Zeitschrift

der

Deutschen geologischen Gesellschaft.

4. Heft (October, November, December 1888).

A. Aufsätze.

1. Zur Kenntniss der Bildung und Umwandlung von Silicaten.

Von Herrn J. Lemberg in Dorpat.

I. Die auffallende Thatsache, dass der Sodalith schon in den ältesten Tiefengesteinen sich vorfindet, während der nahe verwandte Hauyn bis jetzt nur in Ergussgesteinen jungen Alters angetroffen wurde, könnte vielleicht durch die Annahme erklärt werden, dass zwar beide Minerale sich in allen geologischen Perioden gebildet hätten, der Hauyn jedoch sehr viel leichter umwandelbar sei als der Sodalith und somit durch hydrochemische Vorgänge zerstört sei, während der Sodalith sich erhielt.

Zur Aufklärung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt.

No. 1.[1]) Hauyn von Niedermendig; derselbe wurde im Digestor bei 200^0—210^0 mit folgenden Lösungen erhitzt.

No. 2. Mit $CaCl_2$-Lösung (25 pCt. $CaCl_2$ enthaltend) 174 Stunden lang; der abgeschiedene Gyps durch Behandeln mit Wasser entzogen.

No. 3. Mit $MgSO_4$-Lösung (10 pCt.) 150 Stunden; das abgeschiedene $CaSO_4$ durch Behandeln mit KCl-Lösung entzogen.

Es wurde ferner Hauyn mit reinem Wasser 288 Stunden bei 200^0 — 215^0 behandelt; das Wasser reagirte nach der Einwirkung schwach alkalisch und enthielt sehr wenig Na_2SO_4 gelöst; gleichzeitig hatte eine schwache Hydratation des Hauyns statt-

[1]) Alle in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen sind an lufttrockenem Material ausgeführt.

gefunden: es betrug der Wassergehalt des letzteren nunmehr 2,06 pCt. Als genau unter denselben Umständen Na_2SO_4-Lösung auf den Hauyn einwirkte, waren Spuren von $CaSO_4$ in Lösung gegangen, der Wassergehalt des Hauyns war auf 1,61 pCt. gestiegen.

Es wurde Hauyn erst 10 Stunden bei Hellrothgluht geglüht und dann genau wie früher mit reinem Wasser behandelt; wie zu erwarten, hatte das Glühen[1]) die Zersetzbarkeit erhöht, es war etwas mehr Na_2SO_4 abgespalten und Wasser aufgenommen worden als früher. Der Wassergehalt des veränderten, durch das Glühen völlig entwässerten Hauyns betrug nunmehr 2,18 pCt., der SO_3-Gehalt 11,14 pCt. Nach diesen Versuchen wird es nicht mehr auffallen, dass der Hauyn oft einen nicht unbeträchtlichen Wassergehalt zeigt, und auch das Auftreten von Na_2SO_4 in Quellen, die Hauyn führendem Gestein (Phonolith) entspringen (s. diese Zeitschr., 1883, p. 606), ist verständlich.

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
H_2O	1,12	8,82	22,58
SiO_2	32,14	36,05	35,55
Al_2O_3 . . .	28,12	30,70	30,01
CaO	8,00	15,06	9,18[2])
K_2O	1,27	—	2,38
Na_2O	15,54	—	0,30
SO_3	12,03	—	—
NaCl	0,74	—	—
$CaCl_2$ . . .	—	8,30	—
	98,96	98,93	100

No. 4. Sodalith aus dem Elaeolithsyenit von Ditro, nicht mehr ganz frisch; derselbe wurde 150 Stunden bei 200^0—210^0 behandelt mit folgenden Lösungen.

No. 5. Mit $CaCl_2$ (25 pCt.); während eine Digestion von 174 Stunden genügte, allen Hauyn in ein CaO Silicat überzuführen, ist in dieser Zeit noch nicht die Hälfte des Sodaliths umgewandelt worden.

No. 6. Mit $MgSO_4$ (10 pCt.).

---

[1]) Wohl nicht das Glühen allein, sondern die rasche Abkühlung nach dem Glühen, welche eine Wiederherstellung der ursprünglichen Molecüllagerung verhindert, bewirkt die raschere Umwandlung; bei sehr langsamer Abkühlung würden die geglühten Silicate meist keine Unterschiede aufweisen. Ist das richtig, so müssen verschiedene Theile desselben Lavastromes, die aber ungleich rasch abkühlten, sich bei der späteren hydrochemischen Umwandlung auch ungleich verhalten.

[2]) MgO.

	No. 4.	No. 5.	No. 6.
H_2O	1,84	4,45	28,93
SiO_2	37.55	38,77	32.45
Al_2O_3	31.09	31.60	28,30
CaO	0,54	7,25	—
Na_2O	18,31	11,26	0,20
NaCl	10,28	6,32	—
$CaCl_2$	—	0.35	—
MgO	—	—	10,12
	99,61	100	100

Zum Vergleich wurden noch Versuche mit folgenden verwandten Silicaten angestellt. Eläolith von Brevig wurde mit folgenden Lösungen behandelt:

No. 7. Mit $MgSO_4$-Lösung (10 pCt.) 150 Stunden bei 200^0 — 210^0.

No. 8. Mit $CaCl_2$-Lösung (10 pCt.) 300 Stunden bei 200^0 — 210^0.

No. 9. Eläolith erst zu Glas geschmolzen, und dann mit $CaCl_2$-Lösung 150 Stunden bei 200^0—210^0 behandelt; wie zu erwarten, ging die Umwandlung rascher vor sich, und ist das gebildete Product wasserreicher.

Es wurde mit $MgSO_4$-Lösung (10 pCt.) 150 Stunden lang behandelt:

No. 10. Cancrinit von Brevig (Analyse: diese Zeitschrift, 1887, p. 598). Beim Oeffnen des Digestors entwich CO_2, und ist das gebildete Mg-Silicat CO_2-frei; das abgeschiedene $CaSO_4$ wurde durch Digestion mit KCl-Lösung getrennt.

No. 11. Der in früheren Arbeiten (1885, p. 966) analysirte Kali-Nephelin: $K_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2$. Alle Umwandlungsproducte von No. 2 an sind amorph.

	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No. 10.	No. 11.
H_2O	17,07	5,49	9,61	27,23	23,38
SiO_2	39,87	43,82	42.20	32,64	36,36
Al_2O_3	30.76	33,81	32,54	26,54	30,04
CaO	—	16,38	14,02	—	—
K_2O	1,50	—	—	1,00	—
Na_2O	1,58	0.50	1,10	—	—
MgO	9.22	—	—	12.59	10,22
$CaCl_2$	—	Spur	0,53	—	—
	100	100	100	100	100

In genannten Mineralen werden CaO und Alkali sehr leicht durch MgO und viel H_2O ersetzt, doch ist bei der grossen Hygroscopicität der gebildeten Silicate nicht angebbar, wie viel Wasser als Krystallwasser chemisch gebunden ist; die gebildeten Magnesia-Silicate enthalten alle nur Spuren von Schwefelsäure, die nicht weiter bestimmt wurden. Das Silicat $MgO\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2\ n\ H_2O$ zeigt somit eine ebenso geringe Neigung, sich mit Mg-Salzen zu hauynartigen Verbindungen zu vereinigen, wie Kali-Nephelin mit K-Salzen, während das Na-Silicat $Na_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2\ n\ H_2O$ und z. Th. auch das Ca-Silicat (Kalk-Cancrinit (1876, p. 582 und 1885, p. 965 dieser Zeitschrift) sich leicht mit Salzen der entsprechenden Basis vereinigen. Ca und Na zeigen also in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten, ebenso K und Mg. Die Annahme liegt nun nahe, dass, in je höherem Grade Elemente, die verschiedenen natürlichen Gruppen angehören, in ihrem Verhalten Uebereinstimmendes zeigen, desto grösser auch ihre Neigung ist, zu Verbindungen zusammenzutreten, die diese Elemente gleichzeitig enthalten. Hieraus würde sich zum Theil vielleicht das gewaltige Ueberwiegen der Kalk-Natron-Silicate über die Kalk-Kali-Silicate (1887, p. 575) erklären. Auch folgende Thatsachen dürfen vielleicht als Fingerzeige in dieser Frage gelten. Das Silicat $K_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2$ (Kali-Nephelin, aus Kaolin, KHO-Lauge bei 200° dargestellt, 1885, p. 961) wurde 168 Stunden bei 220° mit $BaCl_2$-Lösung erhitzt; es bildete sich das, nur Spuren Chlor enthaltende, amorphe Silicat No. 12.

Es wurde ferner der Sodalith No. 4 mit $BaCl_2$-Lösung 150 Stunden bei 210° behandelt, doch bildete sich auch diesmal dieselbe, nur Spuren Chlor enthaltende Verbildung No. 13.

	No. 12.	No. 13.
H_2O	3,45	4,39
SiO_2	30,87	31,66
Al_2O_3	26,21	25,91
K_2O	0,50	—
BaO	38,97	38,04
	100	100

Das Silicat $BaO\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2$ hat somit eine ebenso geringe Neigung sich mit $BaCl_2$ zu verbinden, wie Kali-Nephelin mit KCl; Ba und K zeigen in diesem Fall eine grössere Aehnlichkeit, als z. B. Ba und Na. Darf man hiernach ein häufigeres Zusammenvorkommen von Ba und K als von Ba mit Na in Silicaten vermuthen? Es scheint in der That, dass im Orthoklas und

besonders im Sanidin geringe Ba-Mengen sehr viel häufiger angetroffen werden, als im Kalknatron-Plagioklas; auch der Barytglimmer enthält viel Kali und wenig Natron.

Diese durchaus unsicheren Betrachtungen haben keinen anderen Zweck, als zum Sammeln von Thatsachen anzuregen, welche zur Lösung der wichtigen Frage verwerthet werden können: warum gewisse Elemente in den Mineralen mit Vorliebe vereint auftreten, andere hingegen sich meiden[1]).

II. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass Sodalith und Hauyn durch $MgSO_4$-Lösung gleich leicht umgewandelt werden, durch $CaCl_2$-Lösung dagegen der erstere langsamer als der letztere; dasselbe Verhältniss konnte früher (1883, p. 606) auch bei der Einwirkung von Na_2CO_3-Lösung festgestellt werden. Nun sind freilich diese Versuche nicht ohne Weiteres auf die Natur übertragbar, weil bei ersteren sehr concentrirte Lösungen und hohe Temperatur im Spiel waren; diese beiden Factoren sind aber auf die Geschwindigkeit der Umwandlung von Einfluss, und es braucht sich dieser Einfluss keineswegs in unverändert bleibendem Verhältniss auf beide Minerale geltend zu machen, wenn Temperatur oder Concentration sich ändern. Eine sichere Grundlage kann nur durch zahlreiche Versuche, unter Umständen ausgeführt, die den natürlichen möglichst entsprechen, gewonnen werden. Dabei sind auch Versuche über das Verhalten der Silicate zu kohlensaurem Wasser anzustellen, und zwar nicht bloss so, dass man die durch das kohlensaure Wasser gelösten Stoffe ermittelt, sondern es muss auch das rückständige Silicat untersucht werden in Bezug auf Zusammensetzung und chemisches Verhalten (z. B. Rückbildung durch Alkali-Carbonate und -Silicate). Erst dann wird man in der Lage sein, für die in der Natur vorkommenden, sogenannten thonigen Zersetzungsproducte die Ursprungsminerale, aus denen sie hervorgegangen, anzugeben[2])

Immerhin wird man aus obigen Versuchen schon jetzt

---

[1]) Auch Verbindungen organischer Stoffe mit anorganischen sind zu berücksichtigen. Der Harnstoff verbindet sich mit NaCl und $NaNO_3$ leicht, dagegen gelang es Werther (Journ. für prakt. Chem., 35, 61; 1845) nicht, KNO_3 mit Harnstoff zu verbinden. Macht sich hier derselbe Gegensatz von K- und Na-Salz geltend, wie bei den Gliedern der Sodalithgruppe? (1883, p. 588).

[2]) Zur Darstellung solcher künstlicher Thone wird man wohl, wie schon früher (1876, p. 520) hervorgehoben, die natürlichen Kohlensäure-Gasquellen in ähnlicher Weise ausnutzen, wie das in manchen Bleiweiss-Fabriken geschieht; man erreicht dann, dass das zu zersetzende Silicatpulver ununterbrochen durch CO_2-Ströme im Wasser aufgewirbelt wird, und die Zersetzung rasch vor sich geht.

schliessen dürfen, dass der Unterschied in der Zersetzbarkeit von Sodalith und Hauyn keineswegs ein so grosser ist, um die Annahme zu gestatten, aller einstige Hauyn etwa der Eläolith-Syenite sei durch Zersetzung verschwunden, während der Sodalith sich erhalten hätte. Man dürfte dann überhaupt nicht erwarten, dass die im Verhältniss zu den Feldspäthen, Hornblenden u. s. w. sehr leicht veränderlichen Minerale: Elaeolith, Sodalith, Cancrinit, Olivin in so grossen Mengen aus ältester Zeit erhalten werden konnten, wie es thatsächlich der Fall ist; es ist ferner hervorzuheben, dass Sodalith durch Einwirkung von Na_2O 2 SiO_2-Lösung (1883, p. 610) sehr viel rascher zeolithisirt wird als Elaeolith, und trotzdem ist ersteres Mineral in den Elaeolith-Syeniten meist sehr gut erhalten.

Wenn man berücksichtigt, dass Sodalith und Elaeolith durch schmelzendes Na_2SO_4 leicht in Nosean und ihm nahestehende Verbindungen übergeführt werden (1883, p. 590), so sollte man allerdings erwarten, letztere auch in alten Gesteinen ebenso oft anzutreffen, wie den Sodalith; es braucht zu einem Elaeolithsyenit-Magma nur Na_2SO_4 hinzuzutreten, und alle Bedingungen zur Hauyn-Bildung waren da. Trotzdem ist bis jetzt kein Hauyn in alten Gesteinen nachgewiesen, und auch nicht Pseudomorphosen nach demselben. Es liegt somit nahe, anzunehmen, dass das Auftreten und Fehlen des Hauyns viel weniger an den Gegensatz von altem und jungem Gestein gebunden ist, als an den von Tiefen- und Ergussgesteinen, in dem Sinne, dass in Tiefengesteinen wohl die Bedingungen zur Sodalithbildung, nicht aber zur Hauynbildung günstig waren. Es mag hier folgende, durchaus hypothetische Betrachtung gestattet sein.

Ein Gramm des Hauyns, 15 Minuten weissgeglüht, hatte die Schwefelsäure bis auf Spuren verloren: Hauyn und Sodalith (1887, p. 596) sind bei starker Glühhitze unbeständig, konnten sich also erst in einer gewissen Periode der Abkühlung der Erde bilden. Macht man die wahrscheinliche Annahme, dass der Kern der Erde vorherrschend metallisches Eisen ist, und denkt sich die Erde einst weissglühend, so wird die Atmosphäre aus H, N, flüchtigen Kohlenstoff-Verbindungen und Chloriden bestanden haben, das oberste flüssige Magma dagegen von sehr basischen, eisenreichen Silicaten gebildet gewesen sein; der Sauerstoff in dem heutigen Wasser und in der Kohlensäure war vorherrschend an das Eisen gebunden. Hauyn und Sodalith waren nicht bestandfähig, andererseits konnten SO_2 und SO_3, bei der Gegenwart grosser Mengen von H, in der Amosphäre nur in geringer Menge in den kälteren Theilen derselben sich erhalten. Weitaus der meiste Schwefel musste von der flüssigen Schlacke, unter Bildung der

sehr beständigen Schwefelmetalle, aus der Atmosphäre verschluckt werden. Unter den Schwefelmetallen muss das Schwefeleisen überwogen haben, einmal wegen der grossen Masse des Eisens überhaupt, dann weil FeS, nach den Versuchen von Berzelius, Rose und Berthier auch bei Weissgluht beständig ist und auch beim Glühen im Wasserstoff keinen Schwefel verliert. Neben FeS konnte sich bei sinkender Temperatur allenfalls noch Magnetkies bilden, aber kein FeS_2, welches schon durch mässige Gluht zerlegt wird. Bei fallender Temperatur fand eine starke Aenderung in den Affinitätsverhältnissen statt, der Wasserstoff (und CO) reducirte aus den basischen Fe-Silicaten das FeO zu Metall, welches in die Tiefe sank, die oberste Schlacke wurde von Fe-armen Silicaten gebildet, in der Atmosphäre sammelten sich H_2O und CO_2 an. Auch das specifisch schwere FeS musste meist in die Tiefe sinken zum eisernen Kern, ein Theil blieb mit anderen Schwefelmetallen (man könnte auch an Ultramarin-Verbindungen denken) in der schon zäh gewordenen Schlacke. Das Ergebniss der Betrachtung ist, dass der meiste Schwefel in Form von gluhtbeständigen Schwefelmetallen in der Erde vorhanden ist, Sauerstoff-Verbindungen des Schwefels konnten sich in der Periode heftigen Glühens nur in sehr untergeordneter Menge erhalten; bei sinkender Temperatur konnten sich somit wenig Hauyn-artige Verbindungen bilden, dagegen sehr viel Sodalith-artige. Die Chloride sind ja im Gegensatz zu den Sulfiden viel flüchtiger, konnten sich also in grosser Menge in der Atmosphäre erhalten. Als Stütze für diese Behauptungen kann man zur Zeit das Vorkommen von FeS in den Meteoriten anführen (ebenso: CaS = Oldhamit und $FeS + Cr_2S_3$ = Daubreelith in einigen Meteoriten); in irdischen Gesteinen ist dieses Mineral bis jetzt nicht angetroffen, sondern nur Magnetkies und besonders Pyrit. Da letzterer bei stärkerer Gluhthitze unbeständig ist, so kann er nur durch spätere Vorgänge aus FeS entstanden sein: z. B. wenn H_2S über schwach erhitztes FeS streicht (Berzelius) oder durch rein hydrochemische Vorgänge.

Wir machen nun die fernere Annahme, dass der Gehalt der Luft an freiem Sauerstoff absolut und relativ geringer gewesen ist in der Periode mässigen Glühens, als später, wo in dem Auftreten der Organismen eine neue Quelle der O-Entwicklung sich geltend machte. Da die heute gebundene CO_2 sich meist in der Luft befand, so musste der damalige relative O-Gehalt geringer sein, selbst wenn wir annehmen, dass die absolute Menge beträchtlich grösser war als heute. Letzteres ist aber höchst unwahrscheinlich. Als die Periode heftigen Glühens vorüber war, ein Zerfall von H_2O, CO_2, CO also nicht mehr stattfand, musste

umgekehrt der freie Sauerstoff von H, CO u. s. w. wieder grösstentheils gebunden werden, und als nun gar heisses Wasser, im Verein mit der Kohlensäure eine sehr kräftige Zersetzung der obersten Kruste bewirkte, mussten die vorhandenen Reste Sauerstoff von $FeCO_3$, den Schwefelmetallen u. s. w. gebunden werden. Für die archäische Periode wird man daher mit einiger Wahrscheinlichkeit eine sehr O-arme Luft annehmen dürfen, zumal O liefernde Organismen erst gegen Ende der Periode in verhältnissmässig geringer Zahl auftraten[1]).

Seit der Zeit musste eine absolute und starke relative (in Folge der CO_2-Bindung durch zersetzte Silicate) Vermehrung des Sauerstoffgehalts stattfinden, und es wäre wohl möglich, dass das Maximum des relativen O-Gehalts in die jüngsten Perioden fällt. Man könnte vielleicht dieses Maximum schon in die Kohlenperiode verlegen, wenn man an die Ueppigkeit damaliger Vegetation denkt, aber aus letzterem Umstande folgt nur, dass grosse Mengen O der Luft zugeführt wurden, keineswegs aber, dass der relative O-Gehalt ein beträchtlicher war. Der letztere hängt ja ausser von der O-Zufuhr noch von den Vorgängen ab, bei welchen O gebunden wird, und dieselben müssen damals in grosser Stärke sich abgespielt haben. Die noch immer CO_2reiche Atmosphäre bewirkte eine starke Zersetzung der Silicate, die dabei gebildeten Carbonate von Fe und Mn mussten viel O binden, dann musste bei dem tropisch feuchten Klima auch die Zersetzung abgestorbener Organismen sehr begünstigt werden, wobei wieder O gebunden wurde. Es ist also die Annahme gar nicht unstatthaft, dass die Luft am O-reichsten war, als die Ueppigkeit des Pflanzenwuchses stark nachgelassen hatte, die O-Bindung durch Fe-Verbindungen, organische Substanz u. s. w. aber gleichfalls, und zwar in einem stärkeren Verhältniss.

Machen wir also die 2 Annahmen — 1. dass der meiste Schwefel in Formen von gluhtbeständigen Schwefelmetallen in dem geschmolzenen Magma vorhanden ist und 2. dass der O-Gehalt der Atmosphäre seit der archäischen Periode in Zunahme begriffen — so folgt, dass die meisten schwefelsauren Salze der obersten Kruste (von der archäischen Periode an) sich aus

---

[1]) Aus dem Vorkommen von Bitumen in Gesteinen der archäischen Formation darf noch nicht auf die Existenz von Organismen geschlossen werden; Bitumen kann sich auch aus den Elementen bilden. In der Glühperiode der Erde waren alle Bedingungen zur Bildung von Cyanverbindungen vorhanden, welche in Berührung mit H_2O leicht bituminöse Stoffe (Azulmsäure) liefern. Ferner hebt Berthelot hervor, dass die Bildung von Acetylen und Benzol in der Glühperiode der Erde möglich war: also eine neue Quelle der organischen Substanz.

Schwefelmetallen gebildet haben, welche durch Eruptivgesteine zu Tage gefördert und durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wurden. Es liegt nun nahe, den Hauyn als ein solches Ergebniss der Wechselwirkung von Atmosphäre und den in eruptiven Gesteinen enthaltenen Schwefelmetallen zu deuten. Diese Oxydation konnte sich nur in Vulkanen, die lange Zeit mit der Atmosphäre in Verbindung standen, vollziehen, daher das Vorkommen von Hauyn in Ergussgesteinen, dagegen das Fehlen in Tiefengesteinen, die nie die Atmosphäre erreicht haben; in Tiefengesteinen finden sich nur gluhtbeständige Sulfide (heute natürlich verändert als FeS_2 oder als Sulfate) gewissermaassen als Aequivalent des Hauyn in Ergussgesteinen. In Tiefengesteinen können sich nur Spuren von Hauyn vorfinden, da wir gesehen haben, dass geringe Mengen Schwefelsäure auch in der Periode lebhaften Glühens sich erhalten konnten. Die Hauynbildung im Vulkan kann man sich nun so vorstellen, dass die Oxydation durch unmittelbares Zusammentreffen der Atmosphäre mit dem geschmolzenen Magma oder auch mit porösen Schlacken erfolgte, häufiger aber wohl mittelbar: die Sulfide des Magma werden durch H_2O zu Oxyd und H_2S zerlegt, letzterer verbrennt zu SO_2 bez. SO_3, die theilweise von den Silicaten des Kraters gebunden wird. Durch Einsturz gelangen die gebildeten Sulfate mit dem Magma wieder in Berührung und müssen in jedem Fall von Neuem im Magma eingeschmolzen werden, damit die chemische Verbindung von Sulfat und Silicat zu Stande kommt. Eine Stütze dieser Hypothese würde erst geliefert sein, wenn es gelingt, an heutigen Vulkanen eine Hauynbildung auf eben entwickeltem Wege nachzuweisen. Da es nun zu allen Zeiten Vulkane gegeben hat, so sollte man nach obiger Hypothese die Gegenwart von Hauyn in den Ergussgesteinen aller Perioden erwarten, und nicht bloss in jungen Gesteinen. Sicher hat sich der Hauyn auch in jeder Periode gebildet, aber in um so geringerer Menge, je relativ ärmer die Atmosphäre an O war. Durch Oxydation des dem Krater entströmenden H_2S bilden sich Sulfate, die nur dann durch Einsturz wieder in's Magma gelangen, wenn die Sulfatbildung in möglichster Nähe des Kraterrandes erfolgt; nun wird eine O-arme Luft einer Schwefelsäure-Bildung in der Nähe des Kraters weniger günstig sein, als eine O-reiche; es werden wegen relativen O-Mangels viel häufiger SO_2 und H_2S, welche sich zu H_2O und S umsetzen, zusammentreffen, und aus demselben Grunde wird auch die völlige Oxydation von H_2S in weiterer Entfernung vom Krater erfolgen, als dann, wenn die Luft O-reich ist. Bei einer gewissen Verdünnung des O wäre sogar eine Oxydation des H_2S unter Flammenbildung ausgeschlossen,

dieselbe könnte dann nur sehr allmählich und selbstverständlich weit vom Vulkan erfolgen. Da es nun nicht ganz unwahrscheinlich ist, dass die Atmosphäre das Maximum an O erst in jüngster Periode erreicht hat, so würde hierin die Erklärung dafür liegen, dass der Hauyn massenhaft erst in jungen Ergussgesteinen auftritt. Die spärlichere Bildung in älteren Perioden, sowie die recht leichte Zersetzbarkeit würden es erklären, dass bis jetzt Hauyn in älteren Ergussgesteinen nicht gefunden wurde.

Es wäre noch möglich, dass Oceanwasser sich in's Magma ergossen und die im ersteren enthaltenen Sulfate den Stoff zur Hauynbildung geliefert haben. Da jedoch im Meerwasser die Menge des Cl die der Schwefelsäure weit überwiegt, so muss die Hauynbildung von einer überwiegenden Sodalithbildung begleitet sein, und ist diese Entstehungsweise nur in den Fällen zu berücksichtigen, wo neben Hauyn viel Sodalith in einem Gestein vorhanden ist. Dass zu allen Zeiten das Cl in grösserer Menge im Oceanwasser vorhanden war als die Schwefelsäure, ergiebt sich aus Folgendem. Natürliche chemische Vorgänge, durch welche das Cl des Meeres in nennenswerther Menge gefällt wird, sind nicht bekannt; die Möglichkeit einer Sodalithbildung auf hydrochemischem Wege ist zwar in früheren Arbeiten (1883, p. 593; 1887, p. 563, 599) dargethan, allein die Bildung erfolgt bei erhöhter Temperatur, somit wohl im Erdinnern, nicht aber im Weltmeer. Dagegen werden die Sulfate sehr leicht durch verwesende organische Substanz reducirt und durch gelöste Metallsalze (Fe) als Sulfide niedergeschlagen; das Cl konnte sich somit stark anreichern, die Schwefelsäure aber nicht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass mit dem Eintritt des O-Maximums der Luft auch die Schwefelsäure im Meere ihren höchsten Stand erreichte; erstere Erscheinung suchten wir oben nicht aus einer vermehrten O-Abscheidung, sondern aus einer verringerten Wiederbindung abzuleiten, während die Ueppigkeit des Pflanzenwuchses gegen früher nachgelassen haben konnte. Damit war aber auch die Menge der organischen Substanz, welche die Sulfate des Meeres reducirte, herabgesetzt.

III. Wie der Hauyn ist auch der Leucit bis jetzt nur in jüngeren Gesteinen nachgewiesen. Diese Thatsache nur durch die Annahme erklären wollen, ein etwa in alten Gesteinen gebildeter Leucit sei spurlos umgewandelt worden, ist hier noch weniger statthaft als beim Hauyn. Der Leucit wird nur durch Na-Salze rasch in Analcim umgewandelt, durch $CaCl_2$- und $MgCl_2$-Lösung sehr langsam, wie angestellte Versuche lehren; er giebt an Beständigkeit gegen hydrochemische Umwandlung dem Eläolith

in nichts nach, wenn er ihn nicht gar übertrifft. Jedenfalls müsste man bei etwaiger Umwandlung auch Pseudomorphosen antreffen. Es scheint auch hier viel weniger der Gegensatz von altem und jungem, als von Tiefen- und Ergussgestein in Frage zu kommen; in Tiefengesteinen fehlt der Leucit. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Tiefengesteine unter dem starken Druck auflastender Schichten erstarrt sind; wir machen die Hypothese: unter starkem Druck kann sich kein Leucit aus dem geschmolzenen Magma ausscheiden, sondern es tritt Spaltung in andere Minerale ein. Nachdem man früher in unwissenschaftlicher Weise den Druck zur Erklärung aller möglichen geologischen Erscheinungen herangezogen, hat man später, auf Grund der Versuche Bunsen's, dem Druck wenig Rechnung getragen, doch mit Unrecht; denn die Versuche Bunsen's beweisen nur für den besonderen Fall, keineswegs für den Druck überhaupt. Seit den Versuchen von Spring ist die Bedeutung des Drucks für die Gesteinsbildung nicht mehr zu bezweifeln, und da Versuche in dieser Richtung mit grossen technischen Schwierigkeiten verknüpft sind und deshalb selten angestellt werden können, ist es wünschenswerth, dass die Bedingungen, unter welchen die Versuche Erfolg versprechen, möglichst bekannt sind. Die folgenden Betrachtungen bezwecken daher nur zu Beobachtungen in der Natur anzuregen, die dann bei Versuchen verwerthet werden können. Die Thatsache, dass der bei Glühhitze reguläre Leucit bei niedriger Temperatur in eine anisotrope Modification übergeht, spricht nicht für grosse Beständigkeit des Leucit-Moleküls. Da dieser Vorgang gleichzeitig mit einer Volumverminderung, also Näherung der Moleküle, verbunden ist, so ist vielleicht die Annahme erlaubt, dass, wenn diese Näherung der Moleküle bei hoher Temperatur durch starken Druck herbeigeführt wird, ein vollständiger Zerfall des Leucit-Moleküls stattfinden könnte; aus einem flüssigen Magma würde sich unter diesen Umständen überhaupt kein Leucit abscheiden. Vermuthlich wird sich auch hier die von Spring beobachtete Regel geltend machen, dass solche Verbindungen sich durch Druck mit Vorliebe bilden, deren Volum kleiner ist als das des Componenten. Um in dieser Richtung weitere Betrachtung anzustellen, müsste man wenigstens die Dichte der gesteinsbildenden Minerale bei hoher Temperatur kennen. Welche Spaltung des Leucits könnte man nun erwarten? In früheren Arbeiten wurde wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der Leucit nicht eine Verbindung der 2basischen Kieselsäure vorstellt, sondern aus gleichen Molekülen eines basischen und sauren Leucits zusammengesetzt ist: $K_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2$ und $K_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2$. Es liegt nun nahe, die Spaltung in diese

Bestandtheile anzunehmen, wobei das saure Endglied in den metameren Orthoklas übergeht; ein Silicat von der Zusammensetzung des basischen Endgliedes ist in der Natur nicht beobachtet.

Da nun Leucit, Sanidin und Nephelin sehr oft in Gesteinen zusammen vorkommen (auch die bekannte Pseudomorphose letztgenannter Minerale nach Leucit gehört hierher), darf vermuthet werden, dass das basische Endglied des Leucits sich mit einem Na-Silicat zu Nephelin umsetzt, etwa nach folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} &10\ (Na_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2) + K_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2 + \\ &\quad K_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2\ (\text{Nephelin}) + \\ &20\ (K_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2)\ (\text{Orthoklas}) = \\ &11\ (K_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2 + K_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2)\ (\text{Leucit}) + \\ &10\ (Na_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2)\ (\text{Albit}). \end{aligned}$$

Leucit und Albit[1]) würden sich bei niedrigem Druck, Orthoklas und Nephelin bei hohem bilden (Elaeolitsyenit).

Es könnte auch das basische Endglied des Leucit sich mit Olivin zu Magnesiaglimmer verbinden, etwa nach folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} &K_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2 + K_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2\ (\text{Leucit}) + \\ &2\ MgO,\ SiO_2\ (\text{Olivin}) = K_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2\ (\text{Orthoklas}) + \\ &2\ MgO,\ SiO_2 + K_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2\ (\text{Magnesiaglimmer}). \end{aligned}$$

Bei niedrigem Druck: Leucit und Olivin, bei hohem: Orthoklas und K-haltiger Magnesiaglimmer. Ist diese Vorstellung richtig, so muss sich der Druck auch bei Ergussgesteinen geltend machen und zwar so, dass ein hoher Gang, der in seinem oberen Theil Leucit zeigt, im unteren, der unter dem Druck der höher gelegenen Massen erstarrte, statt des Leucits dessen Aequivalente: Nephelin und Sanidin, oder Sanidin und K-haltigen Magnesiaglimmer aufweist. Dieser Theil der Hypothese wird sich vielleicht durch Beobachtung in der Natur prüfen lassen. Aus der Hypothese folgt ferner, dass Leucit sich in jeder Periode bilden konnte, wenn nur die zur Leucitabscheidung geeigneten Magmen bei niedrigem Druck erstarrten, also z. B. aus Vulkanen zu Tage traten; solche oberflächlich gelegenen Ströme konnten wohl im Laufe langer Zeiträume, und unter Berücksichtigung des früher starken CO_2-Gehalts der Luft, in ihrer ganzen Masse zersetzt werden.

Es ist bekannt, dass Orthoklas und Elaeolith in Tiefengesteinen, Sanidin und Nephelin in Ergussgesteinen auftreten, und man darf die Frage aufwerfen, ob nicht erstere die unter

[1]) Die Albitsubstanz kann natürlich auch als Plagioklas oder Na-reicher Sanidin vorhanden sein.

hohem Druck erstarrte Modification der letzteren sind, und sich durch grössere Dichte, Härte, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien und geringere Ausdehnung durch die Wärme unterscheiden. Als Fingerzeig für das ungleiche chemische Verhalten darf vielleicht angeführt werden, dass die in den jungen Phonolithen enthaltenen Nepheline oft völlig zeolithisirt sind, während die Elaeolithe der alten Gesteine sich sehr gut erhalten haben; ferner ist die Zeolithisirung der Sanidine im Phonolith ein recht häufiger Vorgang, der Orthoklas der älteren Gesteine zeigt diese Erscheinung selten. Vergleichende Untersuchungen wären sehr wünschenswerth, wobei darauf zu achten ist, dass die verschiedenen Modificationen genannter Minerale dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen müssen.

Es ist ferner wichtig zu erfahren, ob Nephelin und Sanidin, nachdem sie im *festen* Zustande einem hohen Druck ausgesetzt waren, dadurch eine bleibende Aenderung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften erlitten haben, und nun der anderen Modification: Elaeolith und Orthoklas näher treten. Dass Gläser durch hohen Druck möglicherweise entglast werden, darauf ist schon früher (1883, p. 575) hingewiesen.

IV. In einer früheren Arbeit (1887, p. 589) ist auf eine neue Methode, Hydrate von Silicaten darzustellen, hingewiesen, nämlich: zu Glas geschmolzene Silicate mit reinem Wasser bei 200° zu behandeln. Im Folgenden ist eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche bezwecken, die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen.

Da das feine Pulver der verglasten Silicate bei der Hydratation meist sehr fest zusammenbackt, ist es durchaus geboten, die Einwirkung des Wassers nicht in einem Zuge stattfinden zu lassen, sondern von Zeit zu Zeit das zusammengebackene Pulver zu zerreiben; anderenfalls werden unveränderte Glastheilchen von schon hydratisirten umhüllt, und die weitere Umwandlung geht sehr langsam vor sich. Das Zusammenbacken wird um so schwächer, je mehr schon umgewandelt ist, und es wurde eine Wasserbestimmung im Silicat nicht eher ausgeführt, als bis ein Zusammenbacken des Pulvers nicht mehr stattfand; darauf wurde das Silicat gewöhnlich noch eine Zeit lang im Digestor behandelt und dann erst die Analyse ausgeführt; die beiden Wasserbestimmungen zeigten nur geringe Unterschiede, ein Zeichen dafür, dass die Hydratation ein Ende erreicht hatte. Gewöhnlich haben sich die Silicate in den ersten 300 Stunden zum grössten Theil hydratisirt.

No. 14. Oligoklas von Ytterby[1]), verglast und dann 1023 Stunden bei 210^0 — 230^0 mit Wasser erhitzt, hatte 8,60 pCt. H_2O aufgenommen; das Wasser reagirte nach der Einwirkung neutral. Nach einer weiteren 150stündigen Behandlung mit Wasser bei 200^0—210^0 betrug der Wassergehalt 8,65 pCt.

No. 15. Andesin von Pojo-skaven[1]), verglast und 687 Stunden bei 220^0—230^0 mit H_2O behandelt; H_2O-Gehalt imSilicat: 8,17 pCt. Weitere 150 Stunden bei 200^0 — 210^0 behandelt: H_2O-Gehalt = 8,40 pCt. Das Wasser reagirte nach der Einwirkung neutral.

No. 16. Geschmolzener Labrador von Helsingfors, 683 Stunden bei 210^0 — 230^0 mit Wasser behandelt; H_2O-Gehalt des Silicats = 8,88 pCt. Weitere 150 Stunden bei 200^0—210^0 behandelt, H_2O-Gehalt = 9,15 pCt. Das Wasser reagirte nach der Einwirkung schwach alkalisch.

	No. 14.	No. 15	No. 16.
H_2O	8,65	8,40	9,15
SiO_2	57.91	54.80	50.92
Al_2O_3 . . .	21,27	23.63	26.00
CaO	3.35	5,73	8.50
K_2O	0,50	0,77	0,53
Na_2O	8,32	6,67	4,90
	100	100	100

Es haben sich wirklich Feldspath-Hydrate gebildet; welche Constitution könnte ihnen beigelegt werden? In früheren Arbeiten ist wahrscheinlich zu machen gesucht, dass zu jedem Feldspath ein entsprechender Analcim gehört, der sich durch Vereinigung der beiden Endglieder in wechselnden Verhältnissen bildet. Den beiden Analcim-Endgliedern würden folgende Formeln zukommen:

$$3\ (Na_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2) + 4\ H_2O \text{ und}$$
$$3\ (Na_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2) + 8\ H_2O;$$

denkt man sich Na durch Ca ersetzt, und nimmt an, dass der H_2O-Gehalt dabei unverändert bleibt, so würden sich Ca-Analcime bilden: $3\ (CaO\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2) + 4\ H_2O$ und $3\ (CaO\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2) + 8\ H_2O$. Wenn sich nun ein Endglied der Ca-Analcime mit dem entgegengesetzten Endgliede der Na-Analcime verbindet, so würden sich gemischte Ca-Na-Analcime bilden, deren procentischer Wassergehalt nur wenig von dem der reinen Na-Analcime ab-

[1]) Zusammensetzung des Minerals, 1887, p. 567 ff.

weichen würde. Es wären hier auch Metamerien möglich, worauf schon früher (1885, p. 995) hingewiesen wurde[1]).

Nun ist die Zusammensetzung obiger Feldspath-Hydrate recht ähnlich der von gemischten Ca-Na-Analcimen, und es wäre möglich, dass wirklich solche vorliegen. Es leuchtet ein, dass die Existenz von gemischten Analcimen (Leuciten) eine wichtige Stütze für die entwickelte Theorie der Analcim-Constitution liefern würde, worauf schon früher hingewiesen wurde (1885, p. 995), und es wurden deshalb folgende Tastversuche angestellt, denen jedoch ein entscheidender Werth nicht beigelegt werden kann, weil secundäre chemische Vorgänge sich stark geltend machen, und erst die Methode vervollkommnet werden muss. Am nächsten hätte es gelegen, das sauerste Endglied der Ca-Analcime darzustellen, um zu ermitteln, ob die Zahl der Wasser-Moleküle unverändert bleibt ($3\ (CaO\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2) + 8\ H_2O$), doch stand mir das Ausgangsmaterial, der sauerste Na-Analcim, nicht mehr in genügender Menge zur Verfügung; es wurde nun so geschlossen: wenn die Endglieder der Ca-Analcime dieselbe Zahl von H_2O-Molekülen enthalten, wie die Endglieder der Na-Analcime, so muss auch, wenn man im normalen Analcim (der die Endglieder zu gleichen Molekülen enthält) Na durch Ca ersetzt, die Zahl der H_2O-Moleküle unverändert bleiben ($CaO\ Al_2O_3\ 4\ SiO_2 + 2\ H_2O$). Wenn man natürlichen Analcim oder Eudnophit mit $CaCl_2$-Lösung behandelt, so erfolgt der Basenaustausch sehr langsam, und bei der langen Zeit machen sich die secundären chemischen Vorgänge sehr geltend. Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dass, wenn man in einem natürlichen Mineral einen Basenaustausch schon herbeigeführt hat, ein neuer Austausch sich dann rascher vollzieht, so wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Analcim (Fassa) wurde durch K_2CO_3-Lösung in Leucit verwandelt, und dieser dann durch Na-Cl-Lösung wieder in Analcim zurückverwandelt[2]); dieser künstliche Analcim, 889 Stunden bei 210^0 — 220^0 mit $CaCl_2$-Lösung (20 pCt.) behandelt, ergab das Silicat No. 17, dessen Zusammensetzung ganz gut der Formel $CaO\ Al_2O_3\ 4\ SiO_2 + 2\ H_2O$ entspricht.

Wenn diese Verbindung wirklich ein Ca-Analcim ist, so muss sie sich durch K_2CO_3-Lösung in einen Leucit überführen lassen. Eine Rückverwandlung von No. 17 in Na-Analcim (durch Na_2CO_3-Lösung) würde für gleichartige Constitution noch

[1]) Und zwar mehr als 2, wie früher angenommen wurde: 1. $CaO\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2 + Na_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2$; 2. $Na_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2 + CaO\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2$; 3. von jedem Endglied die Ca- und Na-Verbindung.

[2]) Bei 200^0 lässt sich das alles in etwa 2 Wochen erreichen.

nicht beweisen, da, wie frühere Versuche (1885) lehren, alle Silicate von der Form $RO\,Al_2O_3\,4\,SiO_2 + m\,H_2O$ durch Na_2CO_3-Lösung bei 200° rasch analcimisirt werden. Es wurde nun No. 17 mit einer Lösung, die 10 pCt. K_2CO_3 enthielt und ausserdem mit KCl gesättigt war, 197 Stunden bei 210°—220° behandelt; unter geringer Abspaltung von SiO_2 hatte sich das Silicat No. 18 gebildet; das abgeschiedene $CaCO_3$ wurde wie früher (1883, p. 571) durch NH_4Cl getrennt. Ein reiner Leucit müsste H_2O frei sein, doch ist es bei dem nicht sehr beträchtlichen H_2O - Gehalt nicht ganz unwahrscheinlich, dass ein Leucit, vermengt mit einem H_2O reichen Silicat vorliegt; bei allen früheren Versuchen hat sich ergeben, dass bei Einwirkung von K_2CO_3 - Lösung auf Silicate sich leicht secundäre chemische Vorgänge abspielen und der H_2O-Gehalt der gebildeten Producte etwas schwankend ist. Es wurde ferner Eudnophit, der sich gleichfalls sehr langsam mit $CaCl_2$-Lösung umsetzt, zuerst durch K_2CO_3-Lösung in Leucit, und dieser dann durch NaCl-Lösung in einen Eudnophit (1883, p. 612) zurückverwandelt; letzterer zeigte nach 1163stündiger Einwirkung von $CaCl_2$ - Lösung bei 210° — 220° die Zusammensetzung No. 19, übereinstimmend mit No. 17.

	No. 17.	No. 18.	No. 19.
H_2O	8,77	2,34	9,00
SiO_2	54,86	54,73	54,24
Al_2O_3	23,47	23,51	24,50
CaO	11,81	—	9,76
K_2O	—	19.42	—
Na_2O	1,09	—	2.50
	100	100	100

Wenn No. 15 wirklich ein gemischter Ca-Na - Analcim ist, so muss er beim Austausch der starken Basen gegen Kali in den normalen Leucit übergehen. No. 15 mit einer Lösung, die 10 pCt. K_2CO_3 enthielt und ausserdem mit KCl gesättigt war, 662 Stunden[1]) bei 200° behandelt, war unter geringer SiO_2 - Abspaltung in das Silicat No. 20 umgewandelt; mit grösserer Wahrscheinlichkeit als No. 18 kann dieses als hauptsächlich aus Leucit bestehend gedeutet werden, umsomehr, als eine 4tägige Behandlung von No. 20 mit NaCl-Lösung bei 100° das Silicat No. 21 giebt. Die Zusammensetzung von No. 21 weicht nur wenig von der des normalen Analcims ab.

[1]) Die Umwandlung erfolgt langsam und war erst nach obiger Zeit beendet.

Der hydratisirte Labrador No. 16 126 Stunden mit K_2CO_3-Lösung (10 pCt.) bei 200^0—210^0 behandelt, ergab dagegen statt eines H_2O-freien Leucits die recht H_2O-reiche Verbindung No. 22; zur Deutung der Zusammensetzung derselben müssen weitere Versuche gemacht werden. Die Umwandlung des Oligoklas-Hydrats No. 14 in eine entsprechende K-Verbindung gelang bis jetzt nicht ohne gleichzeitige sehr bedeutende SiO_2-Abspaltung.

	No. 20.	No. 21.	No. 22.
H_2O	1,72	9,19	4,00
SiO_2	53,91	53,63	49,87
Al_2O_3	23,32	23,45	23,80
CaO	0,24	0,20	0,93
K_2O	20,56	—	21,40
Na_2O	0,25	13,53	—
	100	100	100

Aus den Versuchen ergiebt sich jedenfalls, dass die Annahme, die obigen Feldspath-Hydrate seinen gemischte Ca-Na-Analcime, keine ganz unwahrscheinliche ist, und dass weitere Versuche in dieser Richtung sich wohl lohnen würden. Wenn wirklich gemischte Ca-Na-Analcime vorliegen, so darf vermuthet werden, dass z. B. verglaster Andesin ($CaO\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2 + Na_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2$) und verglaster normaler Analcim, weil bei Behandlung mit demselben Stoff (H_2O oder K_2CO_3; 1887, p. 569) immer gleichconstituirte Verbindungen hervorgehen, demselben chemischen Typus angehören, und sich zu einander verhalten etwa wie Methylamin zu NH_3. Aus der gleichen Constitution von geschmolzenem Andesin und Analcim darf wieder vermuthet werden, dass es einen Andesin giebt, der Na statt Ca enthält, triklin krystallisirt, metamer mit Jadeit ist, jedoch geringere Dichte, Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zeigt, als letzterer. Aus der Annahme eines solchen Na-Plagioklases ($Na_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2 + Na_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2$) muss auch auf die Möglichkeit eines Na-Anorthits geschlossen werden, der unter den Umständen, wo sich in der Natur Gesteine bilden, unbeständig ist, und sich deshalb in Gestalt eines metameren Silicats im Nephelin und in den Gliedern der Sodalith-Gruppe vorfindet. Es ist nun nicht unwahrscheinlich, dass ein Molekül, welches sehr wenig beständig ist, auch wenig beständige Verbindungen liefert, wenn eine grosse Anzahl dieser Moleküle sich mit wenig Molekülen einer anderen, aber für sich beständigen Art verbindet. Es ist somit wenig wahrscheinlich, dass in der Natur sich basische Glieder von reinem Na-Plagioklas vorfinden

werden, dagegen ist Aussicht, dass sich saure antreffen lassen; der für sich beständige Albit, wenn er sich mit wenig Na-Anorthit verbindet, wird beständige Mischlinge liefern. Es wäre somit Aussicht für das Dasein folgender Metamerien von der Form: $Na_2O\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2$ und $Na_2O\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2$: 1. Feldspathreihe (Albit, Na-Anorthit); 2. Augitreihe von ersterer durch grössere Dichte, Härte und Widerstandskraft gegen chemische Agentien unterschieden (Jadeit); 3. durch vorsichtiges Glühen entwässerte Analcime, bei der Behandlung mit KCl-Löung in die entsprechenden Leucite übergehend; 4. die vorigen Silicate (1—3) verglast; durch K_2CO_3-Lösung in H_2O-reiche Verbindungen übergeführt (1887, p. 588).

V. Es wurden noch fernere Versuche mit verglasten Silicaten angestellt.

No. 23. Natrolith vom Hohentwiel, 687 Stunden bei 200^0 bis 230^0 mit H_2O behandelt, zeigte einen H_2O-Gehalt von 8,37 pCt., der nach weiterer 150stündiger Behandlung bei 200^0 — 210^0 keine Aenderung zeigte; das Wasser reagirte nach der Einwirkung alkalisch. Unter den unregelmässigen Körnern fanden sich spärliche, sehr schlecht entwickelte Würfel.

Durch 150stündige Behandlung mit KCl-Lösung wurde No. 23 in das K-Silicat No. 24 übergeführt, wobei eine ziemlich starke KHO-Abspaltung stattfand. Diese beiden Verbindungen sind mit den früher (1887, p. 582) dargestellten übereinstimmend.

No. 25. Elaeolith von Brevig, 687 Stunden mit H_2O bei 220^0—230^0 behandelt, wobei unter H_2O-Aufnahme (6,97 pCt.) sehr bedeutende Alkalimengen abgespalten wurden; nach einer weiteren 150stündigen Behandlung bei 200^0—210^0 betrug der H_2O-Gehalt 7,28 pCt., und reagirte das einwirkende Wasser stark alkalisch. Bei fortgesetzter Einwirkung würde sich eine Hydronephelin-artige Verbindung bilden, wie sie Clarke (N. Jahrb. für Mineral., 1888, I, p. 192) als Zersetzungsproduct des Sodaliths beobachtete. Geschmolzener Elaeolith hydratisirt sich rasch und nimmt, wie früher (1885, p. 964) dargethan, auch leicht NaCl und Na_2SO_4 auf, während nicht verglaster Elaeolith sich gegen genannte Agentien widerstandsfähig zeigt. Es ist früher die Annahme gemacht worden, dass obige Na-Salze die Rolle von Krystallwasser vertreten; darf man eine Stütze für diese Annahme in der Thatsache sehen, dass ein und derselbe Umstand, die Verglasung des Elaeolith, die Aufnahme von H_2O und Na-Salz begünstigt?

No. 26. Na-Desmin, verglast und dann 1740 Stunden mit

H_2O bei 220^0 — 230^0 behandelt; erst nach dieser Zeit war die Hydratation beendet.

In einer früheren Arbeit (1885) war festgestellt, dass die Analcimisirung der Zeolithe in alkalisch reagirender Lösung sehr viel rascher erfolgt, als in neutraler, es war somit wohl zu erwarten, dass geschmolzene Silicate bei Gegenwart alkalisch reagirender Salze rascher hydratisirt werden.

Es wurde verglaster Na-Desmin mit einer Lösung von essigsaurem Natron (30 pCt.) 340 Stunden bei 210^0—220^0 behandelt, nach welcher Zeit der Wassergehalt des Silicats 9,20 pCt. betrug, und das ursprünglich feine Pulver in runde Körner umgewandelt war; nach einer weiteren 380 Stunden dauernden Behandlung bei 200^0 betrug der H_2O-Gehalt 9,99 pCt., No. 27. Die Umwandlung ist somit durch das alkalisch reagirende Natriumacetat sehr beschleunigt worden, doch hat gleichzeitig eine bedeutende SiO_2-Abspaltung stattgefunden. Es wurde Oligoklas von Zöblitz (1875, p. 536) verglast und mit einer Natriumacetat-Lösung (30 pCt.) 340 Stunden bei 210^0 — 220^0 behandelt; unter Ersatz sämmtlichen Ca durch Na hatte sich das Silicat No. 28 gebildet; runde Körner.

	No. 23.	No. 24.	No. 25.	No. 26.	No. 27.	No. 28.
H_2O . . .	8,37	1,54	6,97	9,28	9,99	9,15
SiO_2 . . .	48,40	49,22	43,89	62,48	58,41	59,97
Al_2O_3 . . .	27,44	27,62	30,78	17,88	19,67	19,10
CaO . . .	—	—	0,92	—	—	—
K_2O . . .	—	21,62	3,36	—	—	—
Na_2O . . .	15,79	—	14,08	10,36	11,93	11,78
	100	100	100	100	100	100

Leonhardit von Schemnitz, verglast und dann 1019 Stunden bei 220^0—230^0 mit H_2O behandelt, hatte 17,91 pCt. H_2O aufgenommen; nach weiteren 150 Stunden betrug der H_2O-Gehalt 18,31 pCt., No. 29; hierbei zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass in den ersten 300 Stunden die Hydratation sehr schwach war, dann aber plötzlich erfolgte, während es sonst entweder umgekehrt ist, oder die Hydradation in der ganzen Zeit gleichmässig verläuft.

Es wurden gleiche Theile Leonhardit und Leucit zusammengeschmolzen, und das Glas mit H_2O 1000 Stunden lang bei 210^0 — 220^0 behandelt; der H_2O-Gehalt des Silicats betrug 15,50 pCt. Nach weiterer 150stündiger Behandlung bei 200^0 bis 210^0 betrug der H_2O-Gehalt 16,03 pCt., No. 30; auch hier war nach den ersten 300 Stunden die Hydratation sehr schwach,

erfolgte dann aber plötzlich. Es wurde ferner Ba-Chabasit No. 31 dargestellt, indem Chabasit (Faröer) erst durch KCl-Lösung bei 100° in K-Chabasit übergeführt und letzterer dann mit $BaCl_2$-Lösung bei 210° 144 Stunden lang behandelt wurde. Gleiche Gewichtsmengen dieses Ba-Chabasits und natürlichen Analcims wurden zusammengeschmolzen, und das Glas 426 Stunden mit H_2O bei 200° — 210° behandelt; das Silicat hatte 13,10 pCt. H_2O aufgenommen. Nach einer weiteren 150stündigen Behandlung bei 200° betrug der H_2O-Gehalt 13,25 pCt., No. 32. No. 33 giebt die Zusammensetzung eines Seebachits von Richmond; zu Glas geschmolzen und dann 680 Stunden bei 220° bis 230° mit H_2O behandelt, betrug der Wassergehalt des Silicats 10,14 pCt. Eine weitere 150stündige Behandlung bei 210° führte keine Aenderung im H_2O-Gehalt herbei.

Es wurden 2 Theile Analcim und 1 Theil Leucit zusammengeschmolzen und dann das Glas 948 Stunden bei 210° — 220° mit H_2O behandelt; der H_2O-Gehalt des Silicats betrug 10,61 pCt. Nach weiterer 150stündiger Behandlung bei 200° — 210° betrug der H_2O-Gehalt 9,98 pCt., No. 34. Das Wasser reagirte nach der Einwirkung stark alkalisch.

Prehnit (Dumbarton), verglast und dann mit H_2O 342 Stunden bei 210° — 220° behandelt, hatte 12,04 pCt. aufgenommen; eine weitere 150stündige Behandlung bei 210° — 220° bewirkte keine Aenderung im H_2O-Gehalt. Die Zusammensetzung dieses durch CO_2 leicht zersetzbaren Silicats lässt sich recht gut durch die Formel $2\,CaO\,Al_2O_3\,3\,SiO_2 + 3\,H_2O$ ausdrücken.

	No. 29.	No. 30.	No. 31.	No. 32.	No. 33.	No. 34.
H_2O . . .	18,31	16,03	17,88	13,25	21,80	9,98
SiO_2 . . .	49,98	48,49	41,78	48,47	44,37	53,57
Al_2O_3 . .	20,52	20,81	16,05	19,71	21,37	21,76
CaO . . .	10,74	4,98	—	—	5,63	—
K_2O . . .	0,45	9,69	0,40	—	2,04	8,13
Na_2O . .	—	—	—	6,37	4,79	6,56
BaO . . .	—	—	23,89	12,20	—	—
	100	100	100	100	100	100

Abgesehen vom Versuch No. 23, bildeten sich in keinem Fall (von No. 14 an) Krystalle. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass obige Methode, Silicat-Hydrate darzustellen, eine sehr brauchbare ist, namentlich dass die Herstellung gemischter Silicate, die gleichzeitig mehrere starke Basen enthalten, gelingt. Zur Deutung der Constitution von Silicaten sind aber gemischte Silicate ganz besonders geeignet. Die Geschwindigkeit der Hydratation

hängt von der Säuerungsstufe und von der Natur der Basen ab, doch lässt sich nach den wenig zahlreichen Versuchen keine Regel aufstellen, auch wird bei künftigen Versuchen zu ermitteln sein, ob sich H_2O-reichere Hydrate bilden, wenn die Temperatur der Einwirkung eine geringere ist.

Zur Entscheidung der Frage, wie sich ein krystallisirtes Silicat, welches gleiche chemische Zusammensetzung mit einem Glase besitzt, gegen H_2O bei hoher Temperatur verhält, wurde Labrador von Helsingfors 2045 Stunden bei 200^0 — 230^0 mit H_2O behandelt; es war trotz der langen Zeit keine Veränderung nachweisbar, und betrug der H_2O-Gehalt des Labrador vor und nach der Behandlung mit H_2O 0,33 pCt.

Es wurde Labrador von der Paulsinsel, No. 35, 10 Stunden bei Hellrothgluht geglüht, wobei das gepulverte Mineral noch nicht zusammenbackte, und dann 683 Stunden bei 210^0—220^0 mit H_2O bekandelt; auch hier hatte, trotz vorhergegangenen Glühens, wodurch ja nach früheren Erfahrungen chemische Umsetzungen beschleunigt werden, keine H_2O-Aufnahme stattgefunden.

	No. 35.
H_2O	0,30
SiO_2	57,36
Al_2O_3	27,01
CaO	8,55
K_2O	0,65
Na_2O	6,13
	100

Nach diesen Versuchen ist es verständlich, dass in Gesteinen, die ausser krystallisirten Mineralen auch Glas enthielten, letzteres spurlos durch reines H_2O umgewandelt werden konnte, während erstere sich recht gut erhalten haben; namentlich muss dieser Vorgang bei alten Gesteinen stattgefunden haben. Auch Contacterscheinungen können so veranlasst werden: ein eruptives Magma durchbreche ein Gestein oder schliesse Stücke desselben ein, so können einzelne Bestandtheile des durchbrochenen Gesteins verglast werden, während andere unverändert bleiben. Später trete H_2O hinzu, so werden die verglasten Bestandtheile leicht hydratisirt, die nicht geschmolzenen krystallisirten bleiben unverändert. Man hat dann die auffallende Erscheinung, dass die hohe Temperatur des Eruptivgesteins H_2O-reiche Contactgebilde bewirkt hat, während man doch eher das Umgekehrte erwartet hätte. Vielleicht ist in manchen Fällen auch folgende Erscheinung durch Hydratbildung zu erklären; man beoachtet oft

in Gläsern Gasporen, wobei die unmittelbare Wandung der Poren Doppeltbrechung zeigt. Letztere wird einem Druck, den das eingeschlossene Gas ausübte, zugeschrieben. Das findet sicher statt; aber wenn ursprünglich nicht eine Gas-, sondern eine Wasserpore vorlag und das Wasser im Laufe der Zeit vom Glase resorbirt wurde, die unmittelbare Porenwand also jetzt von Hydraten gebildet wird, so kann Doppeltbrechung eintreten, sei es, dass die gebildeten Hydrate anisotrop sind, sei es in Folge einer Volumvergrösserung und dadurch bewirkten Spannung. Verglaste Silicate hydratisiren sich nicht nur rasch, sondern werden durch alle chemischen Agentien rascher umgewandelt als krystallinische Silicate (1883, 1885 und 1887 nachzusehen), welcher Umstand möglicherweise folgende Erscheinung erklärt. Basische eruptive Gesteine (Melaphyre), die Kalkstein durchsetzen, zeigen bisweilen Contactzonen von Granat, Vesuvian, Augit; oft fehlen aber auch Contactgebilde. Es war möglich, dass manche eruptive Gangmassen an den Grenzen gegen den kohlensauren Kalk mehr oder weniger glasig erstarrten, im Innern dagegen krystallinisch; diese glasigen Säume konnten nun durch spätere hydrochemische Vorgänge, wobei auch die erhöhte Temperatur des Ganges wirksam, ja vielleicht nothwendig war, in oben genannte kalkreiche Minerale umgewandelt werden, während die krystallinische Mitte des Ganges unverändert blieb. Gänge, die auch an den Grenzen durch und durch krystallin waren, blieben frei von Contactbildungen.

Die bei den Versuchen No. 29 und No. 30 beobachtete Erscheinung, dass das Wasser im ersten Zeitabschnitt eine sehr schwache Einwirkung, dann plötzlich aber eine sehr starke zeigte, konnte auch früher recht oft festgestellt werden bei Versuchen, wo Gläser sich mit alkalisch reagirenden Salzen bei 100° umsetzten. Da diese Erscheinung bis jetzt nur bei Gläsern beobachtet werden konnte, so liegt es nahe, dieselbe mit dem Amorphismus, mit einer gewissen Labilität der Moleküle in Beziehung zu bringen; auch in der Natur könnten glasige Silicate eine solche ruckweis erfolgende Hydratation oder Umwandlung zeigen, nachdem sie lange Zeit, scheinbar ohne Wechselwirkung mit Lösungen in Berührung waren. Solche plötzlich eintretende Umwandlungen sind aber auch von starken Volumänderungen begleitet, die Bergschlipfe, Verschiebungen, Einstürze veranlassen können, und es wäre darauf zu achten, ob in Gegenden, wo glasreiche Tuffe vorhanden sind, solche Bewegungserscheinungen oft auftreten.

VI. No. 36, Tremolith vom St. Gotthardt.

No. 36a. Derselbe zu Glas geschmolzen und dann 150 Stunden mit H_2O bei 200° — 210° behandelt; das sehr hygro-

skopische Pulver hatte beim Trocknen an der Luft CO_2 angezogen.

No. 37. Wollastonit von Orawitza einen Monat mit $MgCl_2$-Lösung bei 100° behandelt; die Formel $MgSiO_3$ 2 H_2O verlangt 26.4 pCt. H_2O.

No. 38. Wollastonit geschmolzen und einen Monat mit $MgCl_2$-Lösung bei 100° behandelt; der im Vergleich zu No. 37 höhere H_2O - Gehalt rührt vielleicht nur von der grossen Hygroscopicität des Pulvers her. doch bewirkte eine 200stündige Behandlung dieses Mg-Silicats mit reinem H_2O bei 210° — 220° einen geringen Rückgang des H_2O - Gehalts von 30,96 pCt. auf 29,52 pCt., und als, statt mit reinem H_2O, mit einer K_2CO_3-Lösung (15 pCt.) bei derselben Temperatur 170 Stunden lang behandelt wurde, betrug der H_2O - Gehalt nunmehr 26,98 pCt., entsprechend der Formel $MgSiO_2$ 2 H_2O. Aus dem Versuch ergiebt sich die schon oft beobachtete grosse Widerstandsfähigkeit der kieselsauren Magnesia gegen Alkali-Carbonate.

	No. 36.	No. 36a.	No. 37.	No. 38.
H_2O	2,22	21,37	27,74	30,96
SiO_2	58,60	45.47	43,42	41,43
Al_2O_3 . . .	0,91	0,60	0.40	0.35
CaO	13,51	10,48	—	—
MgO	24.76	18,60	28,44	27.26
CO_2	—	3,48	—	—
	100	100	100	100

Die obigen Tastversuche wurden unternommen, um eine experimentelle Untersuchung über die Beziehung der Hornblende zum Augit einzuleiten, wegen anderweitiger Arbeiten wurde jedoch der Gegenstand fallen gelassen.

Der Plan war dabei folgender: Hornblende zu schmelzen und als Augit erstarren zu lassen, und dann die beiden procentisch gleich zusammengesetzten Silicate der Einwirkung derselben Stoffe unter denselben Umständen auszusetzen. Uebereinstimmung in der procentischen Zusammensetzung ist nothwendig, weil dann nur die Constitutions-Unterschiede von Hornblende und Augit in Betracht kommen, und nicht ausserdem die Affinität verschiedener Basen sich geltend macht. Man darf also zu solchen Versuchen nicht Hornblende verwenden, die beim Schmelzen Verluste erleidet (H_2O, F); auch ist darauf zu achten, dass die Oxydationsstufen des Eisens unverändert bleiben. Ferner lag in der Absicht, die Beziehung zwischen Olivin und Hornblende (Augit) durch Versuche zu ermitteln, z. B. die Frage zu lösen, ob reiner Mg-

Olivin durch Behandeln mit Alkalisilicat-Lösung in dasselbe Silicat $Mg\,SiO_2\,2\,H_2O$, No. 37, welches aus dem Wollastonit dargestellt wurde, sich überführen lässt.

Es mag hier noch folgende Bemerkung über die Augit-(Hornblende) Constitution gestattet sein. Ueber die Rolle des Eisenoxyds in diesen Mineralen sind die Ansichten sehr getheilt; bald soll es als Oxyd, bald als basisches Silicat $RO\,Fe_2O_3\,SiO_2$, bald als 4basisches Silicat $3\,RO, Fe_2O_3\,3\,SiO_2$ vorhanden sein, was alles möglich ist. Es könnte unter Umständen aber auch die Verbindung $FeO\,FeO_2$ vorhanden sein, die mit Eisenoxyd bloss metamer, als eine salzartige Verbindung wie $FeO\,SiO_2$ zu deuten wäre; für sich unbeständig könnte sie, mit gleichconstituirten Silicaten vereint, beständig sein. Die Annahme ist natürlich eine rein hypothetische, so lange ein Oxyd FeO_2 mit den Eigenschaften einer Säure nicht bekannt ist, aber als Fingerzeig für die Möglichkeit darf der, wenigstens schematisch gleich zusammengesetzte Pyrit angeführt werden. Auch auf das MnO_2, welches als Manganhyperoxyd-Hydrat ($MnO_2\,H_2O$?) die Eigenschaften einer schwachen Säure zeigt, darf vielleicht hingewiesen werden.

VII. Mit dem Titanit von Schwarzenstein, No. 39, wurden folgende Versuche angestellt: 174 Stunden bei $200^0 - 210^0$ mit einer $MgSO_4$-Lösung behandelt, hatte er CaO gegen MgO und H_2O ausgetauscht. Die Analyse No. 40 bezieht sich auf ein Gemenge von unverändertem Titanit und dem Umwandlungsproduct. Berechnet man zu der CaO-Menge (9,25 pCt.) die dem Titanit entsprechenden Mengen SiO_2, TiO_2. H_2O, bringt sie in Abzug und berechnet den Rest auf 100, so erhält man die unter No. 40a angegebenen Zahlen für die Zusammensetzung des Umwandlungsproducts. Der bei der Umwandlung abgeschiedene Gyps wurde durch NaCl-Lösung ausgezogen.

	No. 39.	No. 40.	No. 40a.
H_2O	0,59	6,77	10,15
TiO_2 [1]) . . .	40,75	43,67	45,25
SiO_2	32,47	30,10	28,82
CaO	26,19	9,25	—
MgO	—	10,21	15,78
	100	100	100

Wurde Titanit 174 Stunden bei 210^0 mit Na_2CO_3-Lösung (20 pCt.) behandelt, so erfolgte so gut wie gar keine Verände-

[1]) Eisenoxydhaltig.

rung, desgleichen als statt Na_2CO_3 - Lösung eine solche von Na_2SiO_3 einwirkte. Der Titanit ist somit gegen Alkali-Silicat- und -Carbonat-Lösung recht widerstandsfähig. Zu weiteren Versuchen fehlte es an reinem, namentlich an eisenarmem Material.

VIII. Die Versuche über die Hydratation der Gläser veranlassten die Frage, ob Silicate, die nach der heutigen Annahme zum Theil basisches Wasser enthalten, dieses wieder aufnehmen, wenn sie vorher durch Glühen entwässert sind.

Kaolin von Carlsbad mit 13,97 pCt. H_2O wurde durch schwaches Glühen entwässert und dann 318 Stunden mit reinem H_2O bei 210^0—220^0 behandelt; es war alles H_2O (14,00 pCt.) wieder aufgenommen Bei 100^0 erfolgt die Wiederhydratation sehr viel langsamer; nach 2monatlicher Einwirkung von H_2O enthielt der vorher entwässerte Kaolin nur 3,43 pCt. H_2O.

Der Serpentin von Hoponsuo (Finland), No. 41, wurde bei schwacher Rothgluht entwässert und dann 174 Stunden bei 200^0 bis 210^0 mit H_2O behandelt. Es waren 18,80 pCt H_2O vom Silicat aufgenommen, was der Zusammensetzung eines Vorhauserits (Hydrophit): 2 SiO_2, 3 MgO, 3 H_2O entspricht. Beim Stehen über Schwefelsäure verlor die Verbindung 6,64 pCt. H_2O, die jedoch beim Befeuchten mit H_2O wieder aufgenommen wurden. Die Wiederhydratation des schwach geglühten Serpentins erfolgt auch bei 100^0, jedoch langsamer; nach 1monatlicher Behandlung mit H_2O hatte der Serpentin 14,45 pCt. aufgenommen.

Es wurde ferner Pechstein von Meissen (1877, p. 508) mit 7,39 pCt. H_2O durch schwaches Rothglühen entwässert, und dann 150 Stunden bei 200^0 — 210^0 mit H_2O behandelt. Auch hier erfolgte die Wiederhydratation, und es betrug der H_2O - Gehalt 6,02 pCt.; bei längerer Dauer wäre vielleicht alles H_2O aufgenommen.

	No. 41.
H_2O	15,75 [1])
SiO_2	43,54
Fe_2O_3 } Al_2O_3 } . .	0,60
MgO	40,11
	100

Man darf obige Versuche wohl dahin verallgemeinern, dass die Wiederhydratation bei jeder Temperatur erfolgt, nur um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist. Jedenfalls ist die

[1]) Beim Stehen über Schwefelsäure entweichen 1,6 pCt. H_2O.

häufig gemachte Annahme, dass wohl durch Hitze ausgetriebenes Krystallwasser, nicht aber basisches Wasser wieder aufgenommen wird, nicht statthaft. Ferner ergiebt sich, dass wenn Sedimentgesteine, die Silicate mit basischem H_2O enthalten, von Eruptivgängen durchsetzt werden, die Annahme durchaus nicht nöthig ist, dass erstere in der Nähe des Contacts wasserärmer sein müssen. Wohl wurde zuerst durch die Hitze des Eruptivgesteins Wasser aus den Sediment-Silicaten ausgetrieben, aber es konnte später wieder aufgenommen werden, und man hat nicht nöthig, einen hohen Druck anzunehmen, der das Entweichen des Wassers verhindert haben soll. Ja es konnten sich, wie der Versuch mit dem Serpentin lehrt, bei der Wiederhydratation sogar H_2O-reichere Silicate bilden als vorher. Findet man ein heutiges Serpentinlager von Eruptivgängen durchsetzt, so tritt die Frage heran: war der Serpertin schon gebildet als die Eruption stattfand, oder ist das Urmaterial des Serpentins, etwa Olivin, von der Eruption betroffen worden? Ergiebt sich, dass der Serpentin in unmittelbarer Nähe des Ganges wasserärmer ist als in weiterer Entfernung, so hat erstere Annahme einige Wahrscheinlichkeit, es konnte das aus dem Serpentin ausgetriebene H_2O noch nicht vollkommen ersetzt worden sein. Aber auch wenn umgekehrt in der unmittelbaren Nähe des Ganges der H_2O - Gehalt des Serpentins höher ist als in weiterer Entfernung, hat erstere Annahme einige Wahrscheinlichkeit: das Entwässern nach Glühhitze könnte bewirkt haben, dass sich bei der Wiederhydratation ein wasserreicherer Serpentin bildete.

IX. Im Folgenden ist eine Reihe von Tastversuchen mitgetheilt, die als Wegweiser bei künftigen Untersuchungen über denselben Gegenstand dienen können.

Feldspäthe werden sehr oft in Epidot umgewandelt; es fragte sich, ob auch Epidot bei der Behandlung mit Alkalicarbonat-Lösung dieselben Umwandlungsproducte (Kalinephelin und Cancrinit) giebt, wie sie unter denselben Umständen aus Anorthit und den Mineralen der Sodalith-Gruppe erhalten werden. In allen letztgenannten Silicaten, sowie im Epidot ist das Molekül-Verhältniss von $SiO_2 : R_2O_2$ wie 2 : 1.

Um nicht die Verhältnisse verwickelt zu machen, wurden die Versuche an einem eisenarmen Zoisit[1]) (Saualpe), No. 42, angestellt und nicht an eisenreichem Epidot. Zoisit wird durch K_2CO_3 - Lösung recht langsam umgewandelt; eine 708stündige Behandlung bei 200^0—210^0 mit einer K_2CO_3-Lösung von 15 pCt.

[1]) Leider nicht ganz rein.

hatte das Product No. 43 ergeben, welches noch viel unveränderten Zoisit enthält, wie aus dem hohen CaO-Gehalt ersichtlich; die Farbe des umgewandelten Products war braun-roth, während der Zoisit grau gefärbt ist. Wahrscheinlich hat eine Abspaltung eines Fe-Silicats (oder von Fe_2O_3?) vom Al-Silicat stattgefunden, doch langte das Material nicht aus, um in dieser Richtung Untersuchungen anzustellen. Der abgeschiedene $CaCO_3$ wurde wie früher durch NH_4Cl getrennt.

Aus dem geringen H_2O-Gehalt darf geschlossen werden, dass sich wesentlich K-Nephelin gebildet hat, auch fanden sich sehr spärliche hexagonale Krystalle (P, 0P) unter dem überwiegend feinpulverigen Product vor.

Na_2CO_3-Lösung wandelt den Zoisit rascher in einen Cancrinit um, wobei gleichfalls das Umwandlungsproduct braun-roth gefärbt ist. Es wurde Zoisit 450 Stunden mit Na_2CO_3-Lösung (15 pCt.) bei 200^0 — 210^0 behandelt, die Behandlung jedoch von 100 zu 100 Stunden unterbrochen, um das zusammengebackene Product von neuem zu pulvern. In den letzten 100 Stunden hatte kaum mehr ein Zusammenbacken stattgefunden und löste sich das Pulver leicht in HCl auf, ein Zeichen, dass die Umsetzung vollendet war. Der abgeschiedene $CaCO_3$ wurde durch NH_4Cl-Lösung getrennt, die hierbei gebildeten NH_3-Silicate wurden durch Digestion mit K_2CO_3-Lösung auf dem Dampfbade in K-Silicate umgewandelt (1887, p. 579) und dann mit Na_2CO_3-Lösung 150 Stunden bei 190^0 — 200^0 erhitzt. Die Zusammensetzung des meist in sehr feinen Säulen krystallisirten Cancrinits giebt die Analyse No. 44. Die 4,04 pCt. CaO gehören nicht etwa einem unzersetzten Zoisit an, da sich das Ganze leicht in verdünnter HCl-Säure auflöst, sondern einem Natron-Kalk-Cancrinit[1]). Nach einem früheren Versuch (1887, p. 598) wird Natron-Kalk-Cancrinit durch Na_2CO_3-Lösung äusserst langsam umgewandelt. Vielleicht lässt sich durch geeignete Behandlung aus dem Zoisit ein noch kalkreicherer Cancrinit darstellen.

(Siehe die Analysen auf p. 652.)

Unter den zahlreichen Umwandlungsproducten des Andalusits steht der Glimmer oben an; es muss bei diesem Vorgang Alkali und auch wohl SiO_2 aufgenommen werden, oder wenn keine SiO_2-

[1]) Der Kalk ist auch nicht als $CaCO_3$ mechanisch beigemengt, was aus folgendem Versuch ersichtlich. Kalte, sehr verdünnte HCl-Säure, die jedoch noch aus feingepulvertem Calcit stürmisch CO_2 entwickelt, bewirkt eine äusserst schwache CO_2-Entwicklung aus dem Umwandlungsproduct des Zoisits; bei Zusatz stärkerer Säure erfolgt unter Lösung des Silicats starke CO_2-Entwicklung.

	No. 42.	No. 43.	No. 44.
H_2O	2,09	0,66	6,05
SiO_2	39,81	38,43	34,41
Al_2O_3 [1]) . . .	34,51	33,68	30,33
CaO	23,59	5,37	4,04
K_2O	—	21,86	4,31 [2])
Na_2O	—	—	20,86
	100	100	100

Aufnahme stattfindet, so muss Al_2O_3 austreten, damit das für Glimmer bezeichnende Molekül-Verhältniss von Al_2O_3 zu SiO_2 wie 1 : 2 erreicht wird. Es wurde zunächst Andalusit von Lisenz, der sehr stark mit Glimmer, Quarz und einem weichen, durch Säure zerlegbaren Zersetzungsproduct des Andalusits vermengt war, im feingepulverten Zustande 12 Stunden mit HF und H_2SO_4 behandelt; von 15 Gramm in Arbeit genommenen Andalusit blieben nur 6 Gramm nach, die bei weiterer Einwirkung des Säuregemisches kaum mehr angegriffen wurden. Der so gereinigte, z. Th. rosa gefärbte Andalusit wurde durch schmelzendes Na_2CO_3 aufgeschlossen und giebt No. 45 dessen Zusammensetzung an.

Es wurde nun No. 45 mit einer Lösung von Na_2SiO_3 (15 pCt.) 195 Stunden bei 210° — 230° erhitzt; der grösste Theil des Andalusits hatte sich unter Aufnahme von H_2O, SiO_2 und Na_2O in eine zeolithische, durch HCl leicht zerlegbare Verbindung (vielleicht Analcim) umgewandelt, nur 18,07 pCt. waren noch unverändert geblieben.

No. 46 giebt die Zusammensetzung des zeolithischen Antheils nach Abzug des unveränderten Restes.

Es wurde No. 45 mit einer Lösung von K_2SiO_3 (15 pCt.) 195 Stunden bei 210° — 230° erhitzt, wobei sich unter Aufnahme von Kali, SiO_2 und etwas H_2O die durch HCl leicht zerlegbare Verbindung No. 47 bildete. Der unveränderte Rest von Andalusit war in diesem Falle etwas grösser als beim vorigen Versuch, nämlich 32 pCt.

	No. 45.	No. 46.	No. 47.
H_2O	0,95	8,13	2,21
SiO_2	35,06	52,84	48,60
Al_2O_3	63,62	24,14	24,92
K_2O	—	—	22,54
Na_2O	—	14,57	—
	99,63	99,68	98,27

[1]) Darin 2,87 pCt. Fe_2O_3.
[2]) CO_2.

Die Umwandlung von Andalusit in ein Thonerde-Alkali-Silicat kann auch nach folgender Gleichung erfolgen:

$$2\,Al_2O_3\,SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2O\,Al_2O_3\,2\,SiO_2 + Al_2O_3 + CO_2$$

Es wurde Andalusit mit Alkalicarbonat-Lösung bei 200° bis 220° 300 Stunden erhitzt; zur Absorbtion der frei werdenden Kohlensäure war in den Digestor ein Platingefäss mit etwas KHO-Lauge eingesetzt.

No. 48. Mit K_2CO_3-Lösung (40 pCt.).

No. 49. Mit Na_2CO_3 10 H_2O im Krystallwasser geschmolzen. Der Vorgang verläuft nicht ganz glatt; wie erwartet, hat sich vorherrschend ein durch HCl leicht zerlegbares zeolithisches Silicat (in No. 49 auch Cancrinit) gebildet, daneben ein durch HCl langsam lösbares Hydrat der Thonerde, wahrscheinlich Diaspor (Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem., 1861. 83, p. 419). Ausserdem hat sich in No. 48 etwas von der in HCl leicht löslichen, bekannten Verbindung von Thonerdehydrat mit K_2CO_3 gebildet. Die Analyse der Umwandlungsproducte wurde in folgender Weise ausgeführt. Zuerst mit HCl behandelt, die abgeschiedene Kieselsäure durch verdünnte NaHO-Lauge gelöst, der vorher geglühte Rest = unzersetzter Andalusit + Al_2O_3 gewogen und dann mit HF und H_2SO_4 behandelt, wobei ausser Al_2O_3 auch etwas Andalusit in Lösung geht; die gelöste Thonerde (7,67 u. 17,43 pCt.) sowie der Andalusit-Rest (41,75 u. 30,42 pCt.) wurden gewogen.

	No. 48.		No. 49.	
H_2O . . .	6,45		6,54	
SiO_2 . . .	12,45	[1])	16,73	[1])
Al_2O_3 . .	15,16	40,24	14,35	41,71
K_2O . . .	12,63		10,63[4])	
Al_2O_3 . .	7,67	[2])	17,43	[2])
SiO_2 . . .	1,31	8,98	1,13	18,56
R[3]) . . .	41,75		30,42	
	97,42		97,23	

Die in beiden Producten enthaltene geringe Menge CO_2 konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden. Diaspor ist als Begleiter von Cyanit beobachtet worden (G. vom Rath, Zeitschrift f. Krystall., 5, p. 259); wenn ersterer keine ursprüng-

[1]) Durch HCl zersetzt.
[2]) In HF löslich.
[3]) R = Andalusit-Rest.
[4]) Na_2O.

liche Bildung ist, so kann er bei der Umwandlung von Cyanit in Glimmer entstanden sein nach folgender Vorgangsweise:

$$6\ Al_2O_3\ SiO_2 + K_2CO_3 + 5\ H_2O = 6\ SiO_2\ 3\ Al_2O_3\ K_2O\ 2\ H_2O + CO_2 + 3\ Al_2O_3\ H_2O.$$

Bei der Umwandlung von Andalusit oder Cyanit in Glimmer nach obiger Gleichung nimmt der gebildete Glimmer ein etwas kleineres Volum ein als die Ursprungsminerale; werden dagegen letztere ohne Al_2O_3-Austritt, unter Aufnahme von SiO_2, K_2O, H_2O in Glimmer umgewandelt, so ist die Volumvergrösserung eine sehr bedeutende, wobei schwerlich die äussere Gestalt der Pseudomorphose erhalten bliebe [1]).

Es wurde Cyanit (von Franklin, N. Amerika, durch 12stündiges Behandeln mit HF und H_2SO_4 vom Glimmer und Quarz befreit) mit Na_2SiO_3 - Lösung (15 pCt.) bei 200^0 — 210^0 174 Stunden behandelt, wobei sich unter Aufnahme von SiO_2, Na_2O und H_2O die durch HCl leicht zerlegbare Verbindung No. 50 (wahrscheinlich Analcim) gebildet hatte; 36.42 pCt. des Cyanits waren noch unverändert zurückgeblieben.

Topas (Schneckenstein), derselben Behandlung unterworfen wie der Cyanit, ergab dasselbe Product, No. 51, doch erfolgte die Umwandlung rascher; nur 22 pCt. des Topas waren unverändert zurückgeblieben.

	No. 50.	No. 51.
H_2O	7,94	8,21
SiO_2 . . .	53,46	52,86
Al_2O_3 . . .	22,97	23,09
Na_2O . . .	13,64	14,02
	98,01	98,18

Es ergiebt sich, dass die gegen die stärksten Säuren widerstandsfähigen Minerale: Andalusit, Cyanit und Topas durch kohlen- und kieselsaure Alkali-Lösung rasch verändert werden; bei der Bildung dieser Minerale durften daher genannte Alkalisalze nicht in grösserer Menge zugegen sein.

Durch zahlreiche Versuche ist festgestellt, dass die Verbindung der 4basischen Kieselsäure: $RO\ Al_2O_3\ 2\ SiO_2$ eine grosse Neigung besitzt, mit dem Oxyd, Sulphid und den Salzen von R sich zu verbinden; auch die wahrscheinlich 4basischen Silicate im Humit, Helvin und Ardennit weisen dieselbe Neigung auf. Es

[1]) Beim Zusammenstellen der Arbeit finde ich, dass schon Tschermak (N, Jahrb. f. Min. etc., 1869, p. 482), unter Berücksichtigung der Eigengewichte von Glimmer und Cyanit, sich für die Umbildung nach ersterer Gleichung ausgesprochen.

liegt nun nahe, anzunehmen, dass auch die 4basisch kieselsaure Thonerde sich gern mit Al_2O_3 oder Salzen von Al verbindet; der Topas wäre vielleicht eine Verbindung von 3 SiO_2 2 Al_2O_3 mit Al_2O_3 und Al_2F_6, wobei die beiden letzteren additiven Glieder in ihrem Mengenverhältniss wechseln; 3 SiO_2 2 Al_2O_3 nur mit Al_2O_3 verbunden, wäre Andalusit. Topas stände zu 3 SiO_2 2 Al_2O_3 in demselben Verhältniss wie Humit zu Olivin. Es würde sich lohnen, Versuche in dieser Richtung anzustellen, z. B. 3 SiO_2 2 Al_2O_3 mit Al_2Cl_6 bei Glühhitze su behandeln; vielleicht verbinden sich diese beiden Stoffe mit einander zu einem Cl-haltigen Topas, ähnlich wie NaCl sich unter diesen Umständen mit Na_2O Al_2O_3 2 SiO_2 zu Sodalith vereinigt. Bei sehr hoher Temperatur würde der Cl-haltige Topas zerfallen, wie der F-haltige [1]) oder wie der Sodalith.

Da bei allen Versuchen von No. 45 an kein Glimmer, sondern ein zeolithisches Silicat (Na(K) : Al = 1 : 1) sich bildete, so war zu erwarten, dass auch der Glimmer durch Alkali-Aufnahme in eine zeolithische Verbindung übergeht, und es wurden deshalb folgende Versuche mit dem Paragonit aus dem Zillerthal No. 52 angestellt. Leider war das Mineral sehr unrein, nament-Kaliglimmer-haltig, aber auch Staurolith- und Cyanit-Krystalle waren eingesprengt.

Es wurde der Paragonit mit einer K_2CO_3-Lösung (30 pCt.) 174 Stunden bei 200^0—210^0 erhitzt, wobei, unter CO_2-Abspaltung, der Paragonit zum grösseren Theile in das durch HCl leicht zerlegbare Kali-Silicat No. 53 verwandelt war; 38 pCt. waren unverändert geblieben. Das Umwandlungsproduct dürfte wesentlich K-Nephelin sein.

Es wurde ferner Paragonit mit Na_2CO_3 10 H_2O, welches vorsichtig im Krystallwasser geschmolzen war, 174 Stunden bei 200^0 — 210^0 behandelt; unter CO_2-Entwicklung war der Paragonit bis auf 37,10 pCt., die unverändert blieben, in den Cancrinit No. 54 umgewandelt. Bei beiden Versuchen wurde, zur Absorption der freiwerdenden CO_2, in den Digestor ein kleines Platingefäss mit etwas KHO-Lauge eingesetzt.

(Siehe die Analysen auf p. 656.)

Wegen der Unreinheit des Paragonits wurde von weiteren Versuchen [2]) abgesehen; es ergiebt sich jedenfalls, dass auch der Na-Glimmer unschwer durch Alkali-Aufnahme in ein Mineral

[1]) Dass das F als SiF_4 entweicht, spricht nicht gegen die Annahme, dass das F als Al_2F_6 vorhanden ist; die Affinitätsverhältnisse ändern sich mit der Temperatur, und ausserdem kommt die Leichtflüchtigkeit von SiF_4 in Betracht.

[2]) In keinem Versuch von No. 46 an wurden Krystalle erhalten,

	No. 52.	No. 53.	No. 54.
H_2O	4.92	0,33	6,82
SiO_2	46,17	40,00	36.84
Al_2O_3 . . .	40,29	30,62	29,13
K_2O	3,09	27,33	—
Na_2O	5.53	—	17,70
Na_2O_3 . . .	—	—	7,57
	100	98,28	98,06

übergeht, in dem das Verhältniss von R : Al wie 1 : 1 ist. Paragonitlager konnten sich nicht bilden, wenn überschüssige Alkali-Silicat- oder -Carbonat-Lösungen zugegen waren. Vielleicht sind sie durch Einwirkung von Na_2CO_3-Lösung auf überschüssigen Kaolin bei hoher Temperatur entstanden, wobei die freiwerdende CO_2 nicht entwich, sondern mit der SiO_2 des Kaolins den Kampf um das Alkali aufnahm; es bildete sich unter diesen Umständen nicht ein Feldspath-artiges Mineral (R : Al = 1 : 1), sondern ein Alkaliärmerer Glimmer. Schon Bischof hat hervorgehoben, dass die grosse Widerstandsfähigkeit des Glimmers gegen CO_2 wohl davon herzuleiten ist, dass der Glimmer sich bei Gegenwart von CO_2 gebildet hat.

Druckfehler-Verzeichniss

für Band XL.

S. 565, Z. 15 v. u. lies: „Dantz“ statt Danz.
S. 565, Z. 4 v. u. lies: „*Rhytidolepis*“ statt *Rhytiolepis*.
S. 567, Z. 7 v. u. lies: „der“ statt die.
S. 568, Z. 2 v. o. lies: „Fig. 1 entspricht“ statt Entspricht.
S. 570, Z. 9 v. o. lies: „der Gabelung“ statt des Gabelung.
S. 646, Z. 3 v. u. lies: „Tremolit“ statt Tremolith.

Druck von J. F. Starcke in Berlin.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1888

Band/Volume: 40

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

Artikel/Article: Zur Kenntniss der Bildung und Umwandlung von Silicaten. 625-656