

8. Zur Kenntniss der Bildung und Umbildung von Silicaten.

VON HERRN J. LEMBERG in Dorpat.

1. Die früher angestellten Versuche (diese Zeitschr. 1883, pag. 614) hatten Pectolith-artige Silicate von wechselnder Zusammensetzung ergeben; im Folgenden wurde die Herstellung des Na-reichsten Pectoliths angestrebt, und da schon reines Wasser etwas Natron von der Verbindung abspaltet, so war bei den Versuchen die Einschränkung von Wasser auf die kleinste Menge geboten. Es wurden je 30 grm des krystallisirten Natronsilicats (Na_2O , SiO_2 , $8 \text{H}_2\text{O}$) vorsichtig im Krystallwasser geschmolzen, in die flüssige Masse 2—3 grm nachstehender, feingepulverter Stoffe eingerührt, und dann im Digestor bei einer Temperatur von $190\text{--}200^\circ$ 78 Stunden erhitzt.

No. 1. Datolith von Andreasberg.

No. 1 a. Wollastonit von Orawitza.

No. 1 b. Gyps.

No. 1 c. CaCO_3 (durch Fällung von CaCl_2 -Lösung hergestellt), die Digestion dauerte 100 Stunden.

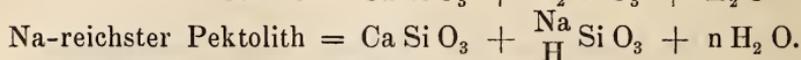
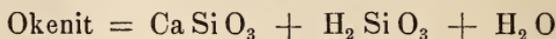
In allen Fällen hatten sich zu Büscheln und Garben vereinigte feine Nadeln gebildet, mehr oder weniger vermengt mit unregelmässigen, das Licht doppeltbrechenden Körnern. Den gebildeten Pectolith-artigen Silicaten wurden die löslichen Stoffe durch kaltes Wasser entzogen.

	No. 1.	No. 1 a.	No. 1 b.	No. 1 c.
H_2O ¹⁾ . .	5,84	7,44	6,16	5,56
SiO_2 . . .	53,31	53,45	53,90	54,06
CaO . . .	27,34	26,97	27,22	26,88
Na_2O . .	13,03	12,14	12,72	13,50
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,42	100	100	100

Wenn auch diese Silicate nicht gleichartige Individuen, sondern Gemenge sind, so darf man doch annehmen, dass der

¹⁾ Alle in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen wurden an luft-trocknem Material ausgeführt.

Na-reichste Pectolith Ca und Na zu gleichen Atomen enthält (in No. 1: Na: Ca = 1:1,16, in No. 1c: 1:1,1); vielleicht besitzt er gleiche Constitution mit dem Okenit.



2. Frühere Versuche zur Herstellung überbasischer Na-Silicate waren erfolglos geblieben, bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen gelingt jedoch die Darstellung; alle Versuche wurden im Digestor bei einer Temperatur von 195—205° angestellt.

No. 2. Kaolin von Karlsbad, 78 Stunden mit KHO-Lösung von 37 pCt. behandelt; amorphes Silicat, dessen chemische Zusammensetzung sich durch folgende Formel ausdrücken lässt: $\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

35 grm $\text{Na}_2\text{O SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurden im Krystallwasser vorsichtig geschmolzen und in der flüssigen Masse soviel reines NaHO aufgelöst, dass die Zusammensetzung derselben sich durch folgende Formel ausdrücken liess: $2(\text{Na}_2\text{O}), \text{SiO}_2, 9\text{H}_2\text{O}$. In diese Flüssigkeit wurden 3 grm des Silicats No. 2 eingerührt und 102 Stunden erhitzt; unter Austausch von K gegen Na hatte sich das amorphe Silicat No. 2a gebildet. Es wurden ferner folgende Minerale mit einer 56 pCt. NaHO führenden Lauge behandelt: ¹⁾

Kaolin von Karlsbad, 102 Stunden; es hatte sich ein Gemenge von Silicaten gebildet.

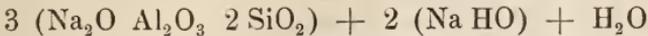
No. 2b. Grössere, doch schlecht ausgebildete Krystalle, die sich durch Schlämmen recht gut von einem feinkörnigen Pulver trennen liessen; letzteres bestand zum geringsten Theil aus sehr kleinen Krystallen des Silicats No. 2b, meist aus einem amorphen Silicat von der Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$.

No. 2c. Eläolith von Brewig; 78 Stunden.

No. 2d. Derselbe Versuch wiederholt; 126 Stunden. In diesen beiden Versuchen hatten sich vorherrschend kleine Krystalle gebildet, eine Trennung durch Schlämmen war jedoch nicht ausführbar; die schlecht entwickelten Krystalle gehören dem regulären System an: vorherrschend Rhombendodekaëder, weniger Tetraëder und vielleicht auch Trigondodekaëder; auch sehr spärliche Durchkreuzungszwillinge von Tetraëdern wurden beobachtet. Der Ueberschuss von NaHO- und Na_2SiO_3 -Lösung wurde durch Behandeln mit kaltem Wasser und

¹⁾ Bei 100 stündiger Einwirkung einer Lauge von 69 pCt. NaHO auf das Silicat No. 2, war letzteres vollkommen gelöst worden.

Auswaschen auf dem Saugfilter entfernt; warmes Wasser, so wie zu langes Auswaschen ist zu vermeiden, weil von den Silicaten durch H_2O etwas $NaHO$ abgespalten wird. Ein Silicat von der Formel



besitzt die unter A aufgeführte procentische Zusammensetzung¹⁾; vielleicht hat obiges Silicat eine ähnliche Constitution, wie die früher (1883, pag. 596) untersuchten Ultramarine, wenn man sich die Gruppe $NaHO$ durch $NaSH$ ersetzt denkt.

	No. 2.	No. 2a.	No. 2b.	No. 2c.	No. 2d.	A.
H_2O . . .	1,04	6,72	6,87	5,71	6,36	5,57
SiO_2 . . .	36,74	35,56	36,25	36,63	36,12	37,19
Al_2O_3 . . .	32,12	31,30	31,42	31,05	31,16	31,62
CaO . . .	—	—	—	1,08	1,02	—
K_2O . . .	29,67	—	—	—	—	—
Na_2O . . .	—	24,80	26,05	25,29	24,99	25,62
	99,57	98,38	100,59	99,76	99,65	100

Bei der Einwirkung von Barythydrat- und Calciumchlorid-Lösung auf das Silicat No. 2 bilden sich Verbindungen, die noch basischer sind als das obige Na-Silicat, auch wurden oft gut entwickelte Krystalle erhalten, immer aber dermassen mit amorphen Substanzen vermenget, dass eine Sonderung bis jetzt nicht gelang.

3. In der früheren Arbeit (1883, pag. 591) wurde angedeutet, dass das Silicat $\begin{matrix} K_2O \\ Na_2O \end{matrix} Al_2O_3 2 SiO_2$ sich möglicherweise gern mit anderen Silicaten vereinigt, und sind zur Begründung dieser Vermuthung folgende Versuche angestellt. Es wurden in je 40 grm des im Krystallwasser geschmolzenen $Na_2O SiO_2 8 H_2O$ je 3—5 grm der nachstehenden Silicate eingerührt und dann im Digestor bei 200° 100 Stunden erhitzt; durch kaltes Wasser wurde das überschüssige Na-Silicat der neugebildeten Verbindung entzogen; warmes H_2O und zu langes Auswaschen ist zu vermeiden, weil das Silicat unter $NaHO$ -Spaltung etwas zerlegt wird.

No. 3. Kaolin von Karlsbad.

No. 3a. Das früher (1883, pag. 579) analysirte Silicat No. 1 (Hydrat eines Na-Anorthits); in beiden Fällen bildete sich ein amorphes Pulver, in allen folgenden Versuchen wurden

¹⁾ Es sind die Atomgewichtszahlen nach den Berechnungen von L. MEYER und SEUBERT benutzt.

neben runden Körnern weit überwiegend stark doppeltbrechende, feine Säulen erhalten.

No. 3b. Das später unter No. 11 analysirte K-Silicat.

No. 3c. Das Silicat No. 2c.

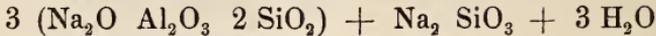
No. 3d. Eläolith von Brewig.

No. 3e. Analcim von Fassa.

No. 3f. Leucit vom Vesuv.

No. 3g. Albit von Viesch.

Ein Silicat von der Formel:



besitzt die procentische Zusammensetzung: A; ein Silicat von

der Formel: $3 (\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2 \text{SiO}_2) + \text{Na}_2 \text{SiO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$

besitzt die procentische Zusammensetzung: B.

	No. 3.	No. 3a.	No. 3b.	No. 3c.	No. 3d.
H ₂ O . . .	6,68	6,37	7,02	6,88	6,83
SiO ₂ . . .	40,30	39,54	40,42	39,43	40,59
Al ₂ O ₃ . .	29,31	29,39	29,22	28,69	28,55
Na ₂ O . . .	22,61	23,14	23,41	24,21 ¹⁾	23,51
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	98,90	98,44	100,07	99,21	99,48

	No. 3e.	No. 3f.	No. 3g.	A.	B.
H ₂ O . . .	6,38	7,49	6,94	5,24	6,87
SiO ₂ . . .	40,32	40,52	40,84	40,86	40,15
Al ₂ O ₃ . .	29,16	29,60	29,25	29,78	29,27
Na ₂ O . . .	23,34	21,03	22,70	24,12	23,71
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,20	98,64	99,73	100	100

Man könnte dieses Silicat als einen Cancrinit²⁾ deuten, der statt Na₂ CO₃ : Na₂ SiO₃ enthält.

4. Das Verfahren, in ihrem Krystallwasser geschmolzene Salze auf Silicate bei hoher Temperatur einwirken zu lassen, wurde noch in folgenden Fällen erprobt, und empfiehlt sich dasselbe vielleicht überall, wo die sich bildenden Silicate zum Theil durch Wasser zerlegbar sind.

Es wurde Na₂ CO₃ 10 H₂O zerlassen und in die Flüssigkeit eingerührt:

¹⁾ Darin 0,90 pCt. CaO.

²⁾ In der früheren Arbeit (1883, pag. 576) wurde angedeutet, dass die Na-reichen Augite und Hornblendens vorherrschend mit anderen Na-reichen Silicaten vergesellschaftet sind; diese Vermuthung hat eine neue Stütze gefunden durch das von TÖRNEBOHM (N. Jahrbuch f. Miner. 1884, 1, pag. 230) beobachteten Zusammenvorkommen von Nephelin und Cancrinit mit Aegirin im Nephelinsyenit.

No. 4. Das Silicat No. 2.

No. 4a. Eläolith von Brewig.

No. 4b. Das Silicat No. 2 in zerlassenes Natriumborat ($\text{Na}_2\text{O B}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) eingerührt.

In allen Fällen wurden auf je 50 grm Na-Salz 3 grm Silicat genommen und 100 Stunden bei 200° erhitzt; alle Producte waren amorph.

	No. 4.	No. 4a.	No. 4b.
H_2O	7,09	6,84	7,30
SiO_2	35,28	37,36	33,70
Al_2O_3 . . .	30,86	28,65	29,45
CaO	—	0,75	—
Na_2O	18,57	17,40	17,72
Na_2CO_3 . .	7,71	8,85	11,17 ¹⁾
	<u>99,51</u>	<u>99,85</u>	<u>99,34</u>

5. Nachdem schon in der früheren Arbeit (1883, p. 589) festgestellt war, dass bei der Einwirkung von Na_2CO_3 -Lösung auf $\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, neben Ersatz von K durch Na, auch eine gleichzeitige Addition von Na_2CO_3 stattfindet, war es interessant zu erfahren, ob auch andere Na-Salze sich ähnlich verhalten, und gelangten, ausser dem obigen K-Silicat, auch andere zur Verwendung. Alle Versuche fanden bei 200 — 210° statt und führten die einwirkenden Lösungen 15 pCt. Salz. Es wurden mit Na_2SO_4 -Lösung behandelt:

No. 5. Silicat No. 2, 175 Stunden.

No. 5a. Anorthit vom Vesuv; 175 Stunden; das stark zusammengebackene, amorphe Pulver zeigte unter dem Mikroskop spärliche, unveränderte Anorthittheilchen und gehören die 6,32 pCt. CaO zum kleinsten Theil den letzteren an; es muss sich eine Doppelverbindung von Na- und Ca-Silicat gebildet haben, die bei längerer Behandlung mit Na_2SO_4 -Lösung völlig in eine Na-Verbindung umgewandelt wird; zu weiteren Versuchen fehlte es leider an reinem Anorthit. Der abgeschiedene CaSO_4 ²⁾ wurde durch NaCl -Lösung entzogen.

No. 5b. Der in einer früheren Arbeit (1876, pag. 582) analysirte Kalkcanerinit 544 Stunden behandelt; unter dem Mikroskop keine unveränderten Theilchen wahrnehmbar. Die abgeschiedenen CaCO_3 und CaSO_4 wurden durch NH_4Cl -Lö-

¹⁾ $\text{Na}_2\text{O B}_2\text{O}_3$.

²⁾ Setzt man nach der Entziehung des Gypses die Behandlung mit NaCl - resp. NH_4Cl -Lösung fort, so gehen immer Spuren von CaO und H_2SO_4 in Lösung, die jedoch aus dem Silicat stammen.

sung entzogen und der Rückstand mit NaCl-Lösung behandelt, um gebildetes Ammoniak-Silicat in Na-Silicat zurückzuführen.

Eläolith von Brewig zeigte nach 200stündiger Behandlung mit Na_2SO_4 -Lösung kaum eine Veränderung, nur Spuren von SO_3 waren aufgenommen. Um die Umwandlung zu beschleunigen, wurde der Eläolith zuerst zu Glas geschmolzen und dann 175 Stunden mit Na_2SO_4 -Lösung behandelt: No. 5c.

	No. 5.	No. 5a.	No. 5b.	No. 5c.
H_2O	5,27	3,29	4,58	9,74
SiO_2	34,08	37,33	34,80	34,96
Al_2O_3 . . .	29,67	30,43	29,64	27,52
CaO	—	6,32	3,39	0,40
Na_2O . . .	17,85	15,15	18,31	15,30
Na_2SO_4 . .	11,46	6,57 ¹⁾	8,24 ¹⁾	11,82
	98,33	99,09	98,96	99,74

Aus dem gleichen Verhalten gegen Na_2SO_4 darf man vielleicht vermuthen, dass der Anorthit, der Kalkcancrinit und das Silicat No. 2 wesentlich gleich constituirt sind, namentlich dass der CaCO_3 im Kalkcancrinit und das Na_2SO_4 im Silicat No. 5b dieselbe chemische Bedeutung haben. Auch für die Deutung geologischer Umwandlungs-Erscheinungen sind diese Versuche verwerthbar. Wird eine Felsmasse, die Anorthit oder glasig erstarrten Nephelin führt, von heissen Na_2SO_4 -Lösungen durchsickert, so müssen sich obige, Ittnerit-artige Minerale bilden. Der Ittnerit gilt für ein Gemenge von Zersetzungsproducten des Hauyns und namentlich soll Gismondin ein Bestandtheil desselben sein; allein wie ZIRKEL (Elem. d. Min. 1885, pag. 613) bemerkt, müssten dann manche Ittnerite zur Hälfte aus Gismondin bestehen, wogegen schon der Augenschein streitet. Um die Frage zu entscheiden, empfiehlt es sich, Versuche über Umwandlung des Gismondins anzustellen und zu sehen, ob man aus Ittnerit dieselben Umbildungen erhält.

No. 5d. Zu Glas geschmolzener Eläolith mit NaCl-Lösung 175 Stunden behandelt.

No. 5e. Silicat No. 2 mit CaCl_2 -Lösung; 78 Stunden; runde Körner und wenig Krystallsäulen.

No. 5f. 40 grm zerlassenen Na_2O SiO_2 , 8 H_2O mit 3 grm des früher (1883, pag. 587) analysirten, Cl-haltigen K-Silicats No. 6a 77 Stunden erhitzt; es hat sich nicht, wie erwartet, Na_2SiO_3 , sondern NaCl und NaHO zum Silicat addirt.

¹⁾ SO_3 .

	No. 5d.	No. 5e.	No. 5f.
H ₂ O . . .	7,80	11,26	3,00
SiO ₂ . . .	38,65	34,45	37,37
Al ₂ O ₃ . .	30,77	29,99	31,10
CaO . . .	0,50	15,89	—
Na ₂ O . .	16,61	1,43 ¹⁾	21,19
NaCl . . .	7,25	7,22 ²⁾	6,66
	101,58	100,24	99,32

Es ergibt sich, dass Silicate von der Form $ROAl_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ bei Einwirkung von Na-Salzlösung R gegen Na austauschen und sich gleichzeitig mit überschüssigem Na-Salz verbinden; auch der SiO₂-reichere Eläolith zeigt dasselbe Verhalten, und weitere Versuche müssen lehren, bei welchem Verhältniss von Al zu Si diese Na-Salzaddition aufhört. Es scheint, dass Silicate, die auf 1 Al₂O₃ 4 SiO₂ und mehr führen, sich nicht mehr mit Na-Salzen vereinigen, doch ist die chemische Zusammensetzung des Na-Salzes, sowie die Concentration, in welcher dasselbe zur Wirkung gelangt, von sehr wesentlichem Einfluss; nach vorläufigen Versuchen addirt sich zu vorher geschmolzenem Orthoklas eine sehr bedeutende Menge eines sauren Na-Silicats.

Wenn über diesen Gegenstand sichere Ergebnisse vorliegen, so wird man dieselben vielleicht verwerthen können zum Studium der in der Ackerkrume enthaltenen, sogenannten absorbirenden Bestandtheile. Da eine mechanische Isolirung derselben nicht möglich ist, so kann ihre Constitution nur durch chemische Umsetzungen festgestellt werden, jede Erweiterung chemischer Kennzeichen ist somit erwünscht. Sollten die Bodenzeolithe bei Einwirkung von Na-Salzlösung (bei hoher Temperatur) sich mit Na-Salz verbinden, so darf man daraus vielleicht schliessen, dass sie SiO₂-arme Verbindungen sind und das Molecül-Verhältniss von Al₂O₃ zu SiO₂ von 1:2 bis höchstens 1:4 schwankt. Bei diesen Versuchen darf man übrigens nur gegen Lakmus neutral reagirende Salzlösungen anwenden, alkalisch reagirende, besonders Na₂CO₃, Na₂SiO₃, würden bei hoher Temperatur zur Bildung zeolithischer Silicate Anlass geben; auch ein Gehalt der Ackerkrume an CaCO₃ oder Dolomit könnte ähnlich wirken.

6. Schon in der früheren Arbeit war das vielfach übersehene, verschiedene Verhalten von K und Na hervorgehoben, auch die folgenden Versuche bezwecken dasselbe.

¹⁾ K₂O.

²⁾ CaCl₂.

Die Herstellung einer dem Na-Silicat No. 2 a—2 d entsprechenden K-Verbindung gelang nicht. Es wurden 78 Stunden lang im Digestor bei 200° erhitzt:

No. 6. Eläolith mit Lauge von 64 pCt. KHO; runde Körner.

No. 6a. Silicat No. 2 d mit K_2CO_3 -Lösung (30 pCt.); kleine Säulen.

No. 6b. No. 2 c mit KCl-Lösung; kleine Säulen, die wahrscheinlich mit den früher (1883, pag. 587, No. 6b) analysirten identisch sind. Zusammensetzungen von No. 6 und 6a durch die Formel $K_2O Al_2O_3 2 SiO_2$ ausdrückbar.

	No. 6.	No. 6a.	No. 6b.
H ₂ O . . .	0,53	1,46	5,00
SiO ₂ . . .	36,35	37,12	33,97
Al ₂ O ₃ . . .	32,80	31,88	28,83
K ₂ O . . .	30,32	28,88	21,47
Na ₂ O . . .	—	—	2,43
CaO . . .	—	0,66	0,90
KCl . . .	—	—	6,83
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	100	99,43

Ebenso vergeblich waren alle Versuche, eine dem Na-Silicat No. 3a—g entsprechende K-Verbindung zu erhalten. Es wurden KHO, SiO₂ und H₂O in dem Verhältniss zusammengebracht, dass die Zusammensetzung der Lösung sich durch die Formel $K_2O SiO_2 8 H_2O$ ausdrücken liess; mit dieser Lösung wurden folgende Stoffe 100 Stunden bei 200° erhitzt:

No. 7. Das in der früheren Arbeit (1883, pag. 579) analysirte Silicat No. 1 (Hydrat eines Na-Anorthits).

No. 7a. Eläolith.

No. 7b. Silicat No. 2.

Alle Producte waren amorph. Das Silicat No. 3a mit K_2CO_3 -Lösung (30 pCt.) erhitzt, gab das in kleinen Säulen krystallisirende Silicat No. 7c; wird statt K_2CO_3 -KCl-Lösung genommen, so verläuft die Umsetzung verwickelt, es addirt sich KCl zum Silicat, während etwas Na₂SiO₃ abgespalten wird; der Versuch soll wiederholt werden.

	No. 7.	No. 7a.	No. 7b.	No. 7c.
H ₂ O	0,54	1,06	1,08	1,36
SiO ₂	37,60	38,96	38,21	38,30
Al ₂ O ₃ . . .	31,80	31,73	31,38	31,60
CaO	—	0,39	—	—
K ₂ O	29,38	29,46	29,17	28,74
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,32	101,60	99,84	100

Es hat sich überall das Silicat $K_2O Al_2O_3 2 SiO_2$ gebildet.

Dasselbe Silicat wurde erhalten durch Einwirkung von K_2CO_3 -Lösung (30 pCt.) bei 210—215° auf folgende Minerale:

No. 8. Anorthit vom Vesuv, 370 Stunden erhitzt; der abgeschiedene $CaCO_3$ wurde in allen Fällen nach dem früher (1883, pag. 571) beschriebenen Verfahren durch NH_4Cl entzogen. Bei so Ca-reichen Silicaten wie Anorthit ist es besser, die Digestion nicht in einem Zuge auszuführen, sondern einmal in der Zwischenzeit den abgeschiedenen $CaCO_3$ zu entfernen; derselbe umhüllt unzersetzte Silicattheilchen und hindert dadurch ihre Umwandlung.

No. 8a. Hauyn von Niedermendig; 200 Stunden.

No. 8b. Der früher analysirte (1876, pag. 582) Kalkcancrinit 540 Stunden.

No. 8c. Ittnerit vom Kaiserstuhl ¹⁾ 200 Stunden.

No. 8d. Sodalith von Miask, 146 Stunden.

	No. 8.	No. 8a.	No. 8b.	No. 8c.	No. 8d.
H_2O . . .	0,75	0,47	0,55	0,82	1,07
SiO_2 . . .	38,11	38,29	37,43	37,35	37,54
Al_2O_3 . .	31,92	32,24	32,57	32,33	32,11
K_2O . . .	29,22	29,00	29,45	29,55	29,28
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	100	100	100,05	100

Ferner wurden dieselben Versuche mit folgenden künstlichen Silicaten angestellt:

No. 9. Cancrinit-artige Verbindung No. 4 a.

No. 9a. Das früher (1883, pag. 581) analysirte Noseanhydrat No. 3 f.

No. 9b. Das früher (1883, pag. 587) analysirte Silicat No. 6 d ($K_2O Al_2O_3 2 SiO_2 + 2 H_2O$). ²⁾

Digestionsdauer: 126 Stunden.

	No. 9.	No. 9a.	No. 9b.
H_2O . . .	1,29	1,04	0,73
SiO_2 . . .	37,98	37,62	38,71
Al_2O_3 . .	31,49	32,18	31,46
K_2O . . .	29,24 ³⁾	28,82	29,10
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	99,66	100

¹⁾ Der Ittnerit kann kein Gemenge von Nosean und Thomsonit sein, da letzteres Mineral, mit K_2CO_3 -Lösung bei 200° behandelt, ein circa 9 pCt. H_2O enthaltendes K-Silicat liefert.

²⁾ Darin 0,59 CaO.

³⁾ Ausserdem enthält die Verbindung 0,84 pCt. KCl.

In allen Versuchen von No. 8 an wurden fast nur Krystalle erhalten, kleine doppeltbrechende Säulen, bisweilen vermengt mit 6 eckigen Tafeln; das Silicat $K_2O Al_2O_3 2SiO_2$ ist sehr strengflüssig, bei Weissgluth, in welcher Adular schmolz, waren die Krystalle nur sehr schwach zusammengebacken.

Während eine concentrirte K_2CO_3 -Lösung in allen Fällen dasselbe Silicat $K_2O Al_2O_3 2SiO_2$ ergeben hat, wirkt eine KCl-Lösung anders.

Noseanhydrat (1883, pag. 580, No. 3) mit KCl-Lösung bei $200 - 215^\circ$ 78 Stunden behandelt, gab die Verbindung No. 10.

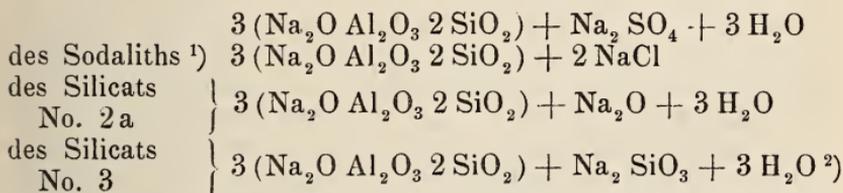
Um die Umwandlung vollständig zu machen, wurde die Digestion noch 156 Stunden fortgesetzt und dann das Silicat No. 10a erhalten.

	No. 10.	No. 10a.
H_2O	4,38	4,19
SiO_2	33,24	32,95
Al_2O_3	29,00	28,59
K_2O	11,95	15,40
Na_2O	13,43	10,62
SiO_3	6,73	6,35
	<hr/>	<hr/>
	98,73	98,10

Obwohl die zweite Digestion doppelt so lange dauerte als die erste, ist doch der Ersatz von Na durch K ein geringerer gewesen; wahrscheinlich ist No. 10 kein Gemenge von K- und Na-Noseanhydrat, sondern eine Doppelverbindung, die nur langsam durch KCl umgewandelt wird; bei noch längerer Einwirkung würde man ein reines K-Noseanhydrat erhalten, doch ist hervorzuheben, dass auch bei diesen Versuchen ein sehr geringer Uebergang von Na_2SO_4 in die KCl-Lösung beobachtet wurde. Ausser der Säure des K-Salzes ist auch die Temperatur, bei welcher die Lösung einwirkt, von Einfluss auf die Zusammensetzung des Umwandlungsproductes. K_2CO_3 bei 200° giebt immer das Silicat $K_2O Al_2O_3 2SiO_2$, unter völligem Austritt des mit dem Na-Silicat verbundenen Salzes; bei 100° findet, wie früher (1883, pag. 589) dargethan, nur eine theilweise Abspaltung des K-Salzes vom Silicat statt. Ueber diesen Gegenstand müssen noch weitere Versuche angestellt werden.

7. Da die chemischen Umsetzungen nicht ganz glatt erfolgen, sondern gleichzeitig neben einem Hauptvorgang auch Nebenumsetzungen stattfinden, so hat das Aufstellen von chemischen Formeln für die analysirten Silicate manches Bedenk-

liche. Auch die geringen Mengen Fe_2O_3 oder CaO in den verwendeten Mineralien tragen zur Verwickelung der Vorgänge bei. Die grössten Schwankungen zeigt der Wassergehalt, was später noch besprochen werden soll; daher sind die in dieser Arbeit entwickelten Formeln mit einem gewissen Vorbehalt aufgestellt, bis vervollkommnete Darstellungswege von Silicaten eine endgültige Entscheidung ermöglichen. Fassen wir alle in der früheren und dieser Arbeit mitgetheilten Versuche zusammen, so ergibt sich: 1. dass das Silicat $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ eine grosse Neigung besitzt, sich mit verschiedenen Na-Salzen sowie mit NaHO und NaHS zu verbinden, und 2. dass $\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ mit K-Salz oder KHO und KHS sich nicht direct verbindet, nur das KCl lässt sich in geringerer Menge mit dem Silicat vereinigen (1883, pag. 587, No. 6a—c); dagegen werden sich vielleicht sämmtliche den Na-Verbindungen entsprechende K-Substitutionen auf Umwegen aus ersteren erzielen lassen. Welche Constitution dürfte mit einiger Wahrscheinlichkeit diesen Verbindungen beigelegt werden? Es ist beachtenswerth, dass in den Na-Verbindungen auf 3 Molecül $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ sehr angenähert 2 Na in Form von Salz oder NaHO kommen, während der Wassergehalt wechselnd ist. Die Zusammensetzung des Noseanhydrats (1883, pag. 581, besonders No. 3f) lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Aus dem Sichgleichbleiben des Molecül-Verhältnisses von Silicat zu löslichem Salz darf man vielleicht vermuthen, dass letzteres in allen Verbindungen die gleiche Rolle spielt, dass also z. B. NaCl und Na_2SO_4 im Sodalith und Noseanhydrat durch NaHO und Na_2SiO_3 in den Silicaten No. 2a und No. 3 vertreten wird, wobei der Typus aller dieser Verbindungen unverändert bleibt. Möglicherweise vertreten alle diese Na-Verbindungen (NaCl , Na_2SO_4 etc.) sogenanntes Halhydratwasser, worauf schon früher aufmerksam gemacht wurde und

¹⁾ 1883, pag. 583, No. 4f u. g.

²⁾ Bei Annahme von 4 H_2O stimmen Beobachtung und Rechnung besser, doch wird dann die, wohl nicht zufällige, Analogie mit verwandten Verbindungen aufgegeben.

lassen sich noch folgende Stützen für diese Auffassungsweise beibringen.

Bei der Behandlung dieser Verbindungen mit K_2CO_3 -Lösung bei 200° werden die Na-Salze und das Wasser vom Silicat abgespalten, letzteres selbst in die Verbindung $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ übergeführt. Im völlig reinen Zustande ist dieses Silicat wahrscheinlich wasserfrei, die Analysen weisen einen wechselnden Wassergehalt auf mit dem Maximum von 1,46 pCt. (No. 6 a) und dem Minimum von 0,47 pCt. (No. 8 a). Wird umgekehrt das Silicat $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ bei 200° mit Na-Salz- oder NaHO-Lösung behandelt, so bilden sich die ursprünglichen Na-Verbindungen wieder zurück. Aus der leichten Umwandelbarkeit der verschiedenen Na-Verbindungen in dasselbe K-Silicat und umgekehrt darf man vielleicht schliessen, dass die verschiedenen, additiven Na-Verbindungen (NaCl, NaHO etc.) die gleiche Rolle spielen. Ferner steht es fest, dass beim Ersatz des K durch Na in der Regel gleichzeitig ein Eintritt oder eine Vermehrung von Krystallwasser stattfindet, man darf also mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Na-Salze, die beim Ersatz des K durch Na in $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ sich mit dem Silicat verbinden, die Rolle von Krystallwasser spielen. Auch folgende Thatsache lässt sich im letzteren Sinne deuten. Durch Behandeln verschiedener Silicate (Analcim, Leucit) mit KHO-Lösung bei 100° waren früher (1883, pag. 587, No. 6 d—f) Verbindungen von der Form $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ erhalten worden; behandelt man dagegen Analcim und Leucit mit KHO-Lösung bei 200° , so bildet sich $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, in Uebereinstimmung mit der bekannten Thatsache, dass erhöhte Temperatur die Bildung Krystallwasser-freier oder -armer Verbindungen begünstigt.¹⁾ Wirkt KCl-haltige KHO-Lauge bei 100° auf Analcim etc. (1883, pag. 587) ein, so addirt sich gegen 8 pCt. KCl zu $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, ausserdem wird noch Krystallwasser aufgenommen; wirkt dagegen KCl-haltige KHO-Lauge bei 200° auf Analcim ein, so addirt sich kein KCl, sondern bildet sich blos $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; also: dieselben Umstände (höhere oder niedere Temperatur), unter denen $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ mit oder ohne Wasser auftritt, bewirken oder verhindern auch eine Addition von KCl zum Silicat. Nach der Analogie ist es vielleicht erlaubt zu schliessen, dass KCl in diesen Fällen die Rolle von Krystallwasser vertritt. Folgende

¹⁾ Auch $K_2O Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ wird, wie No. 9b lehrt, bei 200° mit K_2CO_3 -Lösung erhitzt, wasserfrei; Anorthit bei 200° giebt H_2O -freies Silicat No. 8, bei 100° : eine H_2O -reiche Verbindung (1883, pag. 606, No. 30 a).

Versuche zeigen, dass bei 200° kein KCl sich zum Silicat addirt. Es wurde Analcim 78 Stunden erhitzt:

No. 11 mit stark Cl-haltiger Lauge von 36 pCt. KHO; das amorphe Product war völlig frei von Cl.

No. 11a mit Lauge, bestehend aus 8 Thl. KHO, 8 KCl und 30 H₂O; es bildeten sich kleine Säulen, die nicht bestimmbare Spuren Cl enthielten.

	No. 11	No. 11a.
H ₂ O . . .	0,31	0,27
SiO ₂ . . .	37,74	38,80
Al ₂ O ₃ . .	32,40	32,00
K ₂ O , . .	29,61	29,61
	<hr/>	<hr/>
	100,06	100,68

Da auch die natürlichen Silicate: Anorthit, Sodalith, Hauyn, Ittnerit, Kalkcancrinit durch durch K₂CO₃-Lösung in dasselbe Silicat K₂O Al₂O₃ 2 SiO₂ umgewandelt werden, so ist auch deren Constitution wahrscheinlich wesentlich dieselbe, wie die der künstlich dargestellten Verbindungen. In manchen Mineralen sind kleine Mengen Cl, S, CO₂, SO₃ nachgewiesen worden, darf man annehmen, dass in diesen Mineralen die Gruppe RO Al₂O₃ 2 SiO₂ enthalten ist?¹⁾

Auch die 4 basisch kieselsauren Salze der Olivingruppe scheinen Neigung zu haben, sich mit Salzen zu verbinden; als Beispiele können der Helvin und Danalith angeführt werden, vielleicht ist auch der Humit als eine Verbindung von 2 MgO, SiO₂ + MgO zu deuten.²⁾ Als mit den Gliedern der Sodalith-Gruppe analog constituirt sind möglicherweise die zahlreichen Verbindungen der Orthophosphate (Vanadinate etc.) mit Salzen anzusehen; in den natürlichen und künstlichen Apatiten und Wagneriten sind Ca- und Mg-Phosphat mit den F, Cl, Br, J und vielleicht O-Verbindungen des Ca und Mg verbunden; im Staffelit: Ca-Phosphat mit CaCO₃ und H₂O, im Svanbergit sind Sulphate mit Phosphaten des Al verbunden.

8. Analcim mit K₂CO₃-Lösung behandelt, wird in Leucit übergeführt; wird jedoch Analcim vorher zu Glas geschmolzen und dann mit K₂CO₃-Lösung (20 pCt.) bei 100° behandelt, so bildet sich ein H₂O-reiches Silicat, wie folgende Versuche lehren.

¹⁾ Vielleicht sind in manchen Mineralien (Hauyn, Mikrosommit, Skapolith) Cl, S, CO₂, SO₃ durchaus gleichwerthig einander vertretende Atomgruppen.

²⁾ Nach den Versuchen GORGEN's (Annales de chim. 1885, 4, p. 515) verbinden sich auch Salze der 2bas. Kieselsäure mit Chloriden.

No. 12. $3\frac{1}{2}$ Monate.

No. 12 a. 4 Monate.

No. 12 b. 5 Monate behandelt.

Zu jedem Versuch wurde eine besondere Probe Analcim geschmolzen. Die erhaltenen Producte stellen meist unregelmässige, doch doppeltbrechende Körner dar, vermengt mit feinen Nadeln, die meist zu Garben und Stengeln verwachsen sind; die Umsetzung verläuft nicht glatt, es gehen kleine SiO_2 -Mengen in die K_2CO_3 -Lösung über. Bei der Behandlung dieser K-Silicate mit NaCl -Lösung bei 100° gehen folgende Na-Verbindungen hervor:

No. 13. No. 12 14 Tage,

No. 13 a. No. 12 a 4 Tage behandelt.

Es wurde ferner No. 13 durch Behandeln mit CaCl_2 -Lösung in das Ca-Silicat No. 13 b übergeführt.

	No. 12.	No. 12 a.	No. 12 b.	No. 13.	No. 13 a.	No. 13 b.
H_2O . .	15,71	16,60	15,65	19,35	19,85	21,98
SiO_2 . .	48,05	48,00	47,30	49,21	49,03	47,74
Al_2O_3 . .	18,89	18,59	18,92	19,77	19,39	19,70
K_2O . . .	17,35	16,47	17,46	—	—	—
Na_2O . .	—	—	—	11,67	11,49	0,62
CaO . . .	—	—	—	—	—	9,96
	100	99,66	99,33	100	99,76	100

Befriedigende chemische Formeln lassen sich für diese Verbindungen nicht aufstellen, namentlich nicht für das Verhältniss von Silicat zu H_2O ; vergleicht man jedoch die Zusammensetzung obiger Verbindungen mit der der entsprechenden des Gmelinit und Chabasits, so ist die grosse Aehnlichkeit nicht zu verkennen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Umwandlungsproducte des geschmolzenen Analcims mit den K-, Na- und Ca-Verbindungen des Gmelinit und Chabasits identisch sind.

Werden die K-Silicate No. 12 a, b, c mit NaCl -Lösung bei 200 — 215° behandelt, so wandeln sich dieselben in Analcim um, wie folgende Versuche darthun.

No. 14. No. 12 78 Stunden behandelt; es hatten sich runde Körner und schlecht entwickelte Würfel gebildet.

No. 14 a. No. 12 b 228 Stunden behandelt; schlecht entwickelte Würfel.

Durch 20 tägige Behandlung mit K_2CO_3 -Lösung bei 100° , wurde der Analcim No. 14 a in den Leucit No. 14 b übergeführt.

Auch wenn man geschmolzenen Analcim direct mit Na_2CO_3 -

Lösung behandelt, bildet sich unter H_2O -Aufnahme Analcim wieder zurück und zwar sowohl nach Digestion bei 200° als auch bei 100° ; neutral reagierende Na-Salzlösungen wirken äusserst langsam auf geschmolzenen Analcim ein. Es wurde Analcimglas mit Na_2CO_3 -Lösung (16 pCt.) behandelt:

No. 15. 78 Stunden bei $200-210^\circ$.

No. 15a. $2\frac{1}{2}$ Monate bei 100° .

In beiden Fällen bildeten sich keine Krystalle, sondern runde Körner, auch ging etwas SiO_2 in die Na-Lösung über; durch 20tägige Behandlung des Analcims No. 15a mit KCl-Lösung bildete sich wieder Leucit.¹⁾ Wirkt Na_2CO_3 -Lösung bei 100° kürzere Zeit auf Analcimglas ein, so bilden sich H_2O -reichere Verbindungen, wahrscheinlich Gemenge von Analcim und dem Silicat No. 13; übrigens enthält wohl auch dieses letztere Silicat kleine Mengen Analcim beigemischt, man darf die Einwirkung von Na-Salzlösung auf das Silicat No. 12 nicht zu lange ausdehnen, weil sich dann viel Analcim bilden würde.

	No. 14.	No. 14a.	No. 15.	No. 15a.	No. 14b.
H_2O . . .	8,52	8,69	8,84	8,29	0,93
SiO_2 . . .	55,78	55,32	55,12	55,85	56,70
Al_2O_3 . . .	22,40	22,51	22,57	22,32	22,69
K_2O	—	—	—	—	19,68
Na_2O . . .	13,30	13,48	13,47	13,54	—
	100	100	100	100	000

9. Chabasit von Aussig No. 16 wird durch 1monatliche Digestion mit KCl-Lösung bei 100° in das K-Silicat No. 16a und dieses durch 10tägige Behandlung mit Na_2CO_3 -Lösung (bei 100°) in das Na-Silicat No. 16b übergeführt. Der Chabasit mit K_2CO_3 -Lösung (15 pCt.) bei 200° 100 Stunden behandelt, ergab das mit No. 16a identische Silicat No. 16c; in die K_2CO_3 -Lösung war etwas SiO_2 übergegangen.

	No. 16.	No. 16a.	No. 16b.	No. 16c.
H_2O	22,12	16,41	20,11	16,86
SiO_2	47,35	47,60	48,84	47,11
Al_2O_3 . . .	19,51	18,99	19,31	18,87
CaO	10,24	—	—	—
K_2O	1,43	17,00	—	17,16
Na_2O . . .	0,15	—	11,74	—
	100,80	100	100	100

¹⁾ Der H_2O -Gehalt dieses Leucits betrug 0,66 pCt., die Bestimmung der übrigen Stoffe vereitelte ein Unfall.

Da K- und Na-Chabasit recht ähnlich den Umwandlungsproducten des geschmolzenen Analcims No. 12 und 13 sind, letztere aber bei hoher Temperatur wieder in Analcim übergeführt werden, so lag der Gedanke nahe, dass auch der Chabasit in Analcim sich umwandeln lasse, was folgende Versuche bestätigen.

Es wurden 100 Stunden lang bei 200° erhitzt:

No. 17. Chabasit No. 16.

No. 17a. Na-Caasit No. 16 b, beide mit Na₂CO₃-Lösung (10 pCt.).

No. 17b. No. 16 a mit einer Lösung von 5 pCt. Na₂CO₃ und 15 pCt. Na Cl.

Krystalle wurden nicht erhalten, sondern waren die ursprünglich eckigen Silicattheilchen in runde Körner umgewandelt. Durch Behandeln mit KCl-Lösung wurden diese Analcime in Leucit übergeführt, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich.

No. 18. No. 17 100 Stunden bei 210°.

No. 18a. No. 17 b 20 Tage bei 100° behandelt.

Die Umwandlung des Chabasits in Analcim erfolgt auch bei 100°, jedoch sehr viel langsamer als bei 200°; es wurde der Na-Chabasit No. 16 b 3 Monate mit Na₂CO₃-Lösung (22 pCt.) bei 100° behandelt, nach welcher Zeit derselbe in den, in runden Körnern¹⁾ auftretenden Analcim No. 19 umgewandelt war. Aus diesem Versuch muss man schliessen, dass auch dem Na-Chabasit No. 16 b sehr geringe Mengen Analcim beigemischt sein müssen.

	No. 17.	No. 17a.	No. 17b.	No. 18.	No. 18a.	No. 19.
H ² O . . .	9,17	8,38	8,46	1,03	0,91	8,68
SiO ₂ . . .	54,58	55,78	55,57	55,08	56,33	54,86
Al ₂ O ₃ . . .	22,50	22,44	22,31	23,05	22,57	22,73
Na ₂ O . . .	13,75	13,40	13,36	—	—	13,73
K ₂ O . . .	—	—	—	20,84	20,19	—
	100	100	100	100	100	100

Wird Chabasit oder seine K- und Na-Substitution durch Na₂CO₃-Lösung in Analcim umgewandelt, so findet immer eine geringe SiO₂-Abspaltung statt; man durfte annehmen, dass letztere Erscheinung möglicherweise nothwendig mit der Analcimisirung zusammenhängt; zur Entscheidung der Frage wurde daher eine Analcimisirung durch eine neutral reagierende Nalzalösung angestrebt, wobei kein SiO₂-Uebergang in die Lösung stattfindet.

¹⁾ Neben den Körnern waren sehr spärliche eckige Stücke, also unveränderter Na-Chabasit, erkennbar.

Es wurde Na-Chabasit No. 17b mit NaCl-Lösung 348 Stunden bei 200—215° erhitzt, nach welcher Zeit die eckigen Stücke des Na-Chabasits bis auf äusserst geringe Reste in sehr feine runde Körner umgewandelt waren, No. 20. Durch 10 tägige Behandlung mit KCl-Lösung bei 100° wurde No. 20 in den Leucit No. 20a umgewandelt.

	No. 20.	No. 20a.
H ₂ O . . .	8,54	1,01
SiO ₂ . . .	56,11	56,56
Al ₂ O ₃ . .	22,10	22,18
K ₂ O . . .	—	20,25
Na ₂ O . . .	13,25	—
	100	100

Die Analcimisirung des Chabasits erfolgt also auch in neutral reagirender Lösung, aber sehr viel langsamer als in alkalisch reagirender; es ist ferner durchaus nöthig, den Na-Chabasit möglichst fein zu pulvern, am besten zu schlämmen, weil sonst die Analcimisirung ausserordentlich verzögert wird. Auch der natürliche Chabasit sowie der K-Chabasit werden durch NaCl-Lösung bei 200° analcimsirt, aber die Umwandlung dauert sehr viel länger als bei dem Na-Chabasit.

Sehr merkwürdig ist es, dass zur Analcimisirung von Na-Chabasit die Gegenwart von Wasser nothwendig ist; Na-Chabasit, trocken erhitzt, geht nicht in Analcin über. Glüht man Na-Chabasit schwach und befeuchtet mit H₂O, so wird unter Erwärmen fast alles verlorene Wasser wieder aufgenommen. Ein Na-Chabasit von 20,32 pCt. H₂O hatte durch schwaches Glühen 18,80 pCt. H₂O verloren; wieder hydratisirt und dann stark geglüht, zeigte er einen H₂O-Verlust von 19,50 pCt. Um zu ermitteln, ob nicht lange anhaltendes Erhitzen bei 200—220° den trocknen Na-Chabasit analcimsirt, also unter Umständen, wo die Verbindung bei H₂O-Gegenwart umgewandelt wird, wurde Na-Chabasit 2060 Stunden bei 200—220° erhitzt und hatte dann 12,40 pCt. H₂O verloren, welches er jedoch beim Befeuchten, unter starkem Erwärmen, vollständig wieder aufnahm. Hieraus erklärt sich auch, warum grössere Stücke von Na-Chabasit durch NaCl-Lösung so langsam analcimsirt werden; das zu dieser Umbildung nöthige H₂O kommt nur sehr langsam mit den Molekeln eines grösseren Stückchens in Berührung.

Es wurden ferner Versuche mit dem SiO₂-reichen Chabasit von Oberstein No. 21 angestellt.

No. 21a. 1 Monat mit KCl-Lösung.

No. 21 b. No. 21 a 2 Wochen mit NaCl-Lösung bei 100° behandelt.

No. 21 c. No. 21 b 317 Stunden bei 210—220° mit NaCl-Lösung erhitzt; die eckigen Stückchen des Na-Chabasits waren in runde Körner verwandelt.

No. 21 d. No. 21 c 10 Tage mit KCl-Lösung bei 100° behandelt.

	No. 21.	No. 21a.	No. 21b.	No. 21c.	No. 21d.
H ₂ O . . .	21,93	16,70	20,32	9,25	0,94
SiO ₂ . . .	49,00	49,87	50,40	56,79	58,28
Al ₂ O ₃ . .	18,29	17,76	18,26	21,00	21,12
CaO . . .	9,15	—	—	—	—
K ₂ O . . .	1,34	15,67	0,22	—	19,66
Na ₂ O . .	0,61	—	10,80	12,96	—
	100,32	100	100	100	100

Der SiO₂ reiche Chabasit zeigt dasselbe Verhalten wie der SiO₂ arme.

10. Gmelinit von Glenarm No. 22 (Spuren Gangart enthaltend) war durch 76stündige Behandlung mit K₂CO₃-Lösung (15 pCt.) bei 200° in das Silicat No. 22a umgewandelt, welches zum kleinsten Theil in Säulen krystallisirt war, auch war SiO₂ in die K₂CO₃-Lösung übergegangen; wahrscheinlich gehören die Säulen einer H₂O ärmeren Verbindung an. Durch 76 stündige Behandlung des Gmelinites mit Na₂CO₃-Lösung (10 pCt.) bei 200° wurde er in einen Analcim No. 22b übergeführt; auffallender Weise hatte sich hierbei die ursprünglich eckige Gestalt der Gmelinittheilchen nicht verändert. Es wurde eine neue Probe Gmelinit von Glenarm ¹⁾ 200 Stunden bei 210—220° mit Na₂CO₃-Lösung behandelt, aber auch hier zeigte der gebildete Analcim No. 23 die eckige Gestalt des Gmelinitpulvers. Durch 76stündige Behandlung von No. 23 mit KCl-Lösung bei 200° wurde der Leucit No. 23a erhalten.

	No. 22.	No. 22a.	No. 22b.	No. 23.	No. 23a.
H ₂ O . . .	19,44	15,04	8,78	8,54	0,64
SiO ₂ . . .	48,22	46,17	54,47	53,67	54,14
Al ₂ O ₃ . .	20,16	20,13	23,54	23,60	24,00
CaO . . .	0,62	—	—	—	—
K ₂ O . . .	1,42	18,66	—	—	21,22
Na ₂ O . .	10,14	—	13,21	14,19	—
	100	100	100	100	100

¹⁾ Die Analyse unterblieb wegen Mangel an Substanz.

Eine neue Probe Gmelinit war durch 1 monatliche Behandlung mit K_2CO_3 -Lösung bei 100° in das Silicat No. 24 verwandelt. Nach 150 stündiger, bei 200 — 210° stattfindender Behandlung von No. 24 mit einer Lösung, die 15 pCt. NaCl und 5 pCt. Na_2CO_3 enthielt, wurde der in runden Körnern ausgebildete Analcim No. 24a erhalten. Derselbe, 75 Stunden mit KCl-Lösung bei 200° erhitzt, gab der Leucit No. 24b.

	No. 24	No. 24a.	No. 24b.
H_2O . . .	17,26	9,00	0,70
SiO_2 . . .	44,83	52,12	52,83
Al_2O_3 . . .	20,19	24,07	24,81
K_2O . . .	17,72	—	21,66
Na_2O . . .	—	14,81	—
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	100	100

Der Gmelinit, der die Zusammensetzung eines Na-Chabasits hat, zeigt dieselben Umwandlungen wie letztere Verbindung. Man darf annehmen, dass der Gmelinit sich im Allgemeinen nicht aus sehr heißen, Na_2CO_3 haltigen Lösungen abgesetzt hat, unter diesen Umständen wäre er in Analcim umgewandelt worden.

11. Der Phakolith von Salesl No. 25 wurde durch Digestion mit KCl-Lösung und darauf folgende mit NaCl-Lösung in einen Na-Phakolith umgewandelt. Letzterer, 150 Stunden bei 210 — 220° mit NaCl-Lösung erhitzt, wurde in den Analcim No. 25a übergeführt, wobei die eckigen Stückchen des Pulvers verschwanden und statt derer feine runde Körner auftraten. Eine 7 tägige Behandlung bei 100° mit KCl-Lösung wandelt diesen Analcim in den Leucit No. 25b um.

	No. 25.	No. 25a.	No. 25b.
H_2O . . .	21,88	8,72	0,96
SiO_2 . . .	48,35	57,06	57,39
Al_2O_3 . . .	18,63	21,35	22,08
CaO . . .	9,26	—	—
K_2O . . .	1,69	—	19,57
Na_2O . . .	0,19	12,87	—
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	100	100

12. Der Seebachit von Richmond No. 26 wurde durch 2 monatliche Digestion mit KCl-Lösung bei 100° in das K-Silicat No. 26a umgewandelt. Das gleiche Silicat No. 26b wurde erhalten, als der Seebachit 170 Stunden bei 200 — 210° mit einer Lösung behandelt wurde, die 8 pCt. K_2CO_3 und

15 pCt. KCl enthielt; dabei war ein kleiner Theil des Pulvers in Krystallsäulen umgewandelt, welche wohl einem H_2O -ärmeren Silicat angehören. Durch 20 tägige Behandlung von No. 26a mit NaCl-Lösung bei 100° wurde der Na-Seebachit No. 26c erhalten. No. 26a 150 Stunden bei $200 - 210^\circ$ mit einer Lösung behandelt, die 15 pCt. NaCl und 5 pCt. Na_2O_3 enthielt, wurde in den in runden Körnern auftretenden Analcim No. 26d umgewandelt. Durch 100stündige Behandlung mit KCl-Lösung bei $200 - 215^\circ$ wurde dieser Analcim in den Leucit No. 26e übergeführt.

No. 26f. Der Versuch No. 26d wiederholt; es hatten sich meist gut entwickelte Würfel gebildet, dazwischen äusserst selten Säulen.

No. 26g. No. 26f 100 Stunden mit KCl-Lösung bei 210° behandelt.

Uebrigens wird die Umwandlung des Na-Seebachits zu Analcim schon durch Erhitzen mit reinem H_2O bewirkt. Die Probe No. 26c war nach 175stündigem Erhitzen bei $210 - 225^\circ$ zum grössten Theil in Würfel umgewandelt, und betrug der H_2O -Gehalt dieses Gemenges 10,36 pCt.

	No. 26.	No. 26a.	No. 26b.	No. 26c.
H_2O . . .	21,23	16,96	16,65	20,40
SiO_2 . . .	44,30	43,75	44,21	45,44
Al_2O_3 . .	21,66	20,43	20,49	21,27
CaO . . .	5,89	—	—	—
K_2O . . .	2,00	18,85	18,65	—
Na_2O . .	4,92	—	—	12,89
	100	100	100	100
	No. 26d.	No. 26e.	No. 26f.	No. 26g.
H_2O . . .	8,75	0,57	8,64	0,56
SiO_2 . . .	51,59	51,70	52,05	52,49
Al_2O_3 . .	24,68	25,87	24,33	25,31
K_2O . . .	—	21,86	—	21,64
Na_1O . .	14,98	—	14,98	—
	100	100	100	100

13. Der Herschelit von Acireale No. 27 wurde durch 1 monatliche Digestion mit KCl-Lösung bei 100° in das K-Silicat No. 27a umgewandelt. Wird jedoch Herschelit 150 Stunden bei $210 - 220^\circ$ mit einer Lösung behandelt, die 8 pCt. K_2CO_3 und 15 pCt. KCl enthält, so bildet sich, abweichend vom Seebachit, das H_2O -ärmere, in kleinen Säulen krystallisirte K-Silicat No. 27b, welches wohl auch dem K-Gmelinit

No. 22 a und dem K-Seebachit No. 26 b beigemischt war. No. 27 b hat dieselbe Zusammensetzung wie der später zu besprechende K-Phillipsit, auch konnte durch Behandlung des Labradors von Helsingfors in Finland mit K_2CO_3 -Lösung bei 210° ein Silicat von derselben Zusammensetzung erhalten werden. ¹⁾ Das Zusammenvorkommen von Herschelit und Phillipsit ist nach diesem Versuche sicher kein zufälliges, worauf schon früher (1876, pag. 546) hingedeutet ist; die beiden Minerale sind sehr wahrscheinlich verschiedene Hydrate ein und desselben Silicats. Wenn die Temperatur das einzige Bedingende wäre, so dürfte man sagen: Phillipsit bildet sich bei erhöhter, Herschelit (Seebachit) bei niedriger Temperatur, bei mittleren Temperaturen bilden sich beide gleichzeitig; aber es werden wohl noch andere Bedingungen vorhanden sein, die durch Versuche zu ermitteln sind.

No. 27 c. No. 27 a 18 Tage mit NaCl-Lösung bei 100° behandelt.

No. 27 d. In runden Körnern ausgebildeter Analcim, erhalten aus No. 27 c durch 170 stündige Behandlung bei $210 - 220^\circ$ mit einer Lösung von 5 pCt. Na_2CO_3 und 15 pCt. NaCl.

No. 27 e. No. 27 d 75 Stunden bei $200 - 210^\circ$ mit KCl-Lösung behandelt.

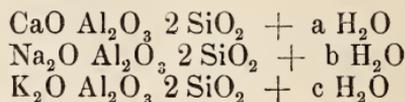
Durch 10 tägige Behandlung von No. 27 e mit NaCl-Lösung bei 100° bildet sich der Analcim No. 27 f wieder zurück.

	No. 27.	No. 27a.	No. 27b.	No. 27c.
H_2O . . .	21,57	16,84	12,15	20,54
SiO_2 . . .	44,12	44,08	46,34	45,68
Al_2O_3 . . .	21,27	20,41	21,96	21,28
CaO . . .	5,05	—	—	—
K_2O . . .	1,23	18,67	19,55	—
Na_2O . .	6,76	—	—	12,50
	100	100	100	100

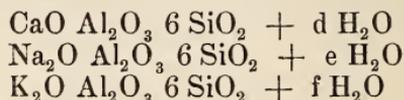
	No. 27d.	No. 27e.	No. 27f.
H_2O . . .	8,55	0,49	8,54
SiO_2 . . .	51,96	52,74	52,16
Al_2O_3 . . .	24,52	52,20	24,44
K_2O . . .	—	21,57	—
Na_2O . . .	14,97	—	14,86
	100	100	100

¹⁾ Da die Untersuchung über den Labrador noch nicht abgeschlossen ist, so unterbleibt die Veröffentlichung der Analyse.

14. Chabasit, Gmelinit, Herschelit, Seebachit und Phakolith sind schon aus krystallographischen Gründen als zusammengehörige Glieder einer Gruppe gedeutet worden; die K- und Na-Substitutionen obiger Minerale zeigen zum Theil grosse Uebereinstimmung der chemischen Zusammensetzung unter sich sowie mit den Umwandlungsproducten des geschmolzenen Analcims No. 12 und 13. Man darf auch hierin eine Stütze sehen für die Annahme, dass alle von No. 12 an untersuchten Silicate, in chemischer Hinsicht, in dieselbe Gruppe von Verbindungen gehören. Man hat oben genannte Minerale als durch Vereinigung eines basischen und eines sauren Endgliedes entstanden gedeutet, doch hat sich auf dieser Grundlage keine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung erzielen lassen. Es wäre aber möglich, dass obige Minerale Mischungen von 6 Endgliedern wären: 3 basischen und 3 sauren. Die basischen würden durch die allgemeinen Formeln ausgedrückt:



die sauren durch:



Es ist wiederholt (1876, p. 568 und 1883, p. 573) festgestellt, dass in der Regel der Krystallwassergehalt steigt, wenn in einer K-Verbindung das K durch Na ersetzt wird, und ebenso, wenn Na durch Ca vertreten wird; die Annahme von 6 Endgliedern ist also nicht völlig begründet, übrigens brauchen nicht alle 6 gleichzeitig mit einander verbunden zu sein. Es ist nun klar, dass nach dieser Hypothese Proben desselben Minerals genau dasselbe Verhältniss von SiO_2 zu den einzelnen feuerbeständigen Basen zeigen können und doch einen verschiedenen H_2O -Gehalt aufweisen. Die Annahme von 6¹⁾ Endgliedern lässt sich vielleicht für alle Alhaltigen Zeolithe machen, doch ist die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass bei der Verbindung dieser Glieder mit einander ein Theil des Krystallwassers austritt und, als sogenanntes Halhydratwasser, durch andere Glieder vertreten wird. Welche Zusam-

¹⁾ Führen die Zeolithe neben Ca, K, Na noch Ba, so sind 8 Endglieder anzunehmen.

mensetzung den Endgliedern der Chabasitgruppe zukommt, lässt sich zur Zeit nicht angeben; nach noch nicht zum Abschluss gelangten Versuchen besitzt ein saures Endglied möglicherweise die Formel: $K_2O Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 6H_2O$.

15. Die Frage nach der Natur des H_2O in den Zeolithen lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, aus dem Umstande jedoch, dass K-Chabasit nach schwachem Glühen fast alles verlorene H_2O wieder aufnimmt, dürfte es vielleicht erlaubt sein anzunehmen, dass die Minerale der Chabasitgruppe nur Krystallwasser enthalten. Gewöhnlich wird H_2O , das nach dem Glühen nicht wieder aufgenommen wird, als basisches angesehen, aber das ist nicht nothwendig. Die Wiederhydratation einer Verbindung hängt ab, einmal von der Natur der Verbindung, von der Temperatur, bei welcher entwässert wird, und wahrscheinlich auch von der Dauer des Glühens, bei gleichbleibender Temperatur. Bittersalz und Gyps, bei mässiger Hitze entwässert, hydratisiren sich mit Leichtigkeit wieder, dagegen heftig geglüht, nimmt wohl $Mg SO_4$ sofort wieder H_2O auf, nicht aber der $Ca SO_4$. Alle in dieser Arbeit untersuchten K-Verbindungen, wenn sie nicht bei zu starker Glühhitze entwässert werden, nehmen sofort, unter bedeutender Erwärmung, fast alles verlorene H_2O auf; die entsprechenden Na-Verbindungen, unter denselben Umständen entwässert, erwärmen sich, beim Befeuchten mit H_2O , entweder gar nicht, oder sehr viel schwächer als die K-Verbindungen. Bei den Na-Verbindungen der SiO_2 -reichen Zeolithe Desmin, Chabasit, Stilbit, wurde ferner beobachtet, dass sie nach dem Entwässern theilweise ihre leichte Zerlegbarkeit durch HCl eingebüsst hatten. Die Frage von der Wiederhydratation wird dadurch noch verwickelt, dass aus der nicht sofort eintretenden Wiederhydratation einer geglühten Verbindung keineswegs geschlossen werden darf auf die Unfähigkeit überhaupt H_2O aufzunehmen; nur die Geschwindigkeit der Wiederhydratation kann herabgedrückt sein. Stark geglühter Gyps und Anhydrit gehen noch immer in Gyps über, aber sehr langsam; entwässerter Analcim nimmt nach DAMOUR (Annales de chim. 1858, p. 53, 453) kein H_2O auf; als jedoch ein solcher 150 Stunden bei $200 - 210^\circ$ im Digestor mit reinem H_2O erhitzt wurde, war der ursprüngliche Wassergehalt wieder aufgenommen. Die ganze Frage kann nur durch eingehende Versuche gelöst werden. Ein kleiner Theil des Wassers in den Zeolithen wird hartnäckig zurückgehalten und entweicht erst bei Temperaturen, wo moleculare Umänderungen des Silicats eintreten; alsdann tritt beim Befeuchten des geglühten Pulvers entweder

eine unvollständige oder gar keine Wiederhydratation ein, auch ist die Zerlegbarkeit durch Säuren bisweilen herabgesetzt. Man hat diesen schwer abspaltbaren H_2O -Rest als basisches H_2O gedeutet, doch ohne zwingenden Grund, auch das Krystallwasser mancher Verbindungen entweicht bei Temperaturen, wo schon ein theilweiser Zerfall der ganzen Verbindung eintritt; so giebt nach BÜHRIG's Versuchen (Journal f. pr. Chem. 1875, 12, pag. 225) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ die letzten Antheile Krystallwasser erst bei einer Temperatur ab, wo schon geringe Mengen SO_3 entweichen, auch $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ verliert mit dem Krystallwasser auch einen Theil der CO_2 . Diese Frage soll noch später besprochen werden.

16. Analcim, im natürlichen Zustande sowie durch schwaches Glühen entwässerter, mit K_2CO_3 -Lösung bei 200° behandelt, wird in Leucit umgewandelt, und zwar zeigte der im ersten Falle erhaltene Leucit einen H_2O -Gehalt von 1,11 pCt., der im zweiten Falle erhaltene einen solchen von 1,04 pCt. Wird dagegen Analcim zu Glas geschmolzen und dann mit K_2CO_3 -Lösung bei 200° behandelt, so bilden sich H_2O reiche Verbindungen, jedoch einen geringeren H_2O -Gehalt zeigend als die bei 100° erhaltenen Producte No. 12, a, b, in Uebereinstimmung mit der bekannten Erfahrung, dass sich bei höherer Temperatur H_2O ärmere Verbindungen bilden als bei niederer.

Es wurde geschmolzener Analcim 78 Stunden bei 200° mit K_2CO_3 -Lösung (20 pCt.) behandelt in folgenden 3 Proben: No. 28, 28 a, 28 b; es ging etwas SiO_2 in die Lösung über und bestand das neugebildete Product aus kleinen, zu Stengeln vereinigten Krystallsäulen. Eine befriedigende chemische Formel lässt sich nicht aufstellen, da wohl Gemenge vorliegen, und zwar wahrscheinlich von dem H_2O reicheren Silicat No. 12 und einem H_2O ärmeren. Zur Entscheidung der Frage, ob das H_2O reiche Silicat No. 12, das sich bei 100° bildet, überhaupt bei höherer Temperatur beständig ist, wurde die Na-Verbindung No. 13 a mit K_2CO_3 -Lösung (15 pCt.) bei 200 — 205° 78 Stunden erhitzt und gab das Silicat No. 28 c; dieses ist mit dem Silicat No. 12 a identisch. Als aber derselbe Versuch bei höherer Temperatur (220 — 225°) wiederholt wurde, bildete sich die H_2O arme Verbindung No. 28 d. Nach diesen Versuchen ist die Annahme von Gemengen H_2O ärmerer und -reicherer Verbindungen für die Proben No. 28, a, b nicht unwahrscheinlich.

	No. 28.	No. 28a.	No. 28b.	No. 28c.	No. 28d.
H ₂ O . . .	13,27	12,19	12,45	16,22	11,86
SiO ₂ . . .	47,16	48,74	49,25	47,66	48,20
Al ₂ O ₃ . . .	20,87	20,46	20,66	19,50	21,15
K ₂ O . . .	18,70	18,61	16,94	16,27	18,79
Na ₂ O . . .	—	—	0,70	0,35	—
	100	100	100	100	100

Es wurden 14 Tage bei 100° behandelt:

No. 29. No. 28 mit Na₂CO₃-Lösung.

No. 29a. No. 28a mit NaCl-Lösung.

Es ist auffallend, dass auch bei lange dauernder Einwirkung von Na-Salzlösung ein kleiner Rest des K hartnäckig zurückgehalten wird.

Erhitzt man dagegen die K-Silicate bei 200° mit Na-Salzlösungen, so bildet sich wieder Analcim und es geht die Analcimisirung in alkalisch reagirender Lösung rascher vor sich als in neutraler.

Es wurden bei 200° erhitzt:

No. 30. No. 28 b mit NaCl-Lösung 78 Stunden; es hatten sich sehr schlecht entwickelte Würfel gebildet.

No. 30a. No. 29a mit Na₂CO₃-Lösung (10 pCt.) 78 Stunden; runde Körner und äusserst spärliche feine Säulen.

No. 30b. No. 28 mit NaCl-Lösung 150 Stunden; runde Körner.

No. 30c. Leucit, erhalten durch 75stündige Behandlung von No. 30b mit KCl-Lösung bei 200°.

	No. 29.	No. 29a.	No. 30.	No. 30a.	No. 30b.	No. 30c.
H ₂ O . . .	16,35	16,37	8,78	8,41	8,40	0,48
SiO ₂ . . .	48,67	49,27	54,65	53,79	53,47	53,92
Al ₂ O ₃ . . .	21,55	21,21	22,83	23,56	23,59	24,13
K ₂ O . . .	2,63	1,15	—	—	—	21,47
Na ₂ O . . .	10,80	12,00	13,74	14,24	14,54	—
	100	100	100	100	100	100

Leucit vom Vesuv, mit K₂CO₃-Lösung (12 pCt.) 174 Stunden bei 190 — 200° erhitzt, war fast unverändert geblieben, nur der H₂O-Gehalt war von 0,3 pCt. auf 0,76 pCt. gestiegen, No. 31.

Wurde jedoch der Leucit im Knallgas zu einem klaren Glas geschmolzen und dann genau den gleichen Umständen ausgesetzt, wie im vorigen Versuch, so bildete sich unter geringer SiO₂-Abspaltung das Silicat No. 31a, welches dieselbe Zusammensetzung besitzt wie No. 28 a, b. Durch

126 stündige Behandlung mit NaCl-Lösung bei 300° wird No. 31a in den Analcim No. 31b umgewandelt.

	No. 31.	No. 31a.	No. 31b.
H ₂ O . . .	0,76	11,75	8,52
SiO ₂ . . .	54,76	48,56	53,77
Al ₂ O ₃ . .	23,62	20,88	23,76
K ₂ O . . .	20,86	18,81	—
Na ₂ O . . .	—	—	13,95
	100	100	100

17. Leonhardit von Schemnitz No. 32 wurde 150 Stunden mit K₂CO₃-Lösung (10 pCt.) bei 200—215° erhitzt und gab das Silicat No. 32a. Wesentlich dasselbe Product No. 32b wurde durch 9 monatliche Behandlung des Leonhardits mit K₂CO₃-Lösung (30 pCt.) bei 100° erhalten.

No. 32a. No. 32a 5 Monate mit NaCl-Lösung bei 100° behandelt.

Durch 200 stündige Behandlung mit Na₂CO₃-Lösung (8 pCt.) bei 210° wurde No. 32a in den, in runden Körnern auftretenden Analcim No. 32d umgewandelt; dieser Analcim wird durch 75 stündige Behandlung mit KCl-Lösung bei 200° in den Leucit No. 32e übergeführt.

	No. 32.	No. 32a.	No. 32b.	No. 32c.	No. 32d.	No. 32e.
H ₂ O . . .	13,94	12,83	13,16	17,30	8,64	0,53
SiO ₂ . . .	52,01	48,13	48,37	49,34	53,87	54,09
Al ₂ O ₃ . .	22,08	20,40	20,37	21,09	23,29	33,75
CaO . . .	11,39	—	—	—	—	—
K ₂ O . . .	0,50	18,64	18,07	1,19	—	21,63
Na ₂ O . . .	0,16	—	—	11,08	14,20	—
	100,08	100	99,97	100	100	100

Caporcianit von Monte Catini 170 Stunden mit K₂CO₃-Lösung (10 pCt.) bei 200—210° behandelt, gab das Silicat No. 33.

Caporcianit 7 Monate mit K₂CO₃-Lösung (30 pCt.) bei 100° behandelt, gab die H₂Oreichere Verbindung No. 33a.

Caporcianit 173 Stunden mit Na₂CO₃-Lösung bei 210—220° behandelt, war in den Analcim No. 33b verwandelt, welcher durch 75 stündige Behandlung mit KCl-Lösung bei 200° in den Leucit No. 33c übergeführt wurde.

No. 33d. Analcim, erhalten durch 78 stündige Behandlung des früher (1883, pag. 613, No. 53b) analysirten Na-Caporcianits mit Na₂CO₃-Lösung (10 pCt.) bei 200°.

	No. 33.	No. 33a.	No. 33b.	No. 33c.	No. 33d.
H ₂ O . . .	12,37	15,44	8,51	0,65	8,25
SiO ₂ , . .	47,79	45,55	53,25	53,86	53,65
Al ₂ O ₃ . . .	21,00	20,31	23,84	23,95	23,80
K ₂ O . . .	18,84	18,70	—	21,54	—
Na ₂ O . .	—	—	14,40	—	14,30
	100	100	100	100	100

Laumontit von Huelgoët No. 34 174 Stunden bei 200 — 210° mit K₂CO₃-Lösung (10 pCt.) behandelt, gab das Silicat No. 34 a. Laumontit, 8 Monate mit K₂CO₃-Lösung (30 pCt.) bei 100° behandelt, gab das H₂O reichere Silicat No. 34 b.

Durch Erhitzen von No. 34 a mit Na-Salzlösungen bei 200—210° wurden die Anacime erhalten:

No. 34 c. 170 Stunden mit NaCl-Lösung; in Würfeln.

No. 34 d. 100 Stunden mit einer Lösung von 5 pCt. Na₂CO₃ und 15 pCt. NaCl; runde Körner.

Durch 74stündige Behandlung mit KCl-Lösung bei 210° wurde No. 34 d in den Leucit No. 34 e umgewandelt.

No. 34 f. Laumontit 174 Stunden bei 200 — 210° mit Na₂CO₃-Lösung (15 pCt.) behandelt; runde Körner.

No. 34 g. No. 34 f 100 Stunden mit KCl-Lösung bei 200 — 210° behandelt.

	No. 34.	No. 34a.	No. 34b.	No. 34c.	No. 34d.	No. 34e.
H ₂ O . . .	15,74	12,75	14,56	9,09	8,75	0,47
SiO ₂ . . .	50,45	47,51	47,20	53,27	53,19	53,87
Al ₂ O ₃ . . .	22,03	20,99	20,01	23,45	23,60	24,26
CaO . . .	12,17	—	—	—	—	—
K ₂ O . . .	—	18,75	18,23	—	—	21,40
Na ₂ O . .	—	—	—	14,19	14,46	—
	100,39	100	100	100	100	100

	No. 34f.	No. 34g.
H ₂ O . . .	8,43	0,69
SiO ₂ . . .	53,65	54,37
Al ₂ O ₃ . . .	23,73	23,73
K ₂ O . . .	—	21,30
Na ₂ O . . .	14,19	—
	100	100

Diese Versuche erläutern die Bildungsweise der bekannten Pseudomorphose von Analcim nach Laumontit.

Laumontit vom Plauen'schen Grunde wurde durch 174-stündige Einwirkung von Na_2CO_3 -Lösung (20 pCt.) bei $200 - 210^\circ$ in den Analcim No. 35 umgewandelt; runde Körner.

No. 35 a. No. 35 1 Monat mit K_2CO_3 -Lösung bei 100° .

No. 35 b. Laumontit 174 Stunden bei $200 - 210^\circ$ mit K_2CO_3 -Lösung (10 pCt.).

No. 35 c. No. 35 b 1 Monat mit NaCl -Lösung bei 100° .

No. 35 d. No. 35 c 100 Stunden bei $200 - 210^\circ$ behandelt mit einer Lösung von 5 pCt. NaCl ; runde Körner, schlecht entwickelte Würfel und sehr spärliche Säulen.

	No. 35.	No. 35a.	No. 35b.	No. 35c.	No. 35d.
H_2O	8,81	1,45	12,25	16,57	8,61
SiO_2	52,82	52,69	46,67	47,39	52,03
Al_2O_3	24,03	24,43	21,50	21,99	24,46
K_2O	—	21,43	19,58	2,75	—
Na_2O	14,34	—	—	11,30	14,90
	100	100	100	100	200

Die bei 200° erzielten K-Substitutionsproducte des Laumontits, Leonhardits und Caporcianits sind wohl mit den aus geschmolzenem Analcim hergestellten (No. 28, a, b) identisch; bei 100° geben Laumontit und Caporcianit H_2O reichere K-Verbindungen, die vielleicht mit den aus geschmolzenem Analcim (No. 12, a) gewonnenen identisch sind; der geringere H_2O -Gehalt von No. 34 b erklärt sich möglicherweise durch eine Beimengung des H_2O armen Silicats, ja vielleicht geht die H_2O reichere Verbindung auch bei 100° , durch lange Einwirkung von K_2CO_3 -Lösung, völlig in die H_2O ärmere über.

18. Durch Behandeln von Barytharmotom mit KCl -Lösung wurde K-Harmotom hergestellt (1883, pag. 613); letztere Verbindung mit NaCl -Lösung 491 Stunden bei $200 - 210^\circ$ erhitzt, wurde in den Analcim No. 36 übergeführt, wobei die eckigen Stückchen des Pulvers in sehr feine runde Körner umgewandelt wurden. Durch 14 tägige Behandlung mit KCl -Lösung bei 100° ging der Analcim in den Leucit No. 36a über.

	No. 36.	No. 36a.
H_2O	8,59	0,71
SiO_2	57,75	58,33
Al_2O_3	21,05	21,63
K_2O	—	19,33
Na_2O	12,61	—
	100	100

19. Der Phillipsit von Acireale No. 37¹⁾ wird durch 20 tägige Digestion mit KCl-Lösung bei 100° in das Silicat No. 37a umgewandelt. Dasselbe Silicat No. 37b wird auch erhalten durch 146 stündige Digestion bei 210—220° mit einer Lösung, die 10 pCt. K₂CO₃ und 5 pCt. KCl enthielt.

No. 37c. In Würfeln ausgebildeter Analcim, dem sehr spärliche Säulen beigemischt waren; derselbe wurde erhalten durch Digestion von No. 37a bei 200—210° mit einer Lösung, die 5 pCt. Na₂CO₃ und 15 pCt. NaCl enthielt.

	No. 37.	No. 37a.	No. 37b.	No. 37c.
H ₂ O	17,24	13,10	12,00	8,42
SiO ₂	46,87	45,77	45,41	50,43
Al ₂ O ₃	21,78	22,02	22,59	25,38
CaO	2,67	—	—	—
K ₂ O	3,72	19,11	20,00	—
Na ₂ O	7,72	—	—	15,77
	100	100	100	100

No. 28. Phillipsit von Richmond; kommt mit dem Seebacht No. 27 zusammen vor.

No. 38a. No. 38 174 Stunden bei 200—215° behandelt mit einer Lösung von 10 pCt. KCl und 10 pCt. K₂CO₃.

No. 38b. No. 38a 144 Stunden bei 200—210° behandelt mit einer Lösung, die 15 pCt. NaCl und 5 pCt. Na₂CO₃ enthielt; Würfel mit sehr spärlichen Säulen.

No. 38c. No. 38b 14 Tage mit KCl-Lösung bei 100° behandelt.

	No. 38.	No. 38a.	No. 38b.	No. 38c.
H ₂ O	16,62	12,18	8,37	0,99
SiO ₂	45,60	45,50	50,99	52,15
Al ₂ O ₃	22,70	22,32	25,33	25,58
CaO	4,52	—	—	—
K ₂ O	6,05	20,00	—	21,28
Na ₂ O	4,51	—	15,31	—
	100	100	100	100

20. No. 39. Stilbit von Berufjord, Island.

No. 39a. No. 39 1½ Monate mit KCl-Lösung bei 100° behandelt.

No. 39b. No. 39a 14 Tage mit NaCl-Lösung bei 100°.

¹⁾ Kommt zusammen mit dem Herschelit No. 27 vor.

In der Absicht, den Analcim herzustellen, wurde der Na-Stilbit No. 39 b 1355 Stunden bei 210—220° mit NaCl-Lösung erhitzt, wobei sich die Verbindung No. 39 c bildete; wie von 8 zu 8 Tagen vorgenommene Untersuchungen lehrten, erfolgt die Umwandlung äusserst langsam, erst nach obiger Stundenzahl waren sämtliche eckige Stücke des Na-Stilbits verschwunden und in sehr feine runde Körner verwandelt. Die Analcimisirung ist jedoch noch nicht zu Ende gelangt, wie der hohe H₂O-Gehalt in No. 39 c und besonders der Umstand lehrt, dass nach 79stündiger Behandlung von No. 39 c mit KCl-Lösung bei 210—220°, statt eines H₂O-freieren Leucits, ein Silicat mit 2,26 pCt. H₂O erhalten wurde.

	No. 39.	No. 39a.	No. 39b.	No. 39c.
H ₂ O	16,20	12,15	15,47	9,27
SiO ₂	57,97	57,21	58,14	62,56
Al ₂ O ₃ . . .	16,48	16,34	16,72	17,56
CaO	7,43	—	—	—
K ₂ O	0,52	14,30	0,78	—
Na ₂ O	1,40	—	8,89	10,61
	100	100	100	100

Da das eben beschriebene Verfahren der Analcimisirung wenig geeignet ist, gelangten folgende zur Prüfung auf ihre Verwendbarkeit. Die an anderen Zeolithen ausgeführte Analcimisirung hatte ausnahmslos ergeben, dass dieser Vorgang in alkalisch reagirender Na-Salzlösung rascher erfolgt als in neutraler; dasselbe war also auch für den Stilbit zu erwarten, nur die zweckmässige Zusammensetzung der Lösung ist durch ein mühevolleres Versuchen zu ermitteln. Na₂CO₃ oder Na₂SiO₃ sind nicht anwendbar, weil sie immer vom Stilbit SiO₂ abspalten, andere Stoffe thun dies gleichfalls bei stärkerer Concentration. Der Na-Stilbit, der äusserst fein gepulvert sein muss, wurde 75 Stunden bei 195—205° mit folgender Lösung behandelt: 3 Theile Na₂O 2 SiO₂, 10 NaCl und 60 H₂O; es bildete sich der SiO₂ reichste Analcim No. 39 d, unter dem Mikroskop war keine Spur eckiger Stücke wahrnehmbar, nur runde Körner mit äusserst spärlichen Säulen vermengt. Der Analcim wurde durch 75 stündige Behandlung mit KCl-Lösung bei 200° in den SiO₂ reichsten Leucit No. 39 e umgewandelt. Durch 6 tägige Behandlung mit NaCl-Lösung bei 100° wurde der Leucit wieder in den Analcim No. 39 f zurückgeführt. Es wurde ferner Na-Stilbit mit folgender Lösung erhitzt: 2 Theile Borax (Na₂O 2 B₂O₃ 10 H₂O), 10 NaCl und 70 H₂O.

No. 39 g. 78 Stunden bei 200—210°; runde Körner mit äusserst spärlichen eckigen Stücken.

No. 39h. 197 Stunden bei 210—215°; nur runde Körner. In keinem Fall fand eine Abspaltung von SiO_2 aus dem Silicat statt.¹⁾

No. 39i. No. 39h 78 Stunden mit KCl-Lösung bei 210—215° behandelt.

No. 39k. Na-Stilbit 74 Stunden bei 220° erhitzt mit folgender Lösung: 3 Theile $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 10 NaCl und 70 H_2O ; runde Körner und etwas eckige Stücke.

No. 39l. No. 39k 79 Stunden mit KCl-Lösung bei 210° erhitzt.

A: Procentische Zusammensetzung eines Silicats von der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2) + 8\text{H}_2\text{O}$.

	No. 39d.	No. 39e.	No. 39f.	No. 39g.	No. 39h.	No. 39i.
H_2O . . .	8,53	0,92	8,61	8,77	8,69	1,24
SiO_2 . .	62,54	64,27	62,87	62,22	62,68	63,89
Al_2O_3 . .	17,99	18,15	17,71	17,74	17,56	18,00
K_2O . . .	—	16,66	—	—	—	16,87
Na_2O . .	10,94	—	10,81	11,27	11,07	—
	100	100	100	100	100	100

	No. 39k.	No. 39l.	A.
H_2O . . .	8,73	1,24	8,38
SiO_2 . . .	62,32	63,41	62,94
Al_2O_3 . .	18,21	18,72	17,84
K_2O . . .	—	16,63	—
Na_2O . .	10,74	—	10,84
	100	100	100

Mit anderen alkalisch reagirenden Na-Salzen sind keine Versuche angestellt; es würde sich empfehlen, auch organisch-saure Na-Salze zu durchmustern.

21. No. 40. Desmin von den Faröern.

No. 40a. Desmin 1 Monat mit KCl-Lösung bei 100° behandelt.

No. 40b. No. 40a 14 Tage mit NaCl-Lösung bei 100° behandelt.

Der Na-Desmin No. 40b wurde 1029 Stunden mit NaCl-Lösung bei 210—220° behandelt und gab das Silicat No. 40c;

¹⁾ Boraxlösung nimmt eine bedeutende Menge trockener, amorphes SiO_2 auf; concentrirte Boraxlösung wird wohl auch von sauren Silicaten SiO_2 abspalten.

dabei waren die eckigen Stücke des Pulvers, bis auf Spuren, in feine runde Körner verwandelt. No. 40c, 190 Stunden mit KCl-Lösung bei 210—220° behandelt, gab, statt eines H₂O-freien Leucits, ein Silicat mit 2,31 pCt. H₂O; die Analcimisirung war somit noch nicht vollendet, und es wurden nun die rascher zum Ziel führenden Methoden angewandt, die schon beim Stilbit erwähnt sind.

No. 40d. Na-Desmin 74 Stunden bei 220° behandelt mit einer Lösung von 3 Theilen Na₂O 2 SiO₂ 10 NaCl und 60 Theilen H₂O; runde Körner.

No. 40e. No. 40d 79 Stunden mit KCl-Lösung behandelt bei 210°.

No. 40f. Na-Desmin 186 Stunden bei 210—220° behandelt mit einer Lösung von 2 Theilen Borax, 10 NaCl und 70 H₂O; runde Körner mit etwas eckigen Stücken.

No. 40g. No. 40f 79 Stunden mit KCl-Lösung bei 210—220° behandelt.

Die aus Na-Desmin dargestellten Analcime und Leucite sind alle etwas H₂Oreicher, als die aus dem Na-Stilbit erhaltenen.

	No. 40.	No. 40a.	No. 40b.	No. 40c.
H ₂ O . . .	18,63	12,94	16,82	9,27
SiO ₂ . . .	56,62	56,81	57,09	62,48
Al ₂ O ₃ . .	16,18	15,83	16,35	17,62
CaO . . .	7,60	—	—	—
K ₂ O . . .	0,24	14,42	—	—
Na ₂ O . .	0,91	—	9,74	10,63
	100,18	100	100	100

	No. 40d.	No. 40e.	No. 40f.	No. 40g.
H ₂ O . . .	8,97	7,54	8,94	1,55
SiO ₂ . . .	62,08	62,77	61,87	62,95
Al ₂ O ₃ . .	17,83	18,51	17,73	18,39
K ₂ O . . .	—	17,18	—	17,11
Na ₂ O . .	11,12	—	11,46	—
	100	100	100	100

Phillipsit, Harmotom, Desmin einerseits, sowie Laumontit, Leonhardt und Caporcianit andererseits sind schon oft aus krystallographischen oder chemischen Gründen als zusammengehörige Glieder zweier Mineralgruppen gedeutet worden; es wäre möglich, dass alle vom Absatz 17 an untersuchten Minerale, sowie die aus geschmolzenem Analcim (No. 28, a, b) und Leucit (No. 31 a) dargestellten K-Verbindungen einer ein-

zigen Reihe angehörten. Vielleicht lässt sich durch Annahme von 6 Endgliedern die chemische Zusammensetzung dieser Zeolithe befriedigend erklären und möglicherweise besitzen die K-führenden Endglieder folgende Zusammensetzung: $K_2O Al_2O_3 6 SiO_2 4 H_2O$ (K - Stilbit), H_2O -Gehalt = 11,46 pCt. und $K_2O Al_2O_3 2 SiO_2 2 H_2O$, H_2O -Gehalt = 10,21 pCt.¹⁾ Der H_2O -Gehalt der von No. 28 analysirten K-Verbindungen ist zwar höher als diesen Endgliedern entspricht, allein die dargestellten K-Verbindungen sind keine chemisch reinen Individuen, sondern Gemenge, namentlich ist hervorzuheben, dass in allen Fällen, wo K_2CO_3 -Lösung bei 200° auf Silicate einwirkte, etwas SiO_2 von letzteren abgespalten wurde.

Behandelt man K-Leonhardit mit $CaCl_2$ -Lösung, so bildet sich nicht der Leonhardit zurück, sondern man erhält ein H_2O reicheres Ca-Silicat²⁾; man müsste also, obige Mischungshypothese vorausgesetzt, noch annehmen, dass die beiden Endglieder der Ca-Silicate unter theilweisem Krystallwasseraustritt sich zu Leonhardit, Caporcianit und Laumontit vereinigt haben, etwa ähnlich, wie Glaubersalz und Bittersalz unter Umständen als Blödit $MgSO_4 + Na_2SO_4 + 4 H_2O$ zusammenkrystallisiren.

22. Aus allen Versuchen von No. 12 an ergibt sich folgendes: Die K- und Na-Verbindungen der Silicate werden durch Erhitzen mit Na-Salzlösungen bei 200° in Verbindungen übergeführt, deren H_2O -Gehalt zwischen 8 und 9 pCt. beträgt, und es erfolgt diese Umwandlung in alkalisch reagirender Lösung rascher, als in neutraler. In Bezug auf das Molecülverhältniss von Al_2O_3 zu SiO_2 bilden diese Verbindungen eine fortlaufende Reihe, sie soll der Kürze wegen als „Analcimreihe“ bezeichnet werden; im SiO_2 reichsten Gliede (Stilbit, Desmin) ist das Verhältniss von Al_2O_3 zu $SiO_2 = 1 : 6$, in dem basischsten Gliede (Phillipsit, Herschelit) wie 1 : 3,6. Man kann diese Glieder sich entstanden denken durch Vereinigung eines SiO_2 reichsten Endgliedes (No. 39 d), dessen Zusammensetzung ausdrückbar ist durch die Formel: $3(Na_2O Al_2O_3 6SiO_2) + 8 H_2O$, mit einem SiO_2 ärmsten Endgliede von der Form $3(Na_2O Al_2O_3 2 SiO_2) + 4 H_2O$. Die Darstellung dieses letzten Gliedes ist jedoch bis jetzt nicht gelungen. Zu jedem Zeolith vom basischen Herschelit an bis zum sauren Stilbit gehört ein entsprechender Analcim, der eigentliche Analcim

¹⁾ Dieses Silicat ist früher (1883, pag. 587, No. 6d) analysirt. Versuche mit Natrolith und Thomsonit haben bis jetzt noch kein befriedigendes Ergebniss geliefert und sollen fortgesetzt werden.

²⁾ Die Versuche sind noch nicht zum Abschluss gelangt.

würde durch Vereinigung gleicher Molecüle der Endanalcime zu Stande kommen: $3 (\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6 \text{SiO}_2) + 8 \text{H}_2\text{O} + 3 (\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2 \text{SiO}_2) + 4 \text{H}_2\text{O} = 6 (\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 4 \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$, und es ist somit die heutige Formel des Analcims wenigstens zu verdoppeln.

23. Es wurden noch aus folgenden Silicaten Analcime hergestellt.

Es wurde hydratische Thonerde und zweifach kieselsaures Kali in 10 procentiger Lösung in folgenden Molecülverhältnissen zusammengebracht: $1 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 (\text{K}_2\text{O} 2 \text{SiO}_2)$, und das Gemisch 27 Stunden bei $195 - 200^\circ$ erhitzt; es bildete sich das in kleinen Krystallbüscheln und -garben auftretende Silicat No. 41. Molecülverhältniss von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4,51$.

Dieses Silicat wurde durch 4 tägige Behandlung mit NaCl-Lösung bei 100° in die Na-Verbindung übergeführt und letztere dann 198 Stunden bei $210 - 215^\circ$ mit einer Lösung von 2 Theilen Borax und 10 NaCl in 70 H_2O behandelt; die Krystallbündel waren völlig verschwunden und statt deren schlecht entwickelte und durch Einschlüsse getrübe Ikositetraëder gebildet, etwas vermengt mit sehr feinen, runden Körnern, die durch Schlämmen entfernt wurden; No. 41a giebt die Zusammensetzung des Schlämmerückstandes an ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4,47$).

No. 41b. No. 41a durch 78 stündige Behandlung mit KCl-Lösung bei $210 - 215^\circ$ in Leucit verwandelt.

No. 41c. No. 41 wurde 78 Stunden bei $200 - 210^\circ$ mit einer Lösung von 10 pCt. NaCl und 10 pCt. Na_2CO_3 behandelt; unter SiO_2 -Abspaltung war das Silicat in den normalen, in Ikositetraëdern krystallisirten Analcim verwandelt; etwas beigemengte feine Körner wurden durch Schlämmen entfernt.

No. 41d. No. 41c 3 Wochen mit KCl-Lösung bei 100° behandelt.

	No. 41.	No. 41a.	No. 41b.	No. 41c.	No. 41d.
H_2O . . .	10,51	7,93	0,72	8,01	1,04
SiO_2 . . .	52,00	56,86	57,23	55,50	55,72
Al_2O_3 . .	19,64	21,71	22,01	22,77	23,03
K_2O . . .	17,85	—	20,04	—	20,21
Na_2O . . .	—	13,50	—	13,72	—
	100	100	100	100	100

Natürlicher Analcim, mit $\text{Na}_2\text{O} 2 \text{SiO}_2$ -Lösung von 20 pCt. 174 Stunden bei 200° erhitzt, erleidet keine Veränderung, zu Glas geschmolzener Analcim verwandelt sich unter diesen Umständen in einen SiO_2 -reicheren Analcim.

No. 42. Analcimglas 78 Stunden bei 200 — 210° mit 10 Theilen Na_2O 2 SiO_2 in 40 H_2O .

No. 42a. No. 42 3 Wochen mit KCl-Lösung bei 100° behandelt.

No. 43. Analcimglas 174 Stunden bei 200 — 210° mit 13 Theilen Na-Silicat in 40 H_2O behandelt; die Zusammensetzung des Na-Silicats liess sich durch die Formel ausdrücken: Na_2O 2 $\frac{1}{2}$ SiO_2 .

No. 43a. No. 43 100 Stunden mit KCl-Lösung bei 210° behandelt.

Alle Analcime waren in runden Körnern ausgebildet.

	No. 42.	No. 42a.	No. 43.	No. 43a.
H_2O . . .	8,78	1,24	9,03	1,21
SiO_2 . . .	57,78	58,92	59,35	59,90
Al_2O_3 . . .	20,54	20,79	19,35	20,25
K_2O . . .	—	19,05	—	18,64
Na_2O . . .	12,90	—	12,27	—
	100	100	100	100

Diese Versuche deuten vielleicht den Weg an, auf dem die bekannte Pseudomorphose von Orthoklas nach Analcim und Laumontit sich gebildet haben könnte. Der normale Analcim wurde zuerst in den SiO_2 -reichsten, dieser dann in den entsprechenden Leucit übergeführt, und endlich ging letzterer in den mit ihm metameren Orthoklas über.

Es wurde ferner Na-Desmin in einen SiO_2 -ärmeren Analcim übergeführt durch 15 monatliche Behandlung mit einer Na_2CO_3 -Lösung (20 pCt.) bei 100°; unter beträchtlicher SiO_2 -Abspaltung bildete sich No. 44 (Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 5,15).

No. 44a. No. 44 100 Stunden mit KCl-Lösung bei 200° behandelt.

In folgenden Fällen wurde Na-Desmin mit einer Lösung von Na_2O SiO_2 behandelt.

No. 45. 2 Monate bei 100° mit einer Lösung von 25 pCt.

No. 45a. No. 45 3 Wochen mit KCl-Lösung bei 100°.

No. 46. Na-Desmin 100 Stunden bei 195 — 205° behandelt mit Lösung von 30 pCt.

No. 46a. No. 46 100 Stunden bei 200—210° mit KCl-Lösung.

Diese Versuche erläutern die Bildung der Pseudomorphose von Analcim nach Desmin (Ротн, Chem. Geologie I, pag. 405).

No. 47. Geschmolzener Orthoklas von Striegau 2 $\frac{1}{2}$ Monate bei 100° mit einer Lösung von Na_2O SiO_2 (16 pCt.) behandelt.

No. 47a. No. 47 1 Monat mit K_2CO_3 -Lösung bei 100° .
 Alle Silicate von No. 44 an sind in runden Körnern ausgebildet.

	No. 44.	No. 44a.	No. 45.	No. 45a.	No. 46.	No. 46a.
H_2O . .	8,44	0,70	8,88	1,15	8,60	0,93
SiO_2 . .	59,93	60,90	55,26	55,53	52,40	53,32
Al_2O_3 . .	19,79	20,21	22,14	22,54	24,30	24,63
K_2O . . .	—	18,19	—	20,78	—	21,12
Na_2O . .	11,84	—	13,72	—	14,70	—
	100	100	100	100	100	100

	No. 47.	No. 47a.
H_2O	8,53	1,00
SiO_2	54,36	55,43
Al_2O_3	22,80	28,97
K_2O	—	20,35
Na_2O	14,01	0,25
	100	100

Es wurden ferner Adular, Sanidin, Albit bei 200° mit Na_2SiO_3 -Lösung von verschiedener Concentration behandelt und dabei in manchen Fällen in Würfeln und Ikositetraëdern ausgebildete Silicate erhalten, aber immer stark vermengt mit runden Körnern oder feinen Säulen des Silicats No. 3; eine mechanische Sonderung war nicht ausführbar. Auf Grund vorliegender Arbeit sind auch die früher (1883, pag. 572, 602) aus Orthoklas durch SiO_2 -Entziehung, sowie aus Eläolith und anderen basischen Mineralen durch SiO_2 -Addition hergestellten Silicate der Analcimreihe zuzuzählen.

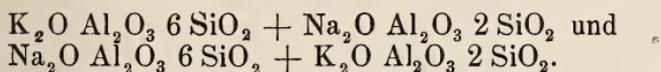
24. Werden die Silicate der Analcimreihe mit K-Salzlösungen behandelt, gleichviel bei welcher Temperatur, so bilden sich K-Silicate mit einem H_2O -Gehalt von etwa 100 pCt.; im vollkommen reinen Zustande sind diese Silicate wahrscheinlich H_2O frei¹⁾, und sollen dieselben „Silicate der Leucitreihe“ genannt werden. Durch Behandeln mit Na-Salzlösung werden sie wieder zu Silicaten der Analcimreihe, und man kann sich diese Leucite entstanden denken durch Vereinigung eines SiO_2 reichen Endgliedes (No. 39e) von der Zusammensetzung des Orthoklases: $K_2O Al_2O_3 6 SiO_2$ und eines basischen Endgliedes (Absatz 6) von der Zusammensetzung eines K-Anorthits: $K_2O Al_2O_3 2 SiO_2$.

¹⁾ Auch natürlicher Leucit mit K_2CO_3 -Lösung bei 200° behandelt, wird etwas H_2O haltig (0,76 pCt.).

Das SiO_2 -reiche Endglied ist mit dem Orthoklas bloß metamer und unterscheidet sich von demselben einmal durch die leichte Zerlegbarkeit durch HCl und dann durch den schnellen Austausch von K gegen Na . Ueber die Constitution lässt sich zur Zeit nichts angeben, vielleicht sind der sauerste Leucit und Analcim sowie Albit und Orthoklas Verbindungen der 4basischen $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$ mit 4SiO_2 , wobei den 4 Moleculen SiO_2 zum Theil die Rolle der Vertreter von Krystallwasser oder Salzen in den Sodalith-, Hauyn-, Cancrinit-artigen Silicaten zukommt. Nach dieser Hypothese würden sämmtliche Feldspäthe, Leucit, Nephelin sowie die Minerale der Sodalithgruppe wesentlich demselben chemischen Typus angehören. Als Stütze darf vielleicht angeführt werden, dass die Minerale der Sodalithgruppe sehr leicht SiO_2 aufnehmen, unter Abscheidung von NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 etc., und dass Orthoklas ebenso leicht, unter SiO_2 -Austritt, in Minerale der Sodalithgruppe übergeht. Vielleicht darf noch angeführt werden, dass der Orthoklas in der Natur am häufigsten in Minerale umgewandelt wird, die mit einiger Wahrscheinlichkeit als 4basisch kieselsaure Salze gedeutet werden, nämlich Kaolin, Glimmer, Epidot.

Als Einwand muss hervorgehoben werden, dass beim Schmelzen von Orthoklas oder Albit diese Feldspäthe aus 4basisch sauren zu 2basisch sauren Verbindungen werden müssten, nach bisherigen Analogien zu schliessen. Man müsste also noch die weitere Annahme machen, dass beim Erstarren wieder ein Rückgang in die 4basisch saure Verbindung stattfindet; für die Möglichkeit dieses Vorganges darf vielleicht die Abscheidung des basischen Fe_3O_4 aus dem SiO_2 -reichen Obsidiansglas angeführt werden, was ja auch mit gewohnten Vorstellungen nicht stimmt.

25. Die allgemeine Formel der Leucite würde sein: $m (\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6\text{SiO}_2) + n (\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2)$, für den eigentlichen Leucit ist dann $m = n$. Eine Stütze würde gewonnen sein, wenn die Darstellung sogenannter gemischter Leucite (Analcime) gelänge, die gleichzeitig verschiedene Alkalien ¹⁾ führen; hier wäre auch die Existenz von Metamerien zu erwarten, z. B. für einen KNa -Leucit sind folgende 2 denkbar:



In meiner früheren Arbeit war angedeutet, dass der Leucit möglicherweise eine Verbindung von K -Anorthit und Orthoklas

¹⁾ Auch NH_3 und derivirte Ammoniake sind zu berücksichtigen.

sei; nachdem jedoch das sauerste Endglied dargestellt, ist diese Ansicht aufzugeben, und vielleicht lässt sich noch folgendes dagegen anführen. Eine Verbindung von 1 Mol. Anorthit und 1 Mol. Albit giebt einen durch HCl sehr schwer zerlegbaren Andesin; wäre der Leucit eine Verbindung von K-Anorthit und Orthoklas, so dürfte man vielleicht, nach der Analogie mit dem Andesin, auch eine schwere Zerlegbarkeit des Leucits durch HCl erwarten. Gewöhnlich deutet man den Leucit als ein Salz der 2basischen SiO_2 . Vielleicht lässt sich dagegen einwenden, dass dann der Leucit monoclin kristallisiren und durch HCl nicht zerlegbar sein müsste, nach der Analogie mit Aegirin, Spodumen und Glaukophan¹⁾; der Leucit trägt aber den Charakter eines Feldspaths, nicht den eines Augits.²⁾ Als fernere Stütze der oben entwickelten Hypothese lässt sich die schon früher (1883, pag. 599) besprochene Spaltung des Leucits in ein Gemenge von Sanidin und Nephelin anführen, und es ist durch Versuche zu entscheiden, ob ein Silicat, das man durch Zusammenschmelzen von Leucit und Analcim erhält, unter Umständen zu einem Gemenge von Nephelin und Sanidin erstarrt. Doch ist auch ein wichtiger Einwand gegen obige Hypothese nicht zu übersehen: der Spodumen wird in ein Gemenge von Albit und Eukryptit umgewandelt, was der Spaltung des Leucits in Sanidin und Nephelin durchaus entspricht; auch haben die folgenden Versuche ergeben, dass geschmolzener Spodumen, mit Na_2CO_3 - und K_2CO_3 -Lösung behandelt, dieselben Umwandlungsproducte giebt, wie geschmolzener Analcim und Leucit.

No. 48. Geschmolzener Spodumen 171 Stunden bei 200—210° mit einer Na_2CO_3 -Lösung (15 pCt.) behandelt; runde Körner und äusserst spärliche feine Säulen.³⁾

No. 48a. No. 48 100 Stunden mit KCl-Lösung bei 200—210° behandelt.

No. 49. Geschmolzener Spodumen 75 Stunden bei 200—215° mit K_2CO_3 -Lösung (20 pCt.) behandelt; zu Büscheln und Stengeln vereinigte Säulen wie bei No. 28.

No. 49a. No. 49 79 Stunden bei 200—215° behandelt mit einer Na_2CO_3 -Lösung (15 pCt.); runde Körner.

¹⁾ Vielleicht ist ein Augit von derselben Zusammensetzung wie der Leucit für sich unbeständig und kann nur in Verbindung mit gewissen Silicaten von der Form RSiO_3 erhalten werden; die fragliche Verbindung würde einem K-Glaukophan entsprechen.

²⁾ Auch das früher (1883, pag. 598) dargestellte, durch HCl nicht zerlegbare Fe-Silicat ist vielleicht eine Verbindung der 2basischen Kieselsäure.

³⁾ Das abgeschiedene $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2$ wurde durch heisses H_2O dem Silicat entzogen.

No. 49b. No. 49a 78 Stunden mit KCl-Lösung bei 210—215° behandelt.

Bei den Versuchen No. 48 und 49 wurde etwas SiO_2 vom Silicat abgespalten.

	No. 48.	No. 48a.	No. 49.	No. 49a.	No. 49b.
H_2O . . .	8,56	0,57	11,69	8,40	0,63
SiO_2 . . .	53,49	54,01	47,78	52,89	53,56
Al_2O_3 . .	23,61 ¹⁾	24,35	21,69	24,38	24,65
K_2O . . .	—	21,07	18,84	—	21,16
Na_2O . .	14,34	—	—	14,33	—
	100	100	100	100	100

Da geschmolzener Analcim (Leucit) und Spodumen dieselben Umwandlungsproducte geben, müsste man noch die Annahme machen, dass letzteres Mineral durch das Schmelzen eine Constitutionsänderung erlitten habe in folgendem Sinne: $2 (\text{Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2)$ (Augit = 2 basische Säure) = $\text{Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (Li-Albit + Eukryptit = 4 basische Säure). Das ist möglich, allein da eine Stütze für diese Behauptung fehlt, so könnte man ebenso gut den Spodumen nicht als eine Augit-artige Verbindung der 2basischen Kieselsäure, sondern als ein Feldspath-artiges Mineral ansehen, etwa von Andesit-artiger Constitution. Viel Klärung der Frage würde gewonnen werden, wenn die Darstellung eines durch HCl leicht zerlegbaren, mit Spodumen metameren Li-Leucits ²⁾ gelänge, und wenn man Spodumen mit einem Augit von der Form R SiO_3 verbinden könnte; zur Zeit sind alle Analogieschlüsse wegen Mangel an Thatsachen völlig unsicher.

26. Das basische Endglied der Leucitreihe wird vielleicht von den im Abschnitt 6 untersuchten Silicaten dargestellt; es lässt sich nicht sicher entscheiden, ob nicht ein metameres Silicat vorliegt. Deutet man die Verbindung $\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ als Salz der 4 basischen Kieselsäure und nimmt an, dass die einzelnen durch Metalle vertretbaren Valenzen der Kieselsäure ungleichwerthig sind, so ist die Existenz mehrerer Metamerien möglich ³⁾; als Fingerzeige für Metamerien in der Analcim- und Leucit-Reihe können vielleicht die Minerale Analcim und Eudnophit, sowie die aus demselben dargestellten Leucite angeführt werden: abgesehen von der Krystallform, löst sich der Eudnophit (und dessen zugehöriger Leucit) klar in HCl auf

¹⁾ Darin 1,10 pCt. Fe_2O_3 .

²⁾ Vielleicht ist der Eukryptit das Anfangsglied der Li-Leucite.

³⁾ Dasselbe gilt auch von dem sauersten Endgliede.

und geseht die SiO_2 gallertartig, aus dem Analcim wird aber ein Theil der SiO_2 immer schleimig pulverig abgeschieden. Am meisten lässt sich gegen die Deutung des im Abschnitt 6 untersuchten Silicats als basischen Leucit der Umstand anführen, dass bei der Behandlung mit Na-Salzlösung nicht ein entsprechender Analcim, sondern eine Verbindung der Sodalithgruppe¹⁾ erhalten wird; andererseits ist anzuführen, dass dem fraglichen Analcim die Formel: $3 (\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2 \text{SiO}_2) + 4 \text{H}_2\text{O}$ zukommen würde, und dass einige Sodalith-artige Silicate folgende Formel besitzen: $3 (\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2 \text{SiO}_2) + \text{R} + 3 \text{H}_2\text{O}$, wo R ein Na-Salz (Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 , Na_2O) vorstellt. Manche Silicate der Sodalithgruppe können also als eine eigenthümliche Art basischer Analcime gedeutet werden, in denen ein Theil des Krystallwassers durch ein Salz ersetzt ist. Die Entscheidung der Frage kann erst durch die Darstellung des basischen Analcims geliefert werden.

27. Die in dieser Arbeit untersuchten K-Verbindungen lassen 3 Reihen unterscheiden: 1. H_2O freie: Leucitreihe; 2. mit etwa 12 pCt. H_2O (Desmin, Stilbit, Harmotom, Phillipsit); 3. mit etwa 16 pCt. H_2O (Chabasit); aus geschmolzenem Analcim und Herschelit lassen sich 2 Reihen herstellen: bei 200° mit etwa 12 pCt., bei 100° mit 16 pCt. H_2O . Wir machen die Hypothese 1. dass alles in diesen Silicaten enthaltene H_2O Krystallwasser ist und 2. dass die Silicate von gleichem Verhältniss von Al : Si im Wesentlichen gleich constituirt sind und sich nur durch den Krystallwasser-Gehalt unterscheiden.

Als Stütze für diese Annahme liesse sich Folgendes anführen. Da Na-Salze im Allgemeinen Krystallwasser-reicher sind als die entsprechenden K-Verbindungen, so ist höchstwahrscheinlich das H_2O , welches die Silicate der H_2O freien Leucitreihe bei der Umwandlung in solche der Analcimreihe aufnehmen, Krystallwasser; die Analcime werden aber durch längeres Erhitzen H_2O reicherer Na-Verbindungen bei 200° erhalten, diese letzteren können aber nur bei niederer Temperatur (100°) dargestellt werden. Nach der Analogie zu schliessen, dass bei niederer Temperatur Krystallwasser-reichere Verbindungen erhalten werden als bei höherer, führen die H_2O reichen Na-Verbindungen²⁾ auch nur Krystallwasser, und

¹⁾ Die Einwirkung der Na-Salze fand immer bei 200° statt, bei 100° konnte, auch nach monatelanger Dauer, kaum eine Andeutung einer Umsetzung nachgewiesen werden.

²⁾ Die H_2O reichen Na-Silicate würden sich zu den entsprechenden Analcimen verhalten, wie Soda zu Thermonatrit, oder wie Bittersalz zu Kieserit.

da sie aus den natürlichen Zeolithen meist durch einfache Umsetzung erhalten werden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass letztere Mineralgruppe nur Krystallwasser führt. Hervorgehoben sei, dass die Glieder der Analcimreihe durch Erhitzen der H_2O -reichen Na-Verbindungen bei 200° mit Na-Salzlösung oder reinem H_2O erhalten werden, dass aber die entsprechenden Leucite nicht nach dem gleichen Verfahren aus den H_2O -reichen V-Verbindungen sich herstellen lassen, sondern nur auf dem Umwege aus den Analcimen. Dieses verschiedene Verhalten von K und Na lässt sich zur Zeit nicht erklären. Ferner erfolgt die Analcimisirung der H_2O -reichen Na-Verbindungen sehr viel rascher, wenn gelöste Na-Salze mit schwachen Säuren (C_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3) einwirken, als wenn neutral reagirende Salze mit starken Säuren die Veränderung bewirken. Aus den thermochemischen Untersuchungen THOMSEN's muss man schliessen, dass in dem gelösten kiesel- und borsäuren Natron durch die Wirkung des H_2O ein Theil des Natron sich in einem stark gelockerten Zustande befindet, und gilt dies wahrscheinlich von allen alkalisch reagirenden Salzen. Bei der Analcimisirung einer H_2O -reichen Na-Verbindung wird also die Wirkung des in letzterer enthaltenen Na unterstützt durch das in der Lösung enthaltene, zum Theil von der schwachen Säure gelockerte Natron; als eine fernere Stütze in diesem Sinne lässt sich die Thatsache anführen, dass alkalisch reagirende, gelöste Na-Salze leicht einen Theil der SiO_2 von den unlöslichen Silicaten abspalten.

28. Die Zusammensetzung der Zeolithe sowie aller hier untersuchten Substitutionsproducte derselben lässt sich durch Mischung zweier Endgruppen mit einander erklären. Freilich sind die Endglieder weder in der Natur beobachtet, noch, bis auf wenige, künstlich dargestellt worden; auch ist es beachtenswerth, dass, die Mischungshypothese zugegeben, die natürlichen Zeolithe meist ganz bestimmte Mischungen zeigen. So schwankt das Verhältniss von Al_2O_3 : SiO_2 in der Chabasitgruppe von 1 : 3,6 bis 1 : 5, für viele Zeolithe, wie Natrolith, Barytharmotom, Analcim¹⁾ (Leucit), ist nur je ein Verhältniss von Al zu Si beobachtet worden; man könnte auf diese Thatsachen, als gegen obige Mischungs-Hypothese sprechend, hinweisen.

Dass die Valenz der Elemente im starren Zustande grösser ist als im gasförmigen ist allgemein angenommen, ebenso dass

¹⁾ Manche Analcim-Analysen scheinen in der That ein etwas grösseres Molecular-Verhältniss von Al_2O_3 : SiO_2 aufzuweisen als 1 : 4. Die Frage kann nur durch Analyse ausgesucht reinen Materials entschieden werden.

ein absolutes Maximum für jedes Element vorhanden ist, dass aber die einzelnen Valenzen ungleichartig sind. Die Verbindung der 4 basischen Kieselsäure $R_2O Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ verbindet sich vermöge der überschüssigen Valenzen mit Krystallwasser, mit Salzen (Sodalithgruppe) und mit dem Silicat $R_2O Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot n H_2O$; bei Annahme ungleichartiger Valenzen ist es nicht auffallend, wenn mit Vorliebe gewisse Mischungsverhältnisse von basischem und saurem Endglied in natürlichen Verhältnissen auftreten, andere dagegen ganz fehlen und sich nur künstlich, unter ganz besonderen Bedingungen herbeiführen lassen. Wenn also in der Natur nur ein Leucit sich vorfindet und namentlich keiner von den Endgliedern, so darf man das noch nicht gegen die Mischungs-Hypothese verwerthen: es braucht eben unter den Entstehungsumständen (Schmelzfluss) diese ganz bestimmte Verbindung die beständigste zu sein, und es würde sich lohnen, Leucite von anderem SiO_2 -Gehalt zu schmelzen und krystallisiren zu lassen, wobei vielleicht Spaltungen eintreten werden in $K_2O Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$ und Orthoklas oder $K_2O Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$. Das sauerste Endglied ist vielleicht bei Glühhitze überhaupt unbeständig und wandelt sich in den metameren Orthoklas um. Auch der basische Leucit und der Na-Anorthit (Na-Leucit) findet sich nicht in Gesteinen, vielleicht weil die Bedingungen zur Vereinigung des ersteren mit Orthoklas zu Leucit und des zweiten mit Leucit zu Nephelin oder mit $NaCl, Na_2, SO_4$ zu Sodalith und Nosean günstiger waren, als die Bedingungen zur selbstständigen Existenz. Es wäre auch wichtig zu erfahren, ob es nicht SiO_2 ärmere, aber Ca freie Plagioklase und Orthoklase giebt, die als Verbindung von Albit und Orthoklas mit K- und Na-Anorthit zu deuten wären.

29. Die Behauptung, dass die Zeolithe nur Hydrate der Feldspäthe sind, also bei wesentlich gleicher Constitution sich zu einander verhalten etwa wie Gyps zu Anhydrit, ist angesichts der Thatsache, dass einige Zeolith-artige Verbindungen aus Feldspäthen dargestellt sind, nicht ohne weiteres zurückzuweisen. In chemischer Hinsicht lässt sich zur Zeit als Haupteinwand die schwierige Zersetzbarkeit der sauren Feldspäthe durch HCl hervorheben, während die entsprechenden Zeolithe und der sauerste Leucit durch Säure leicht zerlegt werden. Zunächst ist der landläufige Ausdruck „schwer oder leicht zerlegbar“ nicht scharf, auch Orthoklas und Albit werden durch HCl vollkommen zerlegt, aber langsam, die Zeolithe dagegen sehr rasch. Es mag hier folgende Betrachtung gestattet sein.

Wird ein fester Körper in einer Flüssigkeit gelöst, so

zerfallen dabei, nach der gegenwärtig herrschenden Vorstellung, die zusammengesetzten Molecülcomplexe in einfachere und befinden sich die in letzteren enthaltenen Molecüle in gelockertem Zustande als vorher; ferner sind die Molecülcomplexe eines Körpers und deren Bestandtheile unter denselben Umständen nicht alle gleich, sondern befinden sich in Folge der Bewegung zum Theil in einem innig gebundenen, zum Theil in einem gelockerten Zustande. Letztere werden nun wohl rascher abgespalten als erstere, wenn ein Lösungsmittel auf einen festen Körper einwirkt; von zwei festen Körpern, die sonst wesentlich gleich constituirt sind, ausser dass die Molecüle des einen durchschnittlich inniger gebunden sind als die des anderen, wird sich der erstere langsamer lösen. Vielleicht darf man als Beispiele die amorphe und krystallisirte As_2O_3 , sowie amorphe, H_2O freie SiO_2 und Quarz anführen: die amorphen lösen sich in Säuren und Alkalien rascher. Wenn nun ein Molecül mit seinen sämmtlichen freien Valenzen ein gleichartiges Molecül bindet, so wird dieser Complex inniger sein, als wenn blos ein Theil der Valenzen zur Bindung verwendet wird, der andere latent bleibt, oder zur Bindung von Krystallwasser ¹⁾ Verwendung findet. Wir machen also die Hypothese: in Krystallwasser-haltigen Verbindungen ist im Allgemeinen die Bindung der Molecüle weniger innig als in den entsprechenden Anhydriden; erstere werden sich rascher lösen oder durch Säuren zerlegt werden als letztere, ebenso werden Krystallwasser-reichere Verbindungen sich rascher lösen als Krystallwasser-ärmere, wenn die beim Uebergang der ersteren in letztere frei gewordene Valenzen zur gegenseitigen Bindung der Molecüle verwendet wurden. An Thatsachen, die man als Stütze für diese Hypothese anführen könnte, fehlt es fast ganz; doch sei hervorgehoben, dass Magnesit von verdünnten Säuren äusserst langsam, $\text{Mg CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dagegen sehr rasch gelöst wird, und ebenso verhält sich Kieserit ($\text{Mg SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zu Bittersalz. Nach dieser Hypothese sind die Molecüle im Orthoklas ²⁾ am innigsten miteinander verbunden, im sauersten Leucit ist ein Theil der Valenzen latent geblieben, im K-Stilbit

¹⁾ Als Fingerzeig dafür, dass dieselbe Kraft im Stande ist, Krystallwasser und Salz-molecüle zu binden, darf man die Salze mit Halhydrat anführen.

²⁾ Nach der herrschenden Vorstellung befinden sich die Molecüle colloidal gelöster SiO_2 in einem gelockertem Zustande als die Molecüle fester, pulverig abgeschiedener SiO_2 . Nun erhält man aber colloide SiO_2 -Lösungen nur durch Zerlegung von Silicaten, die durch Säuren rasch gelöst werden, alle langsam zerlegbaren scheiden die SiO_2 pulverig ab. Darf man hieraus schliessen, dass im letzteren Fall die SiO_2 -Molecüle schon im unzersetzten Silicat inniger gebunden waren?

dagegen zur Bindung von Krystallwasser verwendet worden; Orthoklas und der sauerste Leucit stehen etwa in demselben Verhältniss zu einander, wie Quarz zu amorpher SiO_2 .

Dass bei der Lockerung der Molecüle oder bei der Aufnahme von Krystallwasser auch die Atome im Molecül eine Aenderung erleiden, ist sicher; z. B. verliert $\text{Mg CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zugleich mit H_2O auch etwas CO_2 bei einer Temperatur, wo Magnesit kaum eine Veränderung zeigt, doch ist bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse diese Frage nicht besprechbar.

Ausdrücklich sei hervorgehoben, dass die Geschwindigkeit der Zerlegung eines festen Körpers durch Säure nicht blos von der mehr oder weniger innigen Bindung der im ersteren enthaltenen Molecüle abhängt, sondern auch von der Affinität der zur Wirkung gelangenden Basen und Säuren; auch diese Frage entzieht sich zur Zeit einer Besprechung.¹⁾

Albit wird durch Säuren sehr langsam zerlegt, mit je mehr Anorthit er sich jedoch zu gemischtem Plagioklas verbindet, desto rascher ist er durch Säuren zerlegbar, umgekehrt nimmt die Zerlegungsgeschwindigkeit des Anorthits ab, mit je mehr Albit er sich verbindet; es ist nun nicht wahrscheinlich, dass Anorthit und Albit beim Sichmischen ihre Constitution wesentlich²⁾ ändern, sondern nur dass die Intensität der Bindung der Molecüle zu Molecül-Complexen und vielleicht auch die Grösse der letzteren sich ändert. Es liegt nun nahe anzunehmen, dass in einem aus viel Anorthit und wenig Albit bestehenden, also rasch durch HCl zerlegbaren Plagioklas die Albitmolecüle sich in einem ähnlich gelockerten Zustande befinden, wie die Molecüle in dem SiO_2 reichsten Leucit No. 39e. Es ist möglich, dass es gelingt, einen solchen gelockerten, durch HCl rasch zerlegbaren Albit im isolirten Zustande herzustellen, und derselbe würde vielleicht als SiO_2 reichster Na-Leucit zu deuten sein³⁾; der basischste Na-Leucit ($\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$)

¹⁾ Ob nicht die 4 basische Kieselsäure denselben Basen gegenüber schwächer ist, als die 2 basische? Die 4 basischen Salze der Olivin-Gruppe werden sehr leicht zerlegt, die 2 basischen der Augit-Gruppe dagegen sehr langsam, nur Wollastonit macht eine Ausnahme.

²⁾ Eine geringe Aenderung der Lage und Bewegung der Atome im Molecül wird sicher stattfinden, ohne jedoch das Wesentliche des Atom-complexes damit zu ändern; derartige unwesentliche Aenderungen müssen nach der mechanischen Wärmetheorie schon bei dem geringsten Temperaturwechsel eintreten.

³⁾ Sollte es gelingen, den sauersten Analcim durch vorsichtiges Erhitzen völlig zu entwässern, ohne dass er dabei seine leichte Zerlegbarkeit durch Säure einbüsst, so würde diese Verbindung vielleicht den sauersten Na-Leucit vorstellen; doch ist es möglich, dass sie nur metamer ist und zum eigentlichen Na Leucit sich verhält wie schwach gebrannter Gyps zu Anhydrit.

existirt vielleicht schon, wenn auch nicht in freiem Zustande, sondern mit K_2O Al_2O_3 $4 SiO_2$ zu Nephelin, und mit $NaCl$, $Na_2 SO_4$ zu Sodalith und Nosean verbunden.

In einem aus viel Albit und wenig Anorthit bestehenden, also langsam zerlegbaren Plagioklas sind wohl die Anorthit-Molecüle zu ähnlich innigen Complexen verbunden, wie im Albit; ein solcher Anorthit, isolirt hergestellt, würde durch Säuren langsam zerlegt werden.¹⁾

Bekanntlich werden manche Orthoklase verhältnissmässig rasch kaolinisirt, während die meisten sehr widerstandsfähig sind; auch hier ist es unwahrscheinlich, dass wesentlich verschiedene constituirte Verbindungen vorliegen, die raschere Kaolinisirbarkeit hängt wohl nur ab von der stärkeren Lockerung der Molecüle, wobei freilich auch die Lagerung der Atome im Molecül, wenn auch unwesentlich, verändert wird. Es ist zu untersuchen, ob solche leicht kaolinisirbare Orthoklase durch Säuren rascher zerlegt werden. Nach früheren Versuchen (1883, pag. 611) werden geglühter Nephelin und Orthoklas rascher durch Salzlösungen verändert als die natürlichen Minerale; man darf vielleicht annehmen, dass durch das Glühen die Molecüle gelockert wurden und bei rasch eintretender Abkühlung nicht mehr die ursprüngliche Lage einnahmen, sondern zum Theil im gelockerten Zustande verblieben. Aehnliche Orthoklase konnten sich auch bilden, wenn geschmolzene Gesteinsmassen rasch erstarrten, und es ist zu untersuchen, ob rasch kaolinisirbare Orthoklase sich in rasch erstarrten (Glas und halbentglaste Silicate führenden) Gesteinen finden.

In einer früheren Arbeit (1883, pag. 575) wurde die Trübung des ursprünglich durchsichtigen, in älteren Gesteinen vorkommenden Orthoklases besprochen; es ist möglich, dass dieselbe nicht Folge einer durch äussere Einflüsse veranlassten Umwandlung, sondern vielmehr einer innigeren Bindung der Molecüle ist, und es ist zu untersuchen, ob die klaren Orthoklase durch chemische Agentien rascher verändert werden als die trüben.

Sehr verwickelt sind die Erscheinungen, wenn Silicate geschmolzen werden und dann glasig erstarren; geschmolzener Labrador und Adular²⁾ werden durch Säure rascher zerlegt

¹⁾ Vielleicht liegen in dem natürlichen und zu Glas geschmolzenen, durch Säure rasch zerlegbaren Granat die Analoga zu zwei Anorthiten vor.

²⁾ Die verschiedene Zerlegungs-Geschwindigkeit des geschmolzenen und natürlichen Adulars ergibt sich aus folgenden Versuchen. Nach 10stündiger Behandlung mit HCl vom 20 pCt. bei 100° waren zerlegt: vom natürlichen Adular 14,45 pCt., vom geschmolzenen 45,29 pCt.; bei einem zweiten Versuch, der 5 Stunden dauerte, wurden vom natürlichen Adular 12,97 pCt., vom geschmolzenen 28,50 pCt. zerlegt. Die grossen

als die natürlichen Minerale, dagegen werden die geschmolzenen SiO_2 -reicheren Zeolithe¹⁾ langsamer zerlegt; vielleicht hat geschmolzener Analcim eine dem Andesin²⁾ ähnliche Constitution angenommen. Die reinen Thonerde-Alkaligläser zeigen noch die gemeinsame Eigenschaft verhältnissmässig rasch sich zu hydratisiren, ohne gleichzeitig eine andere stoffliche Aenderung zu erleiden, und es erfolgt diese Hydratation durch Behandlung mit alkalisch reagirenden Lösungen (CO_2 - und SiO_2 -saure Alkalien), wobei die Na-Salze die H_2O -Aufnahme in viel kürzerer Zeit zu bewerkstelligen scheinen, als die K-Salze. So sind geschmolzener Analcim (No. 15) und Leucit (No. 31 a) hydratisirt worden und im Folgenden ist geschmolzener Albit von Viesch³⁾ No. 50 durch 8tägige Behandlung bei 100° mit einer Lösung von 14 Theilen Na_2O 2 SiO_2 in 50 H_2O zeolithisirt zum Silicat No. 50 a. Während der Einwirkung der Lösung muss das Pulver möglichst oft aufgerührt werden, um ein Zusammenbacken zu verhindern, auch ist längere Einwirkung zu vermeiden, weil sich dann secundäre Vorgänge stark geltend machen. Durch 3 monatliche Behandlung von No. 50 a mit KCl -Lösung bei 100° wurde das Silicat No. 50 b erhalten; beide Silicate stehen vielleicht dem K- und Na-Desmin sehr nahe, doch sei hervorgehoben, dass nach Versuchen, die eben im Gang sind, unter denselben Umständen auch H_2O -reichere Producte erhalten werden.

	No. 50.	No. 50a.	No. 50b.
H_2O . . .	0,56	17,65	10,93
SiO_2 . . .	67,19	55,25	56,03
Al_2O_3 . . .	20,78	16,90	17,33
K_2O . . .	0,55	—	15,71
Na_2O . . .	10,92	10,16	—
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	99,95	100

Unterschiede in beiden Versuchen rühren wohl davon her, dass es nicht möglich ist, den gepulverten Silicaten den gleichen Grad von Feinheit zu geben.

¹⁾ Dagegen wird geschmolzener Natrolith noch immer rasch zerlegt. Wahrscheinlich steht das verschiedene Verhalten von geschmolzenen und natürlichen Zeolithen gegen HCl in engem Zusammenhang mit Aenderungen des Molecularvolums; leider konnten die specifischen Gewichte nicht bestimmt werden, weil die geschmolzenen Minerale voll kleinster Luftblasen waren.

²⁾ Andesin ($\text{Al}_2 : \text{Si} = 1 : 4$) konnte nicht beschafft werden; wahrscheinlich wird er durch Na_2CO_3 -Lösung bei 200° in Analcim, durch K_2CO_3 -Lösung in das Silicat No. 28 (Phillipsit) umgewandelt werden.

³⁾ Enthält sehr geringe Mengen Glimmer beigemengt.

Vielleicht werfen diese Versuche auf die Bildung des Pechsteins einiges Licht. Diese Gebirgsart gilt allgemein für ein Erstarrungsproduct eines geschmolzenen Magmas, wobei jedoch die Schwierigkeiten, die der hohe Wassergehalt mit sich bringt, in gleicher Weise übersehen werden, wie ehemals beim Serpentin. Es ist geboten, auch die Möglichkeit einer anderen Entstehungsweise in Betracht zu ziehen: vielleicht wurden Tuffe von meist glasig erstarrten Silicaten zu Tage gefördert, und diese wurden durch Alkalisilicat-Löung bei erhöhter Temperatur hydratisirt; dass unter diesen Umständen sich auch die Quarz- und Augit-Krystalle des Pechsteins bilden können, lehren die Versuche von DAUBRÉE.

30. Es fragt sich, ob die Hypothese, dass sehr innige Bindung der Molecüle mit langsamer Lösung oder Zerlegung Hand in Hand gehe, anderweitig wahrscheinlich gemacht werden kann. Es dürfte vermuthet werden, dass die Härte mit der innigen Bindung der Molecüle zusammenhängt, also auch mit der Geschwindigkeit der Zerlegung durch chemische Agentien. Die Frage kann freilich nur an metameren Körpern studirt werden: von 2 Körpern gleicher chemischer Zusammensetzung wird der härtere langsamer gelöst — so würde die Hypothese lauten; da jedoch alles Material zur Prüfung nach dieser Richtung hin fehlt, so empfiehlt es sich zunächst, sehr harte und sehr weiche Körper in Bezug auf Geschwindigkeit der Lösung und Zerlegung zu durchmustern, indem vermuthet werden darf, dass sehr harte Körper im Allgemeinen langsam gelöst oder zerlegt werden, weiche im Allgemeinen rasch. Im Folgenden sind sämtliche Minerale von der Härte = 7 und darüber aus der NAUMANN-ZIRKEL'schen Mineralogie aufgeführt: Diamant ¹⁾, Osmium-Iridium ²⁾, Laurit ²⁾, Korund, Quarz, Zirkon, Chrysoberyll, Spinell, Gahnit, Andalusit, Topas, Staurolith, Turmalin, Euklas, Phenakit, Pyrop, Cordierit, Beryll, Schorlomit; vom Korund an werden diese Minerale durch HCl, H₂SO₄ und zum Theil durch den sonst so kräftig wirkenden HF_l sehr langsam zerlegt. Boracit und Rhodizit mit der Härte 7—8 sind durch HCl etwas schwer zerlegbar, dagegen ist die andere Modification des Boracits, der Stassfurthit mit der Härte 4—5, sehr rasch löslich in HCl; die folgenden, die Härte = 7 zeigenden Minerale der Olivin-Gruppe: Olivin, Forsterit, Gadolinit, sowie der Danburit werden durch HCl rasch zerlegt. Die Mehrzahl der harten Minerale wird somit durch Säuren

¹⁾ Bleibt durch ein Gemisch von HNO₃ und KClO₃ unverändert, während Graphit unter denselben Umständen zu Graphitsäure verwandelt wird.

²⁾ Durch Königswasser nicht gelöst.

langsam zerlegt; durchmustert man in derselben Hinsicht die weichen Minerale, so ergiebt sich zunächst gar keine Beziehung: die weichen Thone, Glimmer, Talk etc. werden durch Säuren ebenso langsam zerlegt, wie sehr harte Minerale; anders verhält es sich jedoch, wenn man die in sogenannten indifferenten Flüssigkeiten, wie H_2O , Alcohol, Aether rasch und stark löslichen Körper berücksichtigt. Es ist auffallend, dass unter der zahllosen Schaar anorganischer und organischer Stoffe, die in sogenannten indifferenten Flüssigkeiten rasch löslich sind, auch nicht einer sich findet, dessen Härte einigermaßen bedeutend ist; durchmustert man die Angaben in der NAUMANN-ZIRKEL'schen Mineralogie, so scheint 3,5 (Blödit) den höchsten Härtegrad zu bilden. Lange bekannt ist die Thatsache, dass die dichtere Modification einer Verbindung meist langsamer gelöst wird als die weniger dichte; so werden viele Silicate nach dem Schmelzen zu Glas, unter Dichteabnahme, auch durch Säuren leicht zerlegbar. Beim Verfolgen des Zusammenhanges von Zerlegungs-Geschwindigkeit und Härte, fiel der Zusammenhang zwischen letzterer Eigenschaft und der Dichte sogleich auf, und bald fand ich, dass schon KENNGOTT (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1852) und später SCHRAUF (Pogg. Ann. 1868, 134, pag. 417) den Satz ausgesprochen, dass für isomorphe Verbindungen die Härte zunimmt, wenn das Molecular-Volumen abnimmt. Für die Frage nach dem Zusammenhang der Härte mit der Zerlegungs-Geschwindigkeit sind die Zusammenstellungen von KENNGOTT und SCHRAUF nicht gut verwerthbar, weil noch die Aeusserung verschiedener Affinitäten in Betracht kommt. Es scheint, dass der Zusammenhang zwischen Härte und Dichte auch für nicht isomorphe Gruppen existirt und zwar für folgende Fälle: nimmt eine Verbindung Krystallwasser auf, so sinken Dichte und Härte, ebenso, wenn ein Oxyd in ein Hydroxyd übergeht. Im Folgenden ist das allerdings in sehr geringer Menge vorhandene Material aus NAUMANN-ZIRKEL zusammengestellt.

I.

	Härte	Spec. Gew. ¹⁾
Anhydrit	3 — 3,5	2,8 — 3
Gyps	1,5 — 2	2,2 — 2,4
Thenardit. . . .	2,5	2,67
Glaubersalz . .	1,5 — 2	1,5
Kieserit.	3	2,56
Bittersalz. . . .	2 — 2,5	1,8

¹⁾ Eine Berechnung des Molecularvolums wurde unterlassen, weil die Beziehung auch bei Angabe des specifischen Gewichtes hervortritt.

Willemit	5,5	3,9 — 4,2
Kieselzinkerz . .	5	3,5

Der Kieserit löst sich weniger und langsamer in H_2O als Bittersalz; für die übrigen fehlen Angaben.

II.

	Härte.	Spec. Gew.
Korund	9	4
Diaspor	6	3,4
Hydrargillit . .	2,5 — 3	2,3
Eisenglanz . .	5,5 — 6,5	5,2
Göthit	5 — 5,5	4,2
Quarz	7	2,6
Opal	5,5 — 6,5	1,9 — 2,3
Periclas	6	3,75
Brucit	2	2,4
Manganosit . .	5 — 6	5,18
Pyrochroit . .	2,5	fehlt
Braunit	6 — 6,5	4,7 — 4,9
Manganit . . .	3,5 — 4	4,4

In den Gruppen vom Korund bis zum Brucit löst sich das dichtere und härtere Oxyd langsamer in Säuren als das weniger dichte und harte Hydroxyd; für die 2 letzten Gruppen fehlen Angaben. Auch die Feldspäthe werden bei grösserer Dichte und Härte langsamer gelöst als die Zeolithe; deutet man erstere Minerale als Anhydride, letztere als die entsprechenden Krystallwasser-haltigen Verbindungen, so ist deren Verhalten wenigstens nicht abweichend von den in Tabelle I. angeführten Mineralen. Ein Zusammenhang zwischen Härte und Dichte einerseits und Geschwindigkeit der Lösung und Zerlegung andererseits ist unverkennbar, wenn auch die Beziehungen zur Zeit sich nur sehr unbestimmt ausdrücken lassen, und der Zusammenhang, einmal mit einer wesentlichen Constitutionsänderung im Molecül, andererseits mit einer blossen Lockerung der Molecüle ohne wesentliche Constitutionsänderung sich gegenwärtig gar nicht angeben lässt. Die Ergebnislosigkeit darf jedoch nicht von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung abhalten; da die Chemie der Silicate auf die so wichtigen Bestimmungen der Dampfdichte, des Siedepunktes, der Löslichkeit in sogenannten indifferenten Flüssigkeiten verzichten muss, so müssen zwischen anderen physikalischen Eigenschaften und der chemischen Constitution Beziehungen aufgesucht werden, um als Ersatz für die obigen zu dienen.

31. Der H_2O -Gehalt aller in dieser Arbeit analysirten Silicate ist etwas grösser als die berechneten Formeln verlangen und ausserdem wechselt derselbe innerhalb enger Grenzen; beigemengte secundäre Producte, die sich nicht trennen lassen, sowie hygroskopisches H_2O , das sich neben Krystallwasser nicht bestimmen lässt, erklären vielleicht diesen erwähnten Ueberschuss von H_2O völlig, doch wäre es möglich, dass auch bei einem chemischen Individuum der H_2O -Gehalt innerhalb enger Grenzen wechselt und dieser wechselnde Antheil nicht zu den wesentlichen Bestandtheilen des Individuums gehört. Es wurde die Hypothese gemacht, dass ein Theil der Kräfte, durch welche die Molecüle zu Molecül-Complexen verknüpft werden, auch im Stande ist, Krystallwasser zu binden, wobei dann eine weniger innige Bindung der Molecüle untereinander eintritt. Es werde nun eine Krystallwasser-haltige Verbindung bis auf einen kleinen Rest entwässert, so wäre es möglich, dass dieser Rest jetzt durch die freigewordene Kraft aller Molecüle angezogen und in Folge dessen sehr stark zurückgehalten wird. Es liegt nahe, den kleinen H_2O -Rest, den Chabasit, Desmin u. s. w. erst bei starker Glühhitze abgeben, in diesem Sinne zu deuten und ihn nicht als basisches H_2O aufzufassen. Als Stütze für obige Annahme darf vielleicht die Thatsache angeführt werden, dass Alkohol eine geringe Menge H_2O mit grosser Kraft zurückhält, welches H_2O doch sicher kein basisches ist, sondern Krystallwasser-artig und zwar Halhydrat, wie man aus der Existenz von Verbindungen des Alkohols mit Neutralsalzen wohl vermuthen darf. Wenn Krystallwasser-freie oder -haltige einfache Molecüle zu Molecül-Complexen sich vereinigen und alle freien Valenzen sich dabei sättigen, so bildet sich im ersteren Fall eine völlig H_2O -freie Verbindung, im zweiten eine solche mit einem ganz bestimmten Krystallwasser-Gehalt. Es brauchen aber nicht alle Valenzen der Molecüle sich untereinander abzusättigen, einige, und zwar nach Umständen wechselnd, könnten frei bleiben oder auch eine kleine Menge H_2O oder Salz binden: man hätte dann statt einer völlig H_2O -freien Verbindung eine solche mit sehr geringem, wechselnden H_2O -Gehalt, oder bei Krystallwasser-haltigen Verbindungen einen kleinen wechselnden Ueberschuss an Krystallwasser.

Als Stütze für diese Auffassung darf vielleicht auf die in der praktischen analytischen Chemie schon lange bekannten Fälle hingewiesen werden, in denen eine kleine Menge eines sonst löslichen Stoffs sehr stark zurückgehalten wird durch eine grosse Masse eines in H_2O unlöslichen Stoffs. Als bekanntes Beispiel gilt $BaSO_4$, der sehr leicht wechselnde Mengen löslicher Salze mitreisst, und es spielen letztere nach

obiger Vorstellung die Rolle von Halhydratwasser¹⁾ und werden durch eine grosse Zahl BaSO_4 -Molecüle angezogen. Vielleicht ist die kleine, wechselnde H_2O -Menge in den Silicaten der Leucitreihe für die Verbindung selbst unwesentlich, wird aber von einer grossen Zahl Molecüle angezogen, wie etwa BaCl_2 in einem BaSO_4 -Niederschlage. Da auch unlösliche Stoffe durch anders constituirte unlösliche in kleiner, aber wechselnder Menge mitgerissen werden (z. B. Fe_2O_3 durch BaSO_4), so wäre es möglich, dass auch Silicate ungleich constituirte Silicate in derselben Weise an sich ziehen, und darin liegt vielleicht der Grund, warum für manche Silicate sich keine einfache Formel aufstellen lässt. Auch die geringen Mengen Cl , SO_3 , CO_2 in manchen Mineralen gehören vielleicht ebenso wenig zum Wesen der Verbindung, wie Cl und HNO_3 in einem BaSO_4 -Niederschlage zum Wesen von BaSO_4 ; vielleicht sind die oft im Nephelin enthaltenen kleinen Mengen Cl , SO_4 , CO_2 durch die Molecüle $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2 \text{SiO}_2$ mitgerissen worden, was um so weniger auffällig ist, als letztere sich durch grosse Affinität zu NaCl , Na_2CO_3 etc. auszeichnen.

Alle in dieser Arbeit ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der Silicate sind reine Hypothesen und haben nur den Zweck, durch Zusammenfassen analog erscheinender Thatsachen zu künftigen Experimental-Untersuchungen anzuregen; dies dürftige Ergebniss ist zum Theil durch die äusserst geringe Zahl von Thatsachen bedingt, weshalb die an sich unsicheren Analogieschlüsse oft völlig versagen. Anderen Theils kann die Chemie der Silicate nur durch eine wesentliche Erweiterung der Chemie überhaupt eine sichere Grundlage erhalten z. B. die so oft beobachteten Unterschiede im Verhalten der K- und Na-Salze, der neutral und alkalisch reagirenden Salze, des Erhitzens von Na-Chabasit trocken und mit H_2O , alles dies lässt sich zur Zeit überhaupt nicht erklären, es setzt dies eine weit entwickelte Kenntniss der Affinität und Mechanik der Atome voraus. Ferner fussen die heutigen Structurformeln auf der Annahme ruhender Molecüle und Atome, jeder chemischen Verbindung kommt somit nur eine Structurformel zu, und wo gleichzeitig mehrere zulässig

¹⁾ Es wäre zu prüfen, ob nicht auch wechselnde H_2O -Mengen vom gefällten BaSO_4 zurückgehalten werden. Angaben, ob der krystallisirte BaSO_4 lösliche Salze gebunden enthält, fehlen; es wäre möglich, dass hier alle freien Valenzen zur Bildung von BaSO_4 -Molecülen verwendet sind. Da in amorphen Körpern die Molecüle sich im gelockerten Zustande befinden, so wird man die Erscheinung des „Mitreisens“ vorherrschend an amorphen Körpern beobachten, auch mag die Hygroscopicität vieler amorpher Stoffe nur eine andere Aeusserungsform derselben Kraft sein.

erscheinen, ist es nur der Mangel an Thatsachen, welcher die Entscheidung verhindert. Seitdem jedoch bewegte Atome angenommen und die CLAUDIUS'sche Vorstellung durch den Nachweis eines theilweisen Zerfalls gewisser Dämpfe eine wichtige Stütze erhalten hat, ist die Annahme verschiedener Structurformeln für denselben Körper durchaus nicht widersinnig. Durch Einwirkung von Na-Salzlösungen werden die K-Zeolithe rasch in die entsprechenden Na-Verbindungen übergeführt, letztere gehen allmählich in die Analcime über; man muss annehmen, dass in Folge der Bewegung ein Theil der Molecüle der Na-Zeolithe in Lagen geräth, in welchen er bei Gegenwart von H_2O nicht mehr bestehen kann, sondern ein neues Molecül unter H_2O -Abspaltung bildet, und zwar nimmt die Zahl der zur „Analcimisirung prädisponirten“ Molecüle mit steigender Temperatur zu. Nach der mechanischen Wärmetheorie bewirkt schon die kleinste Temperaturänderung Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Molecüle; doch bleibt der chemische Charakter der Molecüle derselbe, wenn die Temperaturänderungen gewisse Grenzen nicht überschreitet, und die Structur der etwas verschieden constituirten Molecüle lässt sich immer noch durch eine einzige Formel ausdrücken, etwa wie man die Planetenbahnen durch Ellipsen ausdrückt. Bei starken Temperaturänderungen jedoch können einzelne Molecüle eine wesentliche Constitutionsänderung erleiden, Analogieschlüsse würden dann bei Annahme einer einzigen Structurformel versagen. Bei der Ermittlung der Structur der Silicate ist dieser Umstand ganz besonders zu berücksichtigen, weil der Chemiker hier oft innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen arbeitet. Beispiele für solche Atom-Umlagerungen bietet die organische Chemie in Menge dar, aber ein weiteres Verfolgen dieses Gegenstandes setzt ebenfalls eine entwickelte Kenntniss der Affinität und Atommechanik voraus.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1885

Band/Volume: [37](#)

Autor(en)/Author(s): Lemberg J.

Artikel/Article: [Zur Kenntniss der Bildung und Umbildung von Silicaten. 959-1010](#)