:

1. Tachylyt von Bobenhausen, Vogelsberg, 72 Stunden.
2. Sideromelan von Island, 62 Stunden.
3. Hyalomelan von Ostheim, Wetterau, 55 Stunden.
4. Leicht schmelzbares Natronglas, wie es für gewöhnliche Glasbläserarbeit benutzt wird. Dasselbe war in feine Röhrchen ausgezogen, von denen ein Theil 50 bis 60 Stunden mit Wasser und Kohlensäure in der Platinröhre erhitzt wurde, während der andere Theil zur Analyse diente.

Dies Glas enthielt:

$\text{Na}_2\text{O}$	16,000
$\text{CaO}$	12,516
$\text{Al}_2\text{O}_3$ u. $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,182
$\text{MgO}$	Spur
$\text{SiO}_2$	69,606
	99,304

Die sämtlichen Schlacken und Gläser wurden bei dieser Behandlung in Wasser und  $\text{CO}_2$  angegriffen; die vorher glänzenden Bruchflächen erschienen nach der Erhitzung matt, trübe, meist weisslich, das mit ihnen erhitzte Wasser enthielt stets etwas Kieselsäure, im Uebrigen nur Spuren von gelösten Stoffen, die zur Untersuchung nicht genügten. Das künstliche

Natronglas dagegen war ausserordentlich stark zersetzt. Die in das Platinrohr gebrachten Glasröhrchen wogen 2,6166 Grm. Nach 50 bis 60 Stunden Erhitzen bei  $200^{\circ}$  betrug das Gewicht der Röhrchen + dem Verdampfungsrückstand der wässrigen Lösung 2,7226 Grm. Im Wasser gelöst wurden gefunden 0,0870 Grm.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aus dem Rückstande löste verdünnte Salzsäure unter starkem Aufbrausen 0,0215 Grm. Calcium und eine Spur Magnesium. Für 100 Gewichtstheile des Glases waren also gelöst

Na 1,433 Gew.-Th.

Ca 0,822 „

nahezu im nämlichen Verhältnisse, in welchem sie im Glase sich finden. Es scheint sich bei dieser Lösung ein wasserhaltiges Silicat zu bilden, denn die Gewichtszunahme war grösser als die berechnete Menge der aufgenommenen Kohlensäure.

Es schien nun endlich von Interesse, solche Gesteine zu untersuchen, welche zur Dolomitbildung eine besonders nahe Beziehung haben konnten. Ich wählte hierfür Proben von Augitporphyr aus dem Puffler Thale, beim Aufgang von Puff nach der Seisser Alp von mir gesammelt, ein Gestein, welches viel Glasmasse zu enthalten schien und nur sehr wenig von Carbonaten durchsetzt war, während andere Proben von Augitporphyr vom Pufflatsch, vom Aufgang von Seiss nach der Cipitalp, von Forno bei Predazzo und anderen Orten aus der Umgebung von Predazzo reicher an Carbonaten sich erwiesen. Als Stücke dieses Augitporphyr mit  $\text{CO}_2$  und Wasser bei  $180^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  60 bis 70 Stunden erhitzt waren, fanden sich auf den Stücken unverkennbare kleine Aggregate von Dolomitkrystallen. Die Stücke zeigten jedoch nach dieser Behandlung keine Gewichtszunahme und es ist daher anzunehmen, dass das Carbonat in ihnen fein zertheilt, bereits vorhanden war und bei dieser Behandlung nur umkrystallisirt wurde. Besser geeignet für diese Untersuchung schien ein Gestein zu sein, welches ROSENBUSCH\*) vor Kurzem genauer charakterisirt und nach dem Ort seines Vorkommens Limburgit genannt hat, und dessen Beziehungen zur Dolomit- oder Bitterspathbildung

\*) ROSENBUSCH, N. Jahrb. für Miner. 1872. pag. 35.

auf der Hand zu liegen scheinen. Der Limburgit von Sassenbach am Kaiserstuhl ist ein blasigschlackiges Gestein, welches in seinen Blasenräumen die schönsten traubigen Aggregate von Bitterspathkrystallen enthält. Das Gestein wird in den untersten und innersten Regionen des grossen in ihm betriebenen Steinbruchs recht dicht, blasenfreier und arm an Carbonat. Es enthält zwischen Augit und Olivinkrystallen nicht wenig amorphe braune Glasmasse, die von Säuren leicht zersetzt wird. Gut ausgesuchte Stücke davon in Glasröhren mit Wasser und  $\text{CO}_2$  eingeschlossen und erhitzt gaben recht schöne Aggregate von Dolomitkrystallen schon nach 30stündiger Behandlung. Auch die ersten Proben in Platinröhrchen schienen die Bildung von Dolomit aus der Glasmasse unter Gewichts- und  $\text{CO}_2$ -Zunahme zu erweisen. Ich habe mich aber durch viele wiederholte Versuche überzeugt, dass eine nachweisbare Bildung von Dolomit durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  und Wasser bei  $200^\circ$  auf das Gestein nicht stattfindet. Von gut ausgewählten Stücken des Minerals gaben Proben, die nicht erhitzt waren, 0,158 bis 0,258 pCt.  $\text{CO}_2$ , Proben derselben Masse nach 90stündigem Erhitzen auf  $200^\circ$  in Wasser und  $\text{CO}_2$  im Platinrohr gaben 0,183 bis 0,193 pCt.  $\text{CO}_2$ . Dies Mineral zeigte eine auffallende Veränderlichkeit seines Wassergehalts beim Erwärmen. Nach langem Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verloren die Proben bei  $100^\circ$  nicht erheblich an Gewicht und weiter über  $100^\circ$  erhitzt trat noch weiterhin Verlust ein, sodass ein vergleichbares constantes Gewicht nur beim langen Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure erreicht wurde. Die auf  $200^\circ$  im Wasser und  $\text{CO}_2$  erhitzten Stücke, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ergaben stets eine Gewichtsverminderung gegen ihr früheres Gewicht; offenbar tritt Wasser aus der Verbindung während der angegebenen Behandlung bei  $200^\circ$  aus.

Es liegt nicht im Plane dieser Mittheilung, näher auf die Veränderungen, welche die Silicate durch  $\text{CO}_2$  und Wasser bei  $200^\circ$  erleiden, einzugehen; in einer späteren Zusammenstellung werde ich hierauf zurückkommen, hier möchte ich nur als Resultat dieser Untersuchungen hervorheben, dass die magnesiumhaltigen Silicate: Olivin, Augit, Bronzit, Enstatit, Magnesiaglimmer entweder gar nicht bemerkbar beim Erhitzen mit Wasser und  $\text{CO}_2$  auf  $200^\circ$  afficirt werden, oder, wie es der



Magnesiaglimmer gezeigt hat, in solcher Weise, dass jedenfalls kein Magnesiumcarbonat entsteht, dass also bei Temperaturen, bei denen nachweisbar bereits sehr schöne Dolomitbildung erfolgen könnte, aus diesen krystallisirten Magnesiumsilicaten der Magnesiumgehalt eines in Berührung mit den jene Silicate enthaltenden Gesteinen gefundenen Dolomits oder Bitterspaths nicht wohl entnommen sein kann.

Es steht dies Resultat im Einklange zu den Beobachtungen von LEMBERG\*), welcher fand, dass Magnesiumsalze Zersetzungen von Silicaten bei erhöhten Temperaturen in Wasser ausführen in der Weise, dass magnesiumreiche Silicate entstehen; doch scheinen mir die Versuche von LEMBERG manche Einwände nicht auszuschliessen, insbesondere musste die Zersetzung des Glases die Resultate bei 180° beeinflussen, bei Erhitzung von Chlormagnesiumlösung auf dem Wasserbade musste basische Verbindung abgeschieden werden u. s. w., andererseits bin ich weit entfernt, die Richtigkeit seiner Angaben über Gehlenit, Wollastonit u. s. w. in Zweifel zu ziehen.

Oben ist bereits bemerkt worden, dass es überflüssig schien, kohlsauren Kalk bei 200° auf Magnesiumsilicate einwirken zu lassen; nicht allein die Erscheinungen im Fassathale, obwohl diese sehr mannigfaltig in dieser Hinsicht sind, sondern auch das Zusammenvorkommen von Magnesiumsilicaten mit Kalkspath an vielen anderen Orten, an denen die stattgehabte Einwirkung höherer Temperatur angenommen werden muss, beweisen hinreichend, dass eine Zersetzung von Magnesiumsilicaten durch Calciumcarbonat bei höherer Temperatur nicht wohl stattfinden kann. Das nicht seltene Zusammenvorkommen von Serpentin, Magnesiaglimmer, Pyrosklerit mit Kalkspath ist bekannt; vor Kurzem hat DANA\*\*) Pseudomorphosen von Serpentin an Stelle von Dolomit u. s. w. von Tilly-Forster bei New-York beschrieben.

Wenn nun auch Beobachtung und Experiment entschieden dagegen sprechen, dass durch Einwirkung von Wasser, Kohlensäure und Basalt (inclusive den Augitporphyr) auf Kalksteinlager eine Umwandlung in der Weise stattgefunden habe, dass aus dem Basalt Magnesiumcarbonat gebildet und dies den

\*) J. LEMBERG, Ueber die Contactbildungen bei Predazzo, Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XXIV. pag. 247. 1872.

\*\*) Compt. rend. T. 80. pag. 231. 1875.

Kalkstein in Dolomit umgewandelt habe, sind deswegen immerhin die Beziehungen der Basaltausbrüche zur Dolomitbildung nicht ganz in Abrede zu stellen. Die von v. BUCH in Südtirol aufgefundenen Beziehungen bestehen in Wirklichkeit, ebenso wie man es im Nassauischen, im Kaiserstuhl, an vielen anderen Orten im kleinen Maassstabe beobachten kann, und nicht ohne Grund sagt KARSTEN\*) von dem oberschlesischen Dolomit: „— Zufällig aber ist es gewiss nicht, dass die Bildung des Dolomit gegen Südosten da beginnt, wo der schwarze Porphyry bei Krzeszczowice zum Vorschein kommt, zufällig ist es nicht, dass das Hauptstreichen des Dolomits mit dem der Höhenzüge und der Thäler übereinkommt; zufällig wohl nicht, dass da, wo gegen Nordwesten kein Dolomit weiter angetroffen wird, der Basalt vom Annaberger sich in einem wahrscheinlich ununterbrochenen Zuge gegen Nordwesten fortstreckt.“ —

Die vulcanischen Ausbrüche haben aber nicht das Magnesium, sondern die Temperatur zur Dolomitbildung gegeben, das zur Dolomitisirung grosser Kalksteinmassen erforderliche Magnesium kann nur allein das Meer geliefert haben. Die enormen Tuffmassen, welche das hügelige Plateau der Seisser Alp bilden, zeigen, dass eine gewaltige Zerstörung von Augitporphyry bei und nach seinem Ausbruch, der nur submarin gewesen sein kann, stattgefunden hat, aber der Magnesiumgehalt aller zu Tage getretener Basaltmassen würde nicht hinreichen, um auch nur einen kleinen Theil des Dolomits zu liefern, der sich in den die Seisser Alp begrenzenden Dolomitfelsen des Schlern, Langkofl u. s. w. abgelagert findet, dass aber ein wilder Kampf des Wassers mit der glühenden Lava stattgefunden hat, das bezeugen die massenhaften Tuffablagerungen, die wir noch dort finden und die unzweifelhaft durch Wegschwemmung bereits sehr verkleinert sind.

Nach den oben beschriebenen Versuchen steht fest, dass wenn am Meeresboden, an Stellen wo Kreide oder Kalkstein irgend einer Art lagert, vulcanische Eruptionen irgend einer Lava geschehen, eine Bildung von Dolomit die nothwendige Folge sein muss, weil die Lava die Temperatur, der Kalkstein

---

\*) a. a. O. pag. 59.

das Calcium und die Kohlensäure und das Meerwasser das Magnesium liefern, dagegen wird es von den localen Verhältnissen abhängen, ob Dolomit an Ort und Stelle bleibt oder durch Strömungen weggeführt wird und an anderen Orten Niederschläge bildet, oder endlich aus dem gelösten schwefelsauren Kalk und weggeschwemmten Dolomit eine Rückbildung von Calciumcarbonat und Magnesiumsulfat stattfindet.

Dass die Bildung von Dolomit an den Orten, wo er in Begleitung von Anhydrit und Steinsalz erscheint, wie in den und um die Steinsalzlager, gleichfalls durch Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Meerwasser geschehen sei, kann umsoweniger bezweifelt werden, als hier das Steinsalz nicht wohl eine andere Quelle als das Meerwasser gehabt haben kann. Gänzlich räthselhaft bleibt hier noch die Wärmequelle, die eine Erhöhung weiter Strecken über  $100^{\circ}$  herbeigeführt hat, denn von vulcanischen Eruptionen ist in der Nähe von Steinsalzlagern meist nichts zu finden; das Auftreten von Anhydrit in Begleitung des Steinsalz macht aber ebenso wie das des Dolomit die Annahme stattgehabter Temperaturerhebung über  $100^{\circ}$  nöthig.

Meine frühere Angabe\*), dass die Bildung von Anhydrit in gesättigter Steinsalzlösung bei  $125^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$  erfolge, ist später von G. ROSE\*\*) und BANNOW insoweit verändert, als ROSE angiebt, schon beim Eindampfen mit Gyps gesättigter Steinsalzlösung in der Platinschale trete Anhydritbildung ein. Die Anwendung der Platinschale schien mir, auch abgesehen von dem explosionsartigen Sieden der Salzschlamm enthaltenden Flüssigkeit, bedenklich, da sie, wie es auch das unregelmässige Sieden beweist, die locale stärkere Erhitzung des am Boden des Gefässes befindlichen Niederschlags am meisten gestattet. Im zugeschmolzenen Glasrohr ist es mir aber nicht gelungen, in einer wenig über  $100^{\circ}$  liegenden Temperatur Bildung von Anhydrit zu constatiren. Durchsichtige Gypstafeln werden in gesättigter Chlornatriumlösung schon bei  $100^{\circ}$  undurchsichtig und von einem Netzwerk von Krystallen durchzogen, diese Krystalle sind aber nicht Anhydrit, sondern die ihm sehr ähnlich krystallisirende Verbindung  $(\text{Ca So}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,

\*) Pogg. Ann. Bd. 127. pag. 161. 1866.

\*\*) Monatsber. der Akad. d. Wiss. zu Berlin 17. Juli 1871. pag. 363.

die sich beim Erhitzen von Gyps in Wasser noch bei  $140^{\circ}$  bildet und welche mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell unter Gypsbildung erhärtet, während der krystallisirte Anhydrit nur sehr langsam Wasser aufnimmt. Mag nun vielleicht auch die von mir angegebene unterste Temperaturgrenze der Anhydritbildung in Chlornatriumlösung noch einige Grade zu hoch sein, um viele Grade zu hoch ist sie sicherlich nicht. Erfordert aber der Anhydrit  $125^{\circ}$  zu seiner Bildung, so ist auch die gleichzeitige Dolomitbildung erklärlich, ja es würde räthselhaft erscheinen, wenn kein Dolomit sich fände. \*)

Es giebt nun bekanntlich auch ausgedehnte Dolomitlager ohne Steinsalz und ohne gleich ausgebreitete Gyps- oder Anhydritablagerungen. Besonders bekannt sind von ihnen in Deutschland die seit L. v. BUCH's Beschreibung viel studirten Dolomite des fränkischen Jura und die enormen, schön geschichteten Dolomitmassen der nördlichen Kalkalpen Tyrols und Vorarlbergs, welche in gewaltiger Mächtigkeit meist bis zu den höchsten Spitzen dieser Alpen aufsteigen und durch ihre, oft vielfach gewundenen, deutlichen Schichtungen, sowie durch Farbe und Gehalt an organischen Stoffen und schwarzem Schwefeleisen sich so bestimmt von den Dolomitmassen der Botzener Gegend unterscheiden. Analysen dieses Vorarlberger Dolomit sind von LANDOLT ausgeführt und die erhaltenen Werthe von ESCHER v. D. LINTH \*\*) veröffentlicht. Aus ihnen ergibt sich, dass in diesem Gestein nicht wenig Magnesit vorkommt, denn LANDOLT fand z. B. in einer Probe (No. 7) neben  $\text{CO}_3 \text{Ca}$  49,89 noch  $\text{CO}_3 \text{Mg}$  49,37 pCt. und in dieser Probe waren noch Kalkspathäderchen nachweisbar. Ich habe

---

\*) Es sind in den letzten Jahrzehnten mancherlei Erklärung über die Bildung von Steinsalzstöcken und -Lagern versucht worden, in denen vom Austrocknen von Salzseen wie in der Gegend des Caspischen Meeres gewöhnlich die Rede ist. Alle diese Erklärungen müssen ungenügend bleiben, wenn durch sie nicht zugleich erläutert wird, wie das Hangende des Steinsalzlagers sich bilden konnte, denn wenn dies sich aus Wasser niederschlug, so ist nicht wohl einzusehen, warum das Wasser nicht das Salz löste. Die Temperatur von  $120^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$  verlangt auch der Kieserit zu seiner Bildung; er ist bei dieser Temperatur leicht in gesättigter Chlornatriumlösung künstlich aus Bittersalz darzustellen.

\*\*) a. a. O. pag. 19.

diesen Dolomit, der sehr zähe ist, splitterig bricht und meist an der Luft hellbraungraue Farbe annimmt, von dem fast leeren Gletscherbett, der sogen. „todten Alp“, in dem man vom Lüner See aus aufsteigend zur Spitze der Scesaplana gelangt, untersucht und darin gefunden:

	gefunden	berechnet
CO <sub>3</sub> Ca . . . . .	55,24	54,82
CO <sub>3</sub> Mg . . . . .	44,44	44,10
In ClH nicht lösl. Stoffe	1,08	1,08
	<hr/>	<hr/>
	100,76	100,00

Das normale Dolomitverhältniss verlangt für 54,82 CO<sub>3</sub> Ca — 46,05 CO<sub>3</sub> Mg. Das Gestein enthielt also noch zu wenig Magnesiumcarbonat für einen normalen Dolomit, dennoch liess sich nach Behandlung mit Essigsäure auch in ihm Magnesit nachweisen. Der in Salzsäure nicht lösliche Theil besteht aus schwarzem, fein vertheiltem Schwefeleisen, ebenso fein und gleichmässig beigemengter kohligter organischer Substanz, einer geringen Quantität in Alkalilauge löslicher brauner Humussubstanz, die durch Salzsäure gefällt wurde, und einem in Aether löslichen paraffinartigen organischen Körper, dessen ätherische Lösung völlig klar und farblos erschien, während bekanntlich der Aetherextract der Steinkohlen eine sehr auffallende grüne Fluorescenz zeigt, die auch der Aetherextract des Lampenrusses sehr schön erkennen lässt. Die kohlige und humusartige Substanz mit Aether gereinigt, wird beim Erhitzen mit Wasser auf 200° nicht bemerkbar verändert, giebt weder Brenzcatechin, noch Ameisensäure, noch Kohlensäure. Es steht somit von Seiten der organischen Substanz nichts der Annahme entgegen, dass dieser Dolomit selbst bei 200° erhitzt gewesen ist, ohne dass eine so hohe Erhitzung zur Erklärung der Bildung des Dolomits nothwendig angenommen werden muss.

Die Eigenschaften der organischen Substanzen, welche in den verschiedenen Gesteinsschichten eingebettet sind, haben bis jetzt noch weniger Beachtung gefunden, als sie schon hinsichtlich Feststellung der Grenzen der Temperatur, welche jemals auf ein Gestein eingewirkt haben kann, verdienen. Reste thierischer Gewebe werden verhältnissmässig schnell

zerstört im Laufe der Zeiten, deunoch wird selbst die leimgebende Substanz offenbar durchaus unverändert erhalten, wenn sie mit Kalksalzen völlig imprägnirt der Einwirkung von fließendem Wasser, Sauerstoff und niederen Organismen entzogen ist. Es ist längst bekannt und ich habe mich selbst davon überzeugt, dass man aus vielen fossilen Zähnen noch Leim mit allen seinen Eigenschaften gewinnt. Leim verträgt keine bedeutende Temperaturerhebung, er würde in höherer Temperatur sich in dem Wasser des Gesteins lösen noch ehe er zersetzt wird. Leimgebende fossile Zähne können nie 100° im durchfeuchteten Boden ertragen haben. Viel widerstandsfähiger als die thierischen Gewebe ist die Cellulose, welche z. B. in der Braunkohle zum Theil noch wohl erhalten ist. Eine Anzahl verschiedener Braunkohlenproben aus Hessen, Prov. Sachsen und Brandenburg, zu deren Untersuchung mir mein Freund Prof. BENECKE die Proben zu beschaffen die Güte hatte, gaben, soweit sie noch die Eigenschaften des fossilen Holzes deutlich erkennen liessen, nicht allein nach ihrer Reinigung mit Alkohol, Aether, Natronlauge und Salzsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 200° Brenzcatechin und Ameisensäure, sondern lösten sich auch in concentrirter Schwefelsäure und lieferten nach Eintragen dieser Lösung in kochendes Wasser, Erhalten der Lösung im Kochen für einige Zeit und nachherige Neutralisation mit Calciumcarbonat Dextrin und Traubenzucker, die beide, möglichst von einander durch Alkohol getrennt, starke rechtsseitige Circumpolarisation ihrer wässerigen Lösung zeigten. Der Zucker lieferte mit Hefe in kurzer Zeit reichlich Kohlensäure und Alkohol. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass bei der ganzen Vorbereitung zu diesen Untersuchungen Filtrirpapier nicht benutzt, sondern die Flüssigkeiten, soweit nicht decantirt werden konnte, durch Asbest filtrirt wurden.

Da man bei dem Erhitzen von Cellulose mit Wasser auf 200° humusähnliche, in Natronlauge mit brauner Farbe lösliche, durch Säuren aus dieser Lösung flockig gefällte Substanzen erhält, habe ich nicht untersucht, wie weit diese Substanzen ohne Verkohlung mit Wasser erhitzt werden können. Jede, auch die erdigste Braunkohle, die ich untersucht habe, enthält reichlich diese braune in Alkalilauge lösliche Substanz, während die erdige Kohle keine unveränderte Cellulose mehr

enthält, dagegen habe ich aus keiner Steinkohle auch nur Spuren von dieser Humussubstanz gewinnen können, und doch zweifle ich nicht, dass unter günstigen Verhältnissen auch aus den Zeiten der Steinkohlenbildung nicht allein Humussubstanz, sondern auch Cellulose und leimgebende Substanz sich unverändert erhalten haben können. In den grossen Zeiträumen der geologischen Bildungen hat die zur Ausführung eines chemischen Processes erforderliche Zeit schon einen verschwindend kleinen Werth, mag er auch ein noch so langsam verlaufender sein; es fragt sich nur, ob der eine oder andere Process überhaupt stattgefunden hat.

Die Untersuchung gerade der dichtesten Gesteine verspricht die meisten Aufschlüsse über die möglichst unverändert erhaltenen Formen und Stoffe, deshalb habe ich auch in dieser Richtung an dem Dolomit der Scesaplana die beschriebenen Untersuchungen auszuführen gesucht.

Der von ESCHER betonte Mangel an Petrefacten in diesem massigen Dolomitgestein spricht dafür, dass dasselbe unter Verhältnissen entstanden ist, welche die unveränderte Aufbewahrung der Schalen von Muscheln, Schnecken, Cephalopoden u. s. w. nicht gestatteten. ESCHER schätzt die Mächtigkeit dieses Dolomits auf mindestens 300 Meter. Woher kann die ungeheure Quantität in ihm begrabenen Magnesiums entnommen sein als aus dem Meerwasser? Auch von diesem reicht der ganze Gehalt einer 10,000 Meter hohen Schicht nicht hin, um dies Magnesium zu liefern bei seiner jetzigen Zusammensetzung, aber auf der ganzen Erde giebt es keine Quelle, welche nur annähernd so viel Magnesium liefern könnte als das Meerwasser und es ist anzunehmen, dass während der Ablagerung des Dolomit Ströme im Meere eine Ausgleichung im Magnesiumgehalte fortdauernd bewirkten. In einem kleinen abgeschlossenen Becken von Seewasser oder gar Süswasser konnten solche Dolomitmassen nicht gebildet werden.

Ob sich ein Zusammenhang zwischen der Dolomitbildung an der nördlichen Seite der Alpen mit der der südlichen wird nachweisen lassen, ob ferner die Dolomitausbreitung in Franken gleichfalls auf jene bezogen werden kann, wird vielleicht noch lange zweifelhaft bleiben. Die Dolomitisirung kann natürlich viel später erfolgt sein, als die Ablagerung des dann

in Dolomit verwandelten Kalkgesteins, wo es sich um eine solche Metamorphose überhaupt handelt, aber die Dolomitisirung eines Kalksteins muss jedenfalls früher erfolgt sein, als eine Ueberlagerung durch neue unverändert gebliebene Kalksteinschichten stattgefunden, denn die Dolomitisirung des Kalksteins konnte aus dem Meer immer nur von oben erfolgen. Dass dies letztere in Südtirol der Fall gewesen ist, dafür sprechen mehrere Beobachtungen\*); dasselbe hat PFAFF\*\*) für den fränkischen Dolomit behauptet.

Als einen wesentlichen Unterschied des nördlichen und südlichen Alpendolomit könnte man den Gehalt des nördlichen Dolomit an organischen Resten und Schwefeleisen ansehen, denn der Dolomit des Schlern, Langkofl, der Mendolà u. s. w. sind weiss und frei von organischen Beimengungen, bilden kein sandiges Pulver durch Verwitterung, sondern sind, wie es scheint, fast unangreifbar durch Wasser, Luft und Kohlensäure. Die Dolomitstöcke der Botzener Gegend machen den Eindruck an Ort und Stelle auch chemisch gewachsener Massen, die von Vorarlberg den Eindruck als sandiges Krystallpulver angeschwemmter und in Schichten niedergeschlagener Massen, hierfür spricht ausser dem Mangel an Petrefacten die nicht homogene Zusammensetzung und der an verschiedenen Orten sehr variirende Magnesiumgehalt. Die von v. RICHTHOFEN\*\*\*) gegenüber den verschiedensten Angriffen consequent durchgeführte Idee, dass die Dolomitfelsen des Schlern und der Umgebung des Fassathals dolomitisirte Korallenriffe der Triasperiode seien, scheint allen Eigenthümlichkeiten dieser Felsen am vollkommensten zu entsprechen. Eine allerdings nur sehr wenig umfängliche Dolomitisirung eines Korallenriffs hat DANA†) kürzlich angeführt, wenn auch unrichtig erklärt. Die

---

\*) z. B. REUSS in LEONH. N. Jahrb. für Mineral. 1840. pag. 127. — Ich habe mich selbst hiervon am Schlern und im Fassathal über Forno bei Predazzo überzeugt.

\*\*) POGG. Ann. Bd. 87. pag. 606. 1852.

\*\*\*) v. RICHTHOFEN, Geognost. Beschreibung der Umgegend von Predazzo, St. Cassian und der Seisser Alp etc. Gotha 1860. pag. 295. und derselbe, Ueber Mendola-Dolomit und Schlern-Dolomit, Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XXVI. pag. 225. 1874.

†) J. D. DANA, Corals and Coral Islands, London 1872. pag. 356.



dolomitisirte Partie findet sich schon am inneren Umfang der Koralleninsel Matea, ein vulkanischer Erguss an ihrem Untergrund kann allein als die wahrscheinliche Ursache der localen Dolomitisirung angesehen werden.

Dass der Vorarlberger Dolomit auch an Ort und Stelle die Temperatur, die zur Dolomitbildung erforderlich ist, erhalten hat, beweist die Erscheinung, dass die weissen, meist sehr feinen Aederchen, welche ihn nach verschiedenen Richtungen unregelmässig durchziehen, theilweise ganz aus Dolomit bestehen, während andere dieselben kreuzende Aederchen nur Kalkspath enthalten.

Als eine Stütze für die Ansicht, dass Dolomit auch bei gewöhnlicher Temperatur entstehen könne, hat man das von G. LEUBE \*) beobachtete Vorkommen einer dolomitischen Kreide unter einer Süsswasserbildung bei Dächingen in der Nähe von Ulm betrachtet, aber auch hier scheint hohe Temperatur bei dieser Bildung nachweisbar eingewirkt zu haben. Herr Prof. v. QUENSTEDT hatte die Güte, von dieser Kreide mir einige Proben zu übersenden. Die härtere Kreide liess beim Schlemmen Kalksteinfragmente und fremde Beimengungen zurück; die feinsten Theilchen der Kreide blieben lange im Wasser suspendirt, zeigten unter dem Mikroskop keine erkennbare deutliche Krystallisation und folgende Zusammensetzung:

Ca CO <sub>3</sub> . . . . .	55,36
Mg CO <sub>3</sub> . . . . .	38,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Thon . . . . .	4,92
Organische Substanz . . . . .	0,64
Wasser . . . . .	0,63
	100,04

Wie LEUBE angiebt, tritt diese dolomitische Kreide in bedeutender Mächtigkeit auf, ist von einem petrefactenreichen Süsswasserkalk überlagert, enthält selbst jedoch nur in der obersten Schicht einige zerstörte Petrefacten an der Oberfläche, sonst keine Versteinerungen. Sie ist geschichtet; LEUBE unter-

---

\*) G. LEUBE, Interessante Beiträge zur Kunde der Jura- und Süsswasserkalk-, insbesondere der jüngsten Süsswasserkreideformation. Ulm 1839.

scheidet 11 bis 12 Schichten und hat sie getrennt analysirt. Die unterste Schicht bildet schwarzgrauer Feuerstein, die 9. und 10. Schicht sind sehr bituminöse Thonmergel und Bitterkalke, die zweite Schicht von oben bildet plastischer Thon. Die von mir untersuchte Kreide zeigte gegen Essigsäure und verdünnte Salzsäure das Verhalten wirklichen Dolomits.

Dass im Jura der schwäbischen Alp auch in der Nähe von Ulm dolomitisirende Quellen thätig gewesen sind, davon giebt LEUBE selbst den wohl nicht anders zu deutenden Nachweis, indem er sagt\*): „In Beziehung auf das relative Alter wird man den Dolomit in keine feste Reihenfolge bringen können, da er sämmtliche Glieder der Jurakalkformation als meistens unförmliche Felsmassen durchsetzt hat“ — „Schichtung konnte ich nie wahrnehmen.“ Die Dächinger dolomitische Kreide ist daher wohl als ein Niederschlag anzusehen, der von einer längst versiegten heissen Quelle bei ihrem Hervortreten aus dem Jura auf dem Boden eines Süßwasserbeckens erfolgt ist und dessen Magnesium den Schichten des Muschelkalk wahrscheinlich entnommen ist. Zur Stütze der Annahme einer Bildung von Dolomit bei gewöhnlicher Temperatur kann die Dächinger Kreide sicherlich nicht dienen.

So bleibt dann allein die Angabe von MOITESSIER\*\*), welcher in einer schlecht verschlossenen Flasche eines Mineralwassers, das doppeltkohlensaure Salze enthielt, die Bildung von 2 bis 3 Millimeter grossen, farblosen, rhomboëdrischen Krystallen von der Zusammensetzung des Dolomit beobachtete, als Stütze der Annahme der Dolomitbildung bei gewöhnlicher Temperatur übrig. Ob hier aber wirklicher Dolomit gebildet sei, geht aus der Mittheilung durchaus nicht hervor.

---

\*) a. a. O. pag. 33.

\*\*) WILL, Jahresber. der Chemie 1866. pag. 178.

---

Dem Magnesium höchst ähnlich verhalten sich Eisen und Mangan in ihren Oxydulsalzen, ebenso Zink. Eisen- und Mangavitriollösung wird bei Abwesenheit von Sauerstoff von kohlen-saurem Kalk bei gewöhnlicher Temperatur auch bei monatelangem Stehen nicht zersetzt, dagegen tritt diese Zersetzung über  $100^{\circ}$  ein, es entstehen Calciumsulfat und Eisen- und Mangancarbonat. Wird Eisen- oder Mangansulfat mit überschüssigem kohlen-saurem Kalk in Wasser auf  $200^{\circ}$  erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so bilden sich lange prismatische, durch gerade Endfläche geschlossene Krystalle von Calciumsulfat und schön ausgebildete, zwar mikroskopische, aber auch bei schwacher Vergrößerung gut messbare, stumpfe Rhomboëder der Carbonate von Eisen oder Mangan. Das Eisen lässt sich quantitativ aus der verdünnten Lösung auf diesem Wege ab-scheiden, während ein Theil des Calciumsulfats gelöst bleibt, vom Mangan habe ich quantitative Abscheidung nicht erhalten, vielleicht weil der Calciumcarbonat - Ueberschuss nicht gross genug war. Sind die Vitriole oxydhaltig und wird der Sauer-stoff aus dem Glasrohr vor dem Zuschmelzen nicht entfernt, so bildet sich um so reichlicher, je mehr Oxyd entstanden war, ein auch in dünnen Schichten beim Eisen schwarzer undurchsichtiger, beim Mangan brauner Niederschlag von wasserfreiem Oxydoxydul. Von dem Eisenoxydoxydul habe ich nach mehrtägigem Erhalten bei  $200^{\circ}$  zwar sehr deutliche Quadratformen unter dem Mikroskop erhalten, aber der grösste Theil bildete unregelmässige Formen und Aggregate. Weder von Essigsäure noch von verdünnter Salpetersäure wurde das Oxydoxydul bemerkbar gelöst. Durch letztere Säure von Eisencarbonat befreit und nur noch mit Calciumsulfat ver-unreinigt, liess sich der Gehalt an Oxydul und an Oxyd ermitteln.

Durch diese künstliche Darstellung scheint sich eine Er-klärung des Vorkommens von Magneteisen in krystallinischen Kalken z. B. bei Scheblingen im Kaiserstuhl zu ergeben, die jedenfalls einfacher ist, als wenn man eine Zersetzung von Spatheisenstein unter Wegführung von Kohlenoxyd annehmen wollte. Die Bildung des Eisen- und Mangancarbonats aus dem schwefelsauren Salz durch Einwirkung von kohlen-saurem Kalk bei höherer Temperatur erklärt aber die so allgemeine Bei-mischung von Eisencarbonat und das nicht seltene Auftreten

von Manganverbindungen in Dolomiten. Ebenso wird es sich mit dem Zink verhalten, dessen Carbonatlager oft an den Dolomit gebunden erscheinen, z. B. in Oberschlesien. Es kann ferner das Verhalten dieser Metallsalze gegen Calciumcarbonat in der Wärme nicht allein zur Erklärung mancher Pseudomorphose, sondern hauptsächlich der Ablagerung von kohlensaurem Eisen u. s. w. in Gängen und Spalten des Nachbargesteins von vulcanischen Ausbrüchen dienen. Auf diese Verhältnisse hoffe ich in einer späteren Mittheilung näher eingehen zu können.

---

Fig. 1

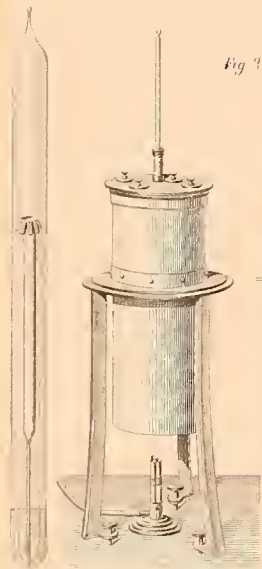


Fig. 2

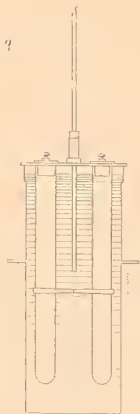
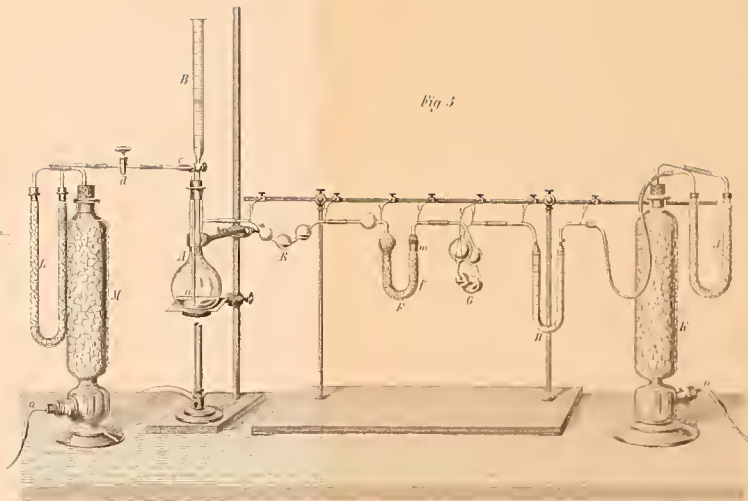


Fig. 3



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: [27](#)

Autor(en)/Author(s): Hoppe-Seyler F.

Artikel/Article: [Ueber die Bildung von Dolomit. 495-530](#)