

I. Chemisch-mineralogische Studien an Alumosilikaten.

Von E. Dittler (Wien).

In einer früheren Mitteilung wurde auf Grund neuer Untersuchungen ein Überblick über den heutigen Stand der Anauxit- und Cimolitifrage gegeben¹⁾.

Es wurde versucht, die beiden Mineralien schärfer, als dies bisher geschehen, gegeneinander und den übrigen Tonerdesilikaten gegenüber abzugrenzen. Im folgenden sollen die Resultate der chemischen Untersuchung mitgeteilt werden, welche dahin zielten, festzustellen, welche Beziehungen zwischen Anauxit und Cimolit zu Kaolin beständen. Es lag hierbei nicht in meiner Absicht, Konstitutionsbestimmungen durchzuführen; solche Bestimmungen sind wegen des Mangels analytischer Reaktionen der Jonen der einfachen Kieselsäuren sowohl als der kondensierten heute noch undurchführbar. Es ist aber möglich in Kenntnis des Umstandes, daß auch die schwierig zugänglichen komplexen Aluminiumsilikate genau so wie die übrigen einfachen Silikate der Hydrolyse unterliegen, durch Einwirkung von gelinde wirkenden Reagentien bei bestimmter Konzentration, Temperatur und Zeitdauer vergleichende Abbauprobe auszuführen und die erhaltenen Hydrolysenprodukte mit denen des Kaolins zu vergleichen.

Weiter wurde die Genesis jener weißen Zersetzungsprodukte des Basaltes von Debersche und des Phonolithes vom roten Berge bei Brüx zu ermitteln versucht, die im zweiten Teil dieser Arbeit näher beschrieben sind. Das Material hiezu verdanke ich wieder Herrn Prof. J. E. Hibs, dem ich hiemit meinen besten Dank ausspreche.

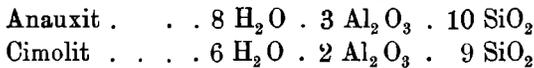
Zu den Versuchen wurde möglichst reines analysiertes Anauxit- und Cimolitmaterial von Bilin, ferner Nakrit von Freiberg, Kaolin von Zettlitz sowie Montmorillonit von Maine verwendet; letzteres Mineral wurde aus dem Grunde mit zu den Versuchen herangezogen, weil es ähnlich wie der Cimolit häufig aus Pyroxen hervorgeht und eine zwischen dem Anauxit und Cimolit stehende Mittelstufe einnimmt.

¹⁾ E. Dittler und J. E. Hibs, Tscherm. Min. u. petr. Mitt. XXXIV, Heft 1 und 2, 1923.

Die in der bereits zitierten Arbeit¹⁾ erhaltenen Analysenwerte für Anauxit und Cimolit seien hier nochmals kurz angeführt:

	Anauxit	Cimolit
SiO ₂	56·62	} 63·58
TiO ₂	0·38	
Al ₂ O ₃	26·09	19·53
Fe ₂ O ₃	2·69	2·88
CaO	0·11	0·46
MgO	0·40	0·49
H ₂ O ⁻	} 13·58	} 12·47
H ₂ O ⁺		
	99·87	99·41

Daraus wurden folgende Formeln abgeleitet:



Der von Quarz durch Absieben befreite, aber sonst ungeschlammte Kaolin von Zettlitz hatte folgende Zusammensetzung:
 Bei 110° getrocknet:

SiO ₂	50·23 %
Al ₂ O ₃	36·12
Fe ₂ O ₂	1·22
CaO	0·40
MgO	Spur
K ₂ O	} 0·64
Na ₂ O	
H ₂ O	12·12 ²⁾
	100·73

Das Molekularverhältnis Al₂O₃ : SiO₂ : H₂O ist:
 1 : 2·3 : 1·8.

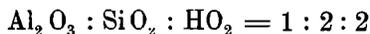
Der unter dem Binokularmikroskop ausgelesene Nakrit von Freiberg enthielt:

SiO ₂	47·97 %
Al ₂ O ₃	38·05
Fe ₂ O ₃	0·04
H ₂ O	14·11 ²⁾
	100·17

¹⁾ Loc. cit. Siehe dort auch die optischen Daten über beide Mineralien.

²⁾ Glühverlust.

Das Molekularverhältnis ist:



Der Montmorillonit von Paris, Maine U. S. A. von fleischroter Farbe enthielt bei Beobachtung unter dem Binokularmikroskop zahlreiche Quarzkörnchen, von denen das Mineral zum größten Teil durch Schlämmen getrennt werden konnte. Das Mineral war kryptokristallinisch und zeigte im übrigen die Eigenschaften, die schon von H. Leitmeier¹⁾ früher beschrieben worden sind; durch fortgesetzte Behandlung mit Salzsäure der Dichte 1·2 kann das kryptokristalline Mineral fast vollständig in Lösung gebracht werden, während das Kristalloid, wie H. Leitmeier nachwies, in Salzsäure schwerer löslich ist.

Die Analyse des von Quarz befreiten lufttrockenen Materials ergab:

	Nach Abzug der Basen: auf 100 berechnet:	Mol.-Quot.
SiO ₂ . . .	50·02	
Al ₂ O ₃ . . .	23·28	0·8676
Fe ₂ O ₃ . . .	0·65	
MnO . . .	0·32	0·2442
MgO . . .	2·08	
CaO . . .	1·10	
Na ₂ O . . .	0·44	
K ₂ O . . .		
H ₂ O \mp 110°	22·13	1·2777
	<u>100·02²⁾</u>	
	23·03	
	<u>100·00</u>	

Das Verhältnis Al₂O₃ (Fe₂O₃):SiO₂:H₂O in diesem Vorkommen war nach Abzug der als Verunreinigung anzusehenden kleinen Mengen CaO, MgO, und Alkalien und Umrechnung auf 100, wie 2:7:10³⁾.

I. Abbauversuche.

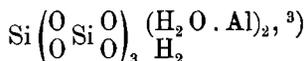
Vom chemischen Standpunkte aus lassen sich Anauxit und Cimolite als Kaoline auffassen, welche auf eine Molekel Tonerde 1·5 be-

¹⁾ Z. f. Kryst. LV. Bd., 359, 1915–1920.

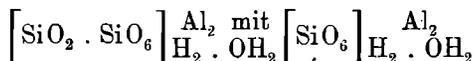
²⁾ E. S. Dana gibt für das Vorkommen von Branchville einen MnO-Gehalt von 0·18%, K. v. Hauer für den von Millac sogar einen MnO-Gehalt von 4·40% an.

³⁾ Häufig wird für den Montmorillonit die Formel 2 Al₂O₃ · 8 SiO₂ · 5 H₂O angegeben, doch schwanken die Analysenwerte in ziemlich weiten Grenzen und es bestehen Übergänge zum Razumoffskin.

ziehungsweise 2·5 Molekeln Kieselsäure mehr enthalten als der Kaolin; es hat nicht an Versuchen gefehlt, die kieselsäurereicheren Alumosilikate auf den Kaolintyp zurückzuführen¹⁾; auch aus den theoretischen Ableitungen von J. Jakob, die Anwendung der A. Werner'schen Koordinationslehre auf die Silikate betreffend²⁾, geht offenbar ein valenzchemischer Zusammenhang zwischen Anauxit und Kaolin hervor; danach wäre der Anauxit ein Trisilikohexaoxysilikat von der Formel:



der Kaolin ein einfacheres Monosilikohexaoxysilikat der Zusammensetzung:



und es müßte danach durch geeignete Abbauprobieren, welche nur die koordinativ gebundenen Kieselsäuremolekeln in Lösung brächen, gelingen, den Anauxit in Kaolin überzuführen.

J. M. van Bemmelen⁴⁾ hat eine Methode ausgearbeitet, die kieselsäurereicheren Tonerdesilikate von Kaolin zu unterscheiden. Mit Hilfe von Salzsäure und Schwefelsäure bestimmter Konzentration lassen sich nämlich sämtliche Tone in zwei Komplexe zerlegen, von denen die in HCl löslichen von H. Stremme als Allophanoide⁵⁾, die in H₂SO₄ löslichen als Kaoline bezeichnet werden.

Zu den ersteren stellte H. Stremme auch den Anauxit und Cimolit. Anauxit als in Salzsäure schwer löslich wurde später wieder aus der Reihe der Allophanoide ausgeschieden und zu den Kaolinen gestellt. Unter Allophanoiden versteht H. Stremme Stoffe von der Zusammensetzung Al₂O₃ · 0·4 SiO₂ bis Al₂O₃ · 8 SiO₂, nach beiden Seiten diese Grenzen überschreitend. Eine von St. I. Thugutt angenommene chemische Bindung zwischen Tonerde und Kieselsäure wurde von H. Stremme bestritten, obwohl eine solche mit Sicherheit vorhanden ist. St. I. Thugutt versuchte die Frage mit Hilfe der An-

¹⁾ W. und D. Asch, Die Silikate, Berlin, 1911.

²⁾ Die Ableitung dieser Formeln siehe in: Helv. Chim. Acta III, 6, 675 und 700, 1920.

³⁾ Diese Formel entspricht nicht dem tatsächlichen Analyseergebnis; der Anauxit enthält auf 1 Mol. Al₂O₃ nur 3·3 Mol. SiO₂; der Wassergehalt ist im Anauxit etwas größer, als die obige Formel anzeigt.

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 42, 264, 1904. 62, 221, 1909.

⁵⁾ Z. dtsch. geol. Ges. Mon.-Ber. 122, 1910. Zentralbl. Min. usw. 667, 1908; 35, 1912.

färbungsmethode zu entscheiden, indem er Cimolit mit Kobaltsolution benetzte und stark glühte; die mangelnde Blaufärbung sollte darauf schließen lassen, daß ein Tonerde-Kieselsäuregemenge nicht vorlag.

Andererseits färben sich bei dieser Behandlung Anauxit, Kaolin, Cancrinit u. a., ausgesprochen chemische Verbindungen, schön blau, und eine Entscheidung auf diesem Wege ist daher wohl kaum möglich.

Einige Vorversuche hatten übrigens gezeigt, daß der Cimolit sich unter gewissen Voraussetzungen ebenso anfärbt wie der Anauxit. Wenn man nämlich Cimolitpulver, wie es in der Pseudomorphose vorliegt, kurze Zeit mit Salzsäure der Dichte 1.03 bei zirka 40--50° schüttelt und hernach einige Minuten mit verdünnter Natronlauge (Dichte 1.04) wäscht, so tritt Blaufärbung ein. Eine mikroskopische Untersuchung zeigt, daß durch diese Digestion Kieselsäure in Lösung gebracht wird und ein Gel zurückbleibt, in dem massenhaft kleinste Anauxitschüppchen liegen; aus diesem Grunde konnte der Cimolit als ein mit Kieselgel verunreinigter Anauxit aufgefaßt werden¹⁾.

Ein dieser Art gereinigtes Präparat wurde optisch untersucht und gefunden: Neben wenig isotropen opalartigen Körnchen sehr viel feinfaserige Aggregate, schwach doppelbrechend, γ in der Längsrichtung, $\gamma > 1.545 > \alpha$, optisch zweiachsig, großer Winkel der optischen Achsen, verhält sich daher wie Anauxit. Es scheint hier eine ähnliche Erscheinung vorzuliegen wie bei gewissen Kaolinen, wo ebenfalls amorphe Bestandteile, wenn sie in größerer Menge zum Kaolin hinzutreten, die anisotropen Eigenschaften dieses Minerals so verdecken können, daß dasselbe isotrop erscheint²⁾.

Die Pseudomorphosen von Bilin wurden zuletzt von St. I. Thugutt³⁾ untersucht. Dieser Forscher versuchte eine Trennung der aus Anauxit und Cimolit bestehenden Gemenge, indem er das Mineralpulver in mit Benzol verdünntem Bromoform der mechanischen Analyse unterwarf; er konnte auf diese Art fünf Fraktionen erhalten, von welcher die leichteste eine amorphe, erdige Masse mit dem spezifischen Gewicht 2.344 darstellte, während die schwerste mit dem spezifischen Gewicht 2.525 aus kleinsten perlmutterglänzenden, doppelbrechenden Blättchen bestand und große Ähnlichkeit mit Naktit zeigte. Das erste dieser Endglieder enthielt nur mehr etwas Anauxit,

¹⁾ Tscherm. Min. u. petr. Mitt. Loc. cit. Seite 92.

²⁾ Siehe hiezu Fortschr. Min., Krist. u. Petr. II, 121, 1912.

³⁾ C. Doelter, Handbuch d. Min. Chem.: II, 34, 1917 und Zbl. f. Min., Geol. u. Pal. 667, 1908. — Zbl. f. Min., Geol. u. Pal. 35, 191

das letzte Endglied bestand fast nur aus Anauxit. Außer Anauxit erwähnt St. I. Thugutt noch eine hornartige Substanz, die wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden konnte (freie Kieselsäure?). Die leichtest dieser seiner Fraktionen enthielt nach St. I. Thugutt 65.63 % SiO_2 , die nakritähnliche Fraktion 56.12 % SiO_2 ; der Tonerdegehalt war in ersterer 19.92 %, in letzterer 29.10 %. In der ersten Fraktion war das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 6$, in der letzten Fraktion etwa 1 : 3.

Diese mechanische Trennung, welche St. I. Thugutt mittels Bromoform ausführte, gelingt auch durch Hydrolyse. Wenn man die Pseudomorphose soweit zerreibt, daß man in Wasser eine grobe Suspension erhält und das so erhaltene Sol im Heißwasserstrom hydrolysiert, so lassen sich mehrere Fraktionen abspalten, die um so mehr Kieselsäure enthalten, je feinporiger die Filter sind; bei Anwendung sogenannter Filterkerzen (Porenweite 0.41—0.16 μ)¹⁾, erhält man nach dem Eindampfen rein weiße Rückstände, die, wie das Abrauchen mit HF erkennen läßt, nur aus Kieselgel bestehen; es wird also zunächst Kieselsäure abgespalten. Mit Filtern größerer Porenweite (5 μ — 10 μ) erhält man gröber disperse Anteile, die neben Kieselsäure auch Tonerde enthalten.

Als zweckmäßig erwies sich hierbei ein mit Filterrohr versehener Heißwasserextraktionsapparat, der es erlaubte, die Mineralpulver durch eine beliebig lange Zeit und zwar ohne Unterbrechung mit heißem Wasser auszulaugen und den Extrakt kontinuierlich von dem Bodenkörper zu trennen²⁾.

Die Brauchbarkeit der Methode konnte an einem Rohkaolin von Schwertberg in Oberösterreich geprüft werden. Dieser Rohkaolin enthält außer Quarz auch noch freie, in KOH lösliche Kieselsäure. Die rationelle Tonanalyse, welche die Bestimmung von Quarz, Feldspat und Tonsubstanz zum Ziele hat, übergeht die Ermittlung der wasserlöslichen Kieselsäure, die bei der Behandlung des Tones mit konz. H_2SO_4 und nachfolgender Dekantation mit Lauge zum Unterschied von der Quarz-Kieselsäure mit in Lösung geht und rechnerisch zur Tonsubstanz geschlagen wird; daraus ergeben sich in hohem Maße Unsicherheiten bei der technischen Beurteilung eines Tones, die uns zwingen, Schlüsse aus der rationalen Analyse nur mit großer Vorsicht zu ziehen; dies ist auch mit der Grund, weshalb die physikalische Prüfung eines Tones sehr häufig nicht dem chemischen Befunde entspricht. An einem Beispiel sei dies dargelegt:

¹⁾ Derartige Vorrichtungen werden heute in der kolloidchemischen Praxis sehr vorteilhaft zur Trennung von Suspensionen verwendet. W. v. Ostwald, Kolloidchemisches Praktikum, 1922.

²⁾ Apparat beschrieben von E. Dittler, Ztrbl. f. Min., Geol. u. Pal. 23, 705, 1923.

Ein sogenannter Kaolin von Schwertberg (Oberösterreich), bei 110° getrocknet, enthielt:

SiO ₂	71·96 %
Al ₂ O ₃	20·01
Fe ₂ O ₃	1·98
CaO	0·27
MgO	0·31
K ₂ O	} 0·14
Na ₂ O	
H ₂ O +	6·02
	<hr/> 100·69

Die rationelle Analyse ergab:

Quarz	50·69
Ton	48·88
Feldspat	<hr/> 1·34 %
	<hr/> 100·91

Die mikroskopische Untersuchung zeigt außerdem noch kleine Beimengungen von Muskowit neben viel Quarz und Feldspat.

Bei der Heißwasserextraktion vor Ausführung der rationellen Analyse ergaben sich bei 2 g Einwage 0·2886 g in 3% KOH lösliche Kieselsäure, d. s. 14·43%. Berechnet man nun die Tonsubstanz, wie gewöhnlich, aus der Differenz von Einwage und im Platintiegel geglühter Auswage (Feldspat und Quarz), so ergibt sich ein um obige Zahl geringerer Wert für die Tonsubstanz, während sich die Kieselsäurezahl entsprechend vermehrt; die Methode gestattet daher eine feinere Unterscheidung von Quarz- und amorpher, opalartiger Kieselsäure.

Wenn man die Versuche so lange fortsetzt, bis der Bodenkörper keine Änderung der chemischen Zusammensetzung mehr erkennen läßt und die Filtrückstände analysiert, so erhält man folgende Zahlen:

Tabelle I.

Mineral	Stunden	Bodenkörper ausgelaugt		Molares SiO ₂ Verhältnis R ₂ O ₃	
		≡ Al ₂ O ₃ ¹⁾	≡ SiO ₂	der Hydrolyse	
				vor	nach
Nakrit (Freiberg)	30	38·35	46·92	2	2
Rohkaolin, ungeschlämmt (Zettlitz)	30	39·49	46·16	2·3	1·9
Kaolin, geschlämmt (Zettlitz)	30	39·39	46·87	2	2
Anauxit (Bilin)	30	28·47	56·64	3·3	3·3
Cimolit ²⁾ (Bilin)	10	23·46	62·41	} 4·5	4·3
	30	24·94	60·95		4
	50	26·31	58·17		3·8

1) Einschließlich kleine Mengen Fe₂O₃.

2) Anauxit und Cimolit unter dem Binokularmikroskop voneinander getrennt.

Anauxit wird hydrolytisch ebensowenig verändert wie Nakrit von Freiberg oder geschlämmter Kaolin von Zettlitz; eine hydrolytische Aufspaltung erleiden nur der ungeschlämmte Kaolin sowie der Cimolit, der zu einem Silikat abgebaut wird, das in seiner Zusammensetzung ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:3.8$) etwa zwischen Anauxit (1:3.3) und Pyrophyllit (1:4) steht.

Als Cimolit im engeren Sinne können daher nur die durch Hydrolyse aufspaltbaren kieselsäurereichen, amorphen Anteile der Pseudomorphose betrachtet werden; nur diese wurden für das Mineral gleichen Namens in den folgenden Versuchsreihen verwendet.

Verhalten gegen verdünnte Salzsäure (Dichte 1.03) und Natriumhydroxyd (Dichte 1.04).

Über das Verhalten der Tonsubstanzen Säuren gegenüber liegen in der Literatur leider sehr verschiedene und zum Teil zweifelhafte Angaben vor; die Ursache der Differenzen liegt in dem Umstande, daß ein Teil der Kieselsäure bei der Säurebehandlung stets ausflockt und vom Bodenkörper adsorbiert der Bestimmung entzogen wird. Daraus folgen die Angaben von F. Späte und R. van der Leeden¹⁾, daß Allophane bei der Digestion mit Salzsäure beziehungsweise Essigsäure stets mehr Tonerde als Kieselsäure abspalten, was, wie die folgenden Versuche zeigen, unrichtig ist. Ein weiterer Nachteil ist die Nichtangabe der Konzentration der Säure. Wird mit einer Säurekonzentration, wie oben angegeben, gearbeitet und dafür gesorgt, daß die ausgeflockte Kieselsäure mitbestimmt wird, so wird das Verhältnis $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ stets größer gefunden, als die ursprüngliche Formel anzeigt.

Von konzentrierter Natronlauge werden die Alumosilikate vollständig zersetzt. Andererseits hat St. I. Thugutt²⁾ aber gefunden, daß bei 200° C unter höherem Druck schon 1% Lauge genügt, um Kaolin unter Bildung zeolithartiger Zersetzungsprodukte aufzuspalten.

Wenn man die durch Salzsäure ausgeflockte Kieselsäure mittels Lauge entfernen will, ist es daher notwendig, das Verhalten der drei Mineralien gegen Natronlauge selbst kennen zu lernen und experi-

¹⁾ Zentralbl. f. Min. usw. 289 und 489, 1910.

²⁾ N. Jb. Min., Petr. u. Pal. B. B. IX, 593, 1894.

mentell zu ermitteln, welches Temperatur- und Konzentrationsminimum angewendet werden darf, ohne daß eine vollständige Zerstörung des Moleküls eintritt. Hierbei zeigte sich, daß 3% Lauge (Dichte 1·04) bei einer Versuchsdauer von zirka einer Stunde hauptsächlich Kieselsäure freimacht. Die in nachfolgender Tabelle mitgeteilten Versuche sind bei Atmosphärendruck, $t = 40-50^{\circ} \text{C}$, in der Schüttelvorrichtung ausgeführt. Als Glasgefäße wurden beste Jenenser Kaliglasröhren benützt.

Tabelle II.
Behandlung mit Lauge, Dichte 1·04.

Mineral	Versuchsnummer	Zeit in Minuten	mg gelöst, bezogen auf 1 g		Äqui- valente ¹⁾		Äquivalentverhältnis SiO ₂ bezogen auf 1 Mol. Al ₂ O ₃	Anmerkung
			R ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
Anauxit (Bilin)	1	15	9·8	37·8	0·96	6	6	1 g geschüttelt
	2	30	5·6	18·7	0·50	3	6	
	3	60	10·4	60·3	1·00	10	10	
	4	120	10·7	42·6	1·00	7	7	Solbildung
Montmorillonit (Maine)	1	15	3·9	18·9	0·4	3	7	1 g geschüttelt
	2	30	3·0	68·8	0·3	11	36	
	3	60	5·2	70·8	0·5	12	23	
	4	120	19·1	73·8	1·8	12	6	Solbildung
Cimolit (Bilin)	1	15	6·1	54·2	0·59	9	15	2 g geschüttelt
	2	30	12·2	336·1	1·19	56	47	
	3	60	15·3	348·5	1·50	58	38	
	4	120	27·5	174·1	2·69	29	11	Solbildung

¹⁾ Die Äquivalentzahlen mit 10.000 multipliziert.

Danach besitzt der Cimolit die größte Kieselsäurelöslichkeit, und zwar ergibt sich, daß, auf dieselbe Menge Tonerde berechnet, um so mehr Kieselsäure in das Filtrat geht, je kieselsäurereicher das betreffende Silikat ist. Wird die Behandlung über eine Stunde fortgesetzt, so lagert sich offenbar Natriumsilikat an die rückbleibenden Bodenkörper an und bildet Komplexe, analog etwa der Kaliumstannatinsäure, welche selbst durch die härtesten Filter laufen; eine weitere Trennung wird dann unmöglich. In der Tabelle ist dieser Punkt mit „Solbildung“ angedeutet. Die Versuche mußten hier abgebrochen werden. Mit der Solbildung tritt eine in der Tabelle deutlich hervortretende Änderung des Quotienten $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ zu Gunsten der letzteren ein, die durch die oben erwähnte Anlagerung leicht erklärt werden kann.

Es scheint, daß in den komplexen Alumosilikaten ein Teil der Kieselsäure tatsächlich lockerer gebunden ist als der Rest, was eben H. Stremme zu der Annahme von Gemengen freier Kieselsäure mit Tonerde geführt hat. Einen weitergehenden Abbau erhält man mit dem van Bemmelschen Säure-Laugengemisch:

In der dritten Versuchsreihe wurde 1 g der Mineralpulver in 200 cm³ einer etwa 6%igen Salzsäure (Dichte 1.03) aufgeschlämmt — eine feinere mechanische Zerteilung erwies sich nur bei Nakrit als notwendig — bei Zimmertemperatur durch 6—18 Stunden geschüttelt, nach je 6 Stunden abfiltriert — auf Grund der Erfahrungen in Versuchsreihe 2 mit Lauge (Dichte 1.04) zur Peptisation der ausgeflockten Kieselsäure nur ganz kurz (5 Minuten) gewaschen und wieder mit frischer Säure versetzt. In den einzelnen Fraktionen wurde wieder das Verhältnis $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$, wie in der folgenden Tabelle angegeben, bestimmt. Wie bei der Laugenbehandlung werden zunächst auch hier kieselsäurereichere Anteile abgespalten, die aber mit zunehmender Zersetzung um so mehr Tonerde aufnehmen, je länger der Versuch fortgesetzt wird. Nakrit und Kaolin werden am wenigsten angegriffen, dann folgt der Anauxit mit 30% Löslichem, der Montmorillonit mit etwa 50% und schließlich der Cimolit mit zirka 70%.

Die Bodenkörper von Nakrit und geschlämmtem Kaolin zeigen nach zwölfstündigem Auslaugen mit Salzsäure (Dichte 1.03) ihre ursprüngliche Zusammensetzung. Beide sind in Salzsäure wenig löslich, werden aber von konz. H₂SO₄ zersetzt.

Tabelle III.

Verhalten gegen Salzsäure, Dichte 1·03 und Natronlauge, Dichte 1·04.

Mineral	Versuchsdauer in Stunden	mg in der Lösung			Äqui- valente ¹⁾		Äquivalentverhältnis SiO ₂ bezogen auf 1 Mol. R ₂ O ₃
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O ₃	SiO ₂	
Nakrit (Freiberg)	6	9·05		8·1	0·88	1·35	1·5 ²⁾
	6	11·45		21·74	1·1	3·63	3·3
	12	5·61		10·64	0·55	1·77	3·2
Rohkaolin (Zettlitz)	6	12·3	1·2	42·1	1·32	6·99	5·3
	12	13·01	1·2	26·2	1·39	4·36	3·1
Anauxit (Bilin)	6	6·9	1·1	21·7	0·81	3·61	4·5
	12	18·0	9·1	37·1	2	6·32	3
	18	62·8	11·2	98·3	7	16·11	2·3
Cimolit (Bilin)	6	64·1	4·6	316·1	6·7	52	7·7
	12	62·3	1·2	187·2	6·2	31	5·0
	18	25·0	0·4	57·4	2·8	9·5	3·0
Montmorillonit (Maine)	6	50·3	12·4	222·6	6	37·21	6·1
	12	35·5	7·1	100·1	4	16·62	4·1
	18	23·1	4·1	39·3	2·6	6·51	2·5

Auch die am Schlusse der Säure-Laugenbehandlung verbliebenen Bodenkörper der drei übrigen Minerale sind wie der Kaolin selbst in heißer konz. H₂SO₄ löslich; der Anauxit- etwas schwerer als der Cimolit- und Montmorillonitrest. Nach Aufschluß mit Natriumkarbonat erhält man für die Bodenkörper folgendes Verhältnis:

	Anauxitrest		Cimolitrest	
	g	Mol. Verh.	g	Mol. Verh.
SiO ₂	0·4014	4	0·0747	2
Al ₂ O ₃ (+ Fe ₂ O ₃) . . .	0·1701	1	0·0665	1

¹⁾ Die Äquivalentzahlen mit 10.000 multipliziert.

²⁾ Nicht mit Lauge nachgewaschen, ausgeflockte Kieselsäure daher nicht bestimmt; in den folgenden Versuchen wurde stets mit Lauge nachgewaschen.

Montmorillonitrest

	g	Mol. Verh.
SiO ₂	0·1266	2·2
Al ₂ O ₃ (+ Fe ₂ O ₃)	0·0958	1

Anauxit verhält sich gegen die kombinierte Säure-Laugenbehandlung ähnlich wie Kaolin und kann daher wie dieser als eine wohl definierte stöchiometrische Verbindung angesehen werden. Das Mineral gehört zweifellos in die Kaolingrouppe; wegen des höheren Kieselsäuregehaltes ist es nicht ganz so stabil wie der Kaolin selbst; beim Abbau hinterbleibt ein Bodenkörper, der sich in seiner Zusammensetzung nicht sehr vom Anauxit unterscheidet, aber infolge des größeren Prozentsatzes gelöster Tonerde auch hier mehr pyrophyllitartige Zusammensetzung angenommen hat. Eine Umwandlung in Kaolin fand nicht statt. Der amorphe, von Anauxit befreite cimolitische Anteil kann dagegen wie der Montmorillonit auf ein Kernsilikat von kaolinähnlicher Zusammensetzung gebracht werden; es bestehen demnach einerseits Beziehungen des Cimolit zum Anauxit, andererseits zum Kaolin und es hängt wohl von den besonderen Umständen der Verwitterung ab, welches von den beiden Silikaten sich wird bilden können.

II. Experimentelle Versuche zur Cimolit- und Anauxitbildung.

Für die Umwandlung der gesteinsbildenden Mineralien zu Ton-
redesilikaten kommen ganz allgemein drei Möglichkeiten in Betracht.

1. Hydrolyse.

2. Auslaugung durch reine Säuerlinge.

3. Auslaugung durch alkalikarbonatführende Wässer.

Aus der sauren oder alkalischen Reaktion, die Silikatmineralien mit H₂O geben ¹⁾, darf ohne weiteres auf Hydrolyse geschlossen werden, aber die Intensität der Reaktion ist noch kein Maß für den Grad der Zersetzung, außerdem bestehen starke Diskrepanzen zwischen den teils qualitativen, teils quantitativen Angaben, die ihre Ursache wohl in den Absorptionseigenschaften der abgespaltenen Kolloide haben mögen. A. S. Cushman ²⁾ hat neuerdings die Aufmerksam-

¹⁾ F. Cornu, Min. petr. Mitt. 24, 417 (1905); 25, 489 (1907). P. Pichard, Ann. chim. phys., 5. Serie, 15, 529 (1878).

²⁾ A. S. Cushman u. P. Hubland, Journ. Am. Chem. Sol. 30, 779 (1908).

keit auf die Erscheinung gelenkt, daß Kieselsäure und Tonerde durch bloße Hydrolyse aus Silikaten abgespalten werden können, und zwar in kolloider Form, kräftig Basen adsorbierend, weshalb die meisten der angegebenen Lösungsgleichgewichte falsch sind. Es hat sich ferner gezeigt, daß Eisen-Magnesiumsilikate (Pyroxene und Amphibole) verhältnismäßig leicht von Wasser angegriffen werden, dann folgen die Plagioklase, etwas später der Orthoklas und endlich die Magnesiumglimmer. Bei einem Angriff eines Silikates durch Wasser hat man zwei Prozesse zu unterscheiden, erstens Lösung unter Abspaltung zum Teil kolloider Substanzen und zweitens Hydratation des Rückstandes unter gleichzeitiger Volumvermehrung (Kaolin-, Talk-, Serpentinbildung, Bildung von Limonit usw.). Gesetzt den Fall, wir wollten das Verhalten von Natriumsilikat gegen Wasser prüfen, so würden wir feststellen können, daß sich dieses Salz mit Wasser hydrolysiert in Kiesegel und Ätznatron, das von dem ersteren stark adsorbiert, nur durch Dialyse getrennt werden kann; es ist nun denkbar, daß diese Trennung um so schwerer erfolgt, je schwächere Basen an die Kieselsäure gebunden sind, und daß daher die amphoter wirkende Tonerde mit der Kieselsäure Komplexe bildet, die bei der Fortführung der Basen als Tonsubstanzen zurückbleiben. Die Basen werden am leichtesten durch CO_2 führende Wässer entfernt und Hydrolyse und CO_2 -Auslaugung können daher summierend wirken.

A. Die Zersetzung des Basaltes von Debersche.

Es ist bereits früher mitgeteilt worden¹⁾, daß es postvulkanische Prozesse waren, welche die Umwandlung des Basaltes der Debersche bewirkten. Die Kohlensäureexhalationen haben hier ein sowohl von der Kaolinverwitterung als auch atmosphärischen Verwitterung hinsichtlich Ursache, Verlauf und Endergebnis ganz verschiedenes Ergebnis gezeitigt. O. Grupe und H. Stremme²⁾ haben ähnliche Zersetzungs Vorgänge an den Basalten des Sollings beobachtet; auch dort waren es Kohlensäureexhalationen aus der Tiefe, aber das Endprodukt war in allen Fällen Kaolin. Dort waren es aber nach O. Grupe und H. Stremme Thermalprozesse, wie das reichliche Vorhandensein von Zeolithen, Opal und Chalzedon beweist, bei Bi-

¹⁾ Etwa 2 km vom Deberschetal entströmt dem Boden der sehr stark alkalische Sauerbrunn von Bilin, dessen Zusammensetzung diese Zeitschrift XXXVI, S. 83, 1923, angegeben wurde.

²⁾ Tschermaks Min. petr. Mitt. loc. cit.

lin sind es kalte, vermutlich vadose Wässer, die von der Kohlensäure emporgetrieben, die Zersetzung der Gesteine bewirkten und zur Bildung von Cimolit und Anauxit führten¹⁾.

Neben den sauerwasserführenden Spalten gibt es aber auch solche, aus denen nur trockenes Kohlensäuregas ausströmt; so konnte man auf einer 236 m² großen Fläche am Boden der Moritzquelle 9 verschiedene Stellen ermitteln, wo aus dem zerklüfteten Gneis reine Kohlensäure austrat²⁾.

Aus Analyse I der folgenden Zusammenstellung erkennt man, daß der scheinbar frische und noch nicht cimolitisierte Basalt schon reichlich Kohlensäure aufgenommen hat.

Das Gestein zeigt nach Mitteilungen von J. E. Hibsich große Olivin- und Augitkristalle, auch einzelne Biotittafeln eingebettet in einer schwarzen, dichten Grundmasse. Die Ausscheidlinge von Augit und Biotit erscheinen vollständig frisch, während die des Olivin umgewandelt sind in Opal und Karbonate. Die Grundmasse löst sich bei starker Vergrößerung in ein Gemenge auf von etwa 5% umgewandeltem Olivin, 4% Titanmagnetit, 60% Augitkriställchen, 5–10% Plagioklasleistchen und 25% braunem Glas; verhältnismäßig viel Karbonate sind sekundär ausgeschieden.

Basalt aus dem Deberschetal bei Bilin.

I.	II.	
stark zersetzt, aber noch nicht cimolitisiert:	wasser- und kohlensäurefrei berechnet:	
SiO ₂	42·68	47·38
TiO ₂ ³⁾	2·40	2·66
Al ₂ O ₃	10·62	11·80
Fe ₂ O ₃	2·77	3·08
FeO	6·86	7·62
MgO	6·06	6·73
CaO	16·44	18·15
MnO	0·51	0·56
Fürtrag	88·34	Fürtrag 97·98

¹⁾ Jahrb. der kgl. preuß. geol. Landesanstalt, Bd. XXXII, 1, 2, 1911, siehe auch R. Scharizer, Jahrb. d. kais. kgl. geolog. Reichsanstalt XXXII, Bd. 471, 1882.

²⁾ J. E. Hibsich, Erläuterungen zur geologischen Karte der Umgebung von Bilin. Prag 1924.

³⁾ Titansäure kolorimetrisch nach Weller.

I.	II.	
stark zersetzt, aber noch nicht cimoliti- sirt:	wasser- und kohlenstofffrei berechnet:	
Übertrag 88·34	Übertrag 97·98	
Na ₂ O	1·12	1·24
K ₂ O	0·26	0·29
P ₂ O ₅	0·34	0·37
CO ₂	4·90	—
S —	0·11	0·12
H ₂ O —	0·75	—
H ₂ O + ¹⁾	4·40	—
	<hr/>	<hr/>
	100·22	100·00

Derselbe Basalt weiß, cimolitisirt.

III.	IV.	
	Wasser- und kohlenstofffrei berechnet und reduziert auf die Tonerdezahl der Analyse II	
SiO ₂	62·40	41·58
TiO ₂	3·60	2·40
Al ₂ O ₃	17·71	11·80
Fe ₂ O ₃	1·99	1·33
FeO	0·44	0·29
MgO	0·54	0·36
CaO	1·10	0·73
MnO	Spur	—
Na ₂ O	} 0·21	} 0·14
K ₂ O		
P ₂ O ₅	0·72	0·48
CO ₂	0·57	—
S —	0·22	0·15
H ₂ O —	2·81	—
H ₂ O +	8·19	—
	<hr/>	<hr/>
	100·50	59·26

Aus Analyse IV verglichen mit Analyse II geht hervor, daß zirka 40% der ursprünglichen Mineralsubstanz aus dem frischen Ba-

¹⁾ Wasser nach S. L. Penfield, Kohlenstoff direkt nach Fresenius Classen.

salte herausgelöst worden sind. Die Titansäure und Schwefelsäure haben keinen Verlust erlitten, ähnlich verhält sich die Phosphorsäure.

Um einen Vergleich der Analyse III (cimolitisierte Basalt) mit dem ursprünglichen Ausgangsmaterial zu ermöglichen, wäre es notwendig, auch ganz frisches Material zu analysieren; da trotz eifrigen Nachsuchens im Deberschetal kein H_2O - und CO_2 -freier Basalt aufgefunden werden konnte, so wurde Analyse I auf von diesen Agentien freie Substanz umgerechnet (Analyse II) und diese dann zum weiteren Vergleiche herangezogen.

Zu diesem Zwecke ist es notwendig, auch die Analyse III wasser- und kohlenstofffrei zu berechnen und die Analysenzahlen auf einen Bestandteil zu reduzieren, von dem angenommen werden kann, daß er nicht in Lösung gegangen, sondern im Zersetzungsrückstand an Kieselsäure gebunden, in ungefähr der ursprünglichen Menge erhalten geblieben ist. Dieser Bestandteil ist offenbar die Tonerde. Tonerdesole flocken sehr rasch aus und an eine Wanderung in disperser Form ist, wenigstens bei Atmosphärendruck, an der Erdoberfläche kaum zu denken. Infolge der praktisch vollkommenen Hydrolyse sehr verdünnter Alkali-aluminatlösungen bestehen freie Tonerde und Natriumhydroxyd nebeneinander; Kohlensäure bringt erstere zur Ausfällung. Nun zeigt in unseren Verwitterungsprodukten nur die Tonerde eine Zunahme, während alle anderen Bestandteile und zwar proportional der Tonerdezunahme abnehmen. Man kann also die Annahme machen, daß die Zunahme der Tonerde sich prozentuell aus der Wegfuhr der übrigen Oxyde ergeben hat.

Man kann ferner voraussetzen, daß man auf diesem Wege zu einem brauchbaren Resultat auch dann noch gelangen kann, wenn sehr verschieden stark zersetzte Reste vorliegen und daß man bei einem derartigen Vergleich der Analysenzahlen nicht Gefahr läuft, 50 % oder 60 % der ursprünglichen Substanz als 100 Teile zu behandeln¹⁾.

Die wenigen Karbonate des Gesteins sind in kalter verdünnter Salzsäure wenig, wohl dagegen in warmer Säure löslich und bestehen aus Dolomit; auch das Ausbleiben der Lemberg'schen Reaktion im Dünnschliffpräparat spricht für letzteres Mineral.

Das cimolitisierte Gesteinsmaterial (Analyse III) ($H_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 4 : 1 : 6$) ist, wie der Anauxit und Cimolit selbst, arm an Fe^{++} , Mg^{++} und Ca^{++} , die Alkalien sind nahezu vollständig entfernt; Wasser wurde aufgenommen, die Kohlensäure reicht nicht aus, um allen Kalk

¹⁾ Siehe H. Stremme, loc. cit.

zu binden, der restliche Kalk findet sich in dem noch vorhandenen Pyroxenrest. Es liegt ein Gemenge von Anauxit, Cimolit und vermutlich freier Kieselsäure oder Kaolin vor, und es schien daher zweckmäßig, zum Studium des Umwandlungsvorganges die Pyroxen-Pseudomorphosen selbst zu benützen.

B. Die Pyroxenpseudomorphosen aus dem Feldspatbasalt von Debersche.

Wie früher mitgeteilt, versuchte man für die Berechnung auch hier wieder von einem möglichst frischen Materiale auszugehen. Als solches wurde der Pyroxen von Paschkopole bei Boreslau¹⁾ gewählt.

Die Analyse ist:

Augit von Paschkopole.

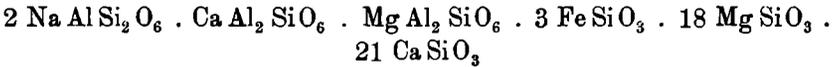
	I. Gew. %	II. Mol. %
SiO ₂	48·65)	
TiO ₂	0·90)	46·80
Al ₂ O ₃	5·97	3·29
Fe ₂ O ₃	—	—
FeO	4·71	3·69
MnO	0·28	0·22
MgO	14·80	20·85
CaO	23·48	23·81
Na ₂ O	0·95	0·88
K ₂ O	0·33	0·16
H ₂ O	0·14	0·30
	100·21	100·00

J. Hampel hat den Pyroxen wie folgt berechnet:

Na Al Si ₂ O ₆	7·22 %
Mg Al ₂ Si O ₆	3·71 %
Ca Al ₂ Si O ₆	4·01 %
Fe Si O ₃	8·11 %
Mg Si O ₃	33·04 %
Ca Si O ₃	43·91 %

¹⁾ Anal. E. Hanusch, Tscherm. Min. Mitt. 27, 270, 1908.
Mineralogisch-petrographische Mitteilungen 57. 1925.

oder durch Bestimmung der Quotienten aus den Prozentzahlen und Molekulargewichten:

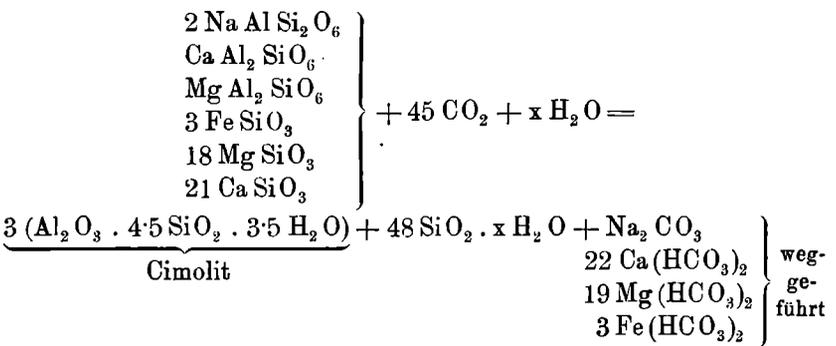


Der cimolitisierte Pyroxen aus der Debersche (Cimolit- und Anauxitgemisch) ergab:

I.	II.	
	Wasserfrei auf die Tonerdezahl 6 des Paschkopole-Augites berechnet:	
SiO ₂	57·87	13·82
TiO ₂	0·40	0·09
Al ₂ O ₃	25·12	6·00
Fe ₂ O ₃	2·70	0·64
FeO	—	—
MnO	—	—
MgO	0·23	0·05
CaO	0·40	0·09
Na ₂ O }	Spuren	—
K ₂ O }		
H ₂ O ±	13·29	—
	100·01	20·69

Von dem ursprünglichen Pyroxen wären sonach gewichtsmäßig zirka 80 % entfernt worden.

Folgende etwas schematische Gleichung würde den chemischen Reaktionsverlauf veranschaulichen:



Nach der Berechnungsmethode von Ch. R. von Hise würde sich, wenn man für die Dichte des Pyroxens den Wert 3·4 und für den des Cimolites 2·3 setzt, eine etwa 34%ige Volumverminderung ergeben. Eine solche läßt sich aus den Pseudomorphosen kaum erkennen.

Die gut ausgebildeten, aus Anauxit und Cimolit bestehenden „Pseudomorphosen“ lassen sich nach V. Kohlschütter¹⁾ vielmehr zustandegekommen denken, durch starke Übersättigung der um den Augit befindlichen Lösung; dann bildet sich vorerst und zwar ohne wesentliche Volumänderung ein amorpher Niederschlag um den Kristall, der langsam kristallinisch werden, aber auch als Gel erhalten bleiben kann, wie V. Kohlschütter bei Alaun experimentell nachgewiesen hat. Die Form des ursprünglichen Kristalls bleibt bestehen, wenn ein schwerlösliches Produkt in der Weise ausfällt, daß der Zutritt des Reagens — in unserem Falle der Kohlensäure — und der Austritt löslicher Basen aus dem Pyroxen ungehindert und kontinuierlich vor sich gehen kann; eine Volumänderung unterbleibt aus dem Grunde, weil der Absatz des neuen Stoffes den Raum des alten in gleichmäßig disperser Verteilung erfüllt. V. Kohlschütter hat solche Reaktionen, weil sie örtlich gebunden verlaufen, „topochemische“ genannt. Ein solch „topochemischer“ Vorgang war es, der aus den Augiten des Deberschebasaltes zu Anauxit-Cimolitgemischen führte.

Der Beginn der Pseudomorphosenbildung läßt sich experimentell verfolgen:

- a) bei gewöhnlichem Druck durch Auslaugung sehr dispersen Pyroxenpulvers mit CO₂haltigem Wasser im Extraktionsapparat und
- b) in der Druckbombe unter Mitwirkung kohlenaurer Alkalien bei 300° und 80—90 Atm., also unter hydrothermalen Bedingungen.

Versuch A.

4 g feinst verteilter Pyroxen von Paschkopole (Korngröße 0·05 mm) wurde bei niederer Temperatur durch zirka 700 Stunden bei Atmosphärendruck mit Kohlensäure im Extraktionsapparat behandelt. Die Filtrate enthielten neben wenig freier Kieselsäure die Basen Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ und Alkalien. Das Gemenge, das in der Diffusions-

¹⁾ Z. f. allgem. u. anorg. Chemie **105**, 1, 1918, und **111**, 93, 1920. Siehe hiezu auch die Ausführungen von P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, I, 449, 1920.

hülse zurückblieb, wurde gewaschen, lufttrocken gemacht, mikroskopisch als zum größten Teil aus Pyroxen bestehend erkannt und analysiert:

	Gew. %	Mol. %	1.	2.	3.
SiO ₂ } Ti ₂ O }	49·70	46·35	—	40·51	5·84
Al ₂ O ₃	7·30	4·03	—	2·85	1·18
FeO	4·00	3·14	—	} 42·94	—
MgO	13·94	19·54	—		
CaO	21·56	21·55	2·24		
Na ₂ O } K ₂ O }	1·06	0·95	—		
H ₂ O —	0·70	2·20	—		
H ₂ O +	—	—	—	—	—
CO ₂ ¹⁾	1·74	2·24	2·24	—	—
	<u>100·00²⁾</u>	<u>100·00</u>			

Die Kolonne 1 in der Analyse enthält die äquivalenten Molekeln Kohlensäure und Kalk, in Kolonne 2 sind die verbliebenen Basen des restlichen Pyroxens an die äquivalenten Mengen Kieselsäure und Tonerde gebunden, in Kolonne 3 verblieben die Restmolekeln, die auf eine beginnende Umsetzung des Augites in ein wasserhaltiges Tonerdesilikat von dem Molverhältnis



hindeuten; es entstehen somit geringe Mengen eines cimolitartigen Silikates, das etwas weniger Wasser, aber mehr Kieselsäure gebunden enthält als das natürliche Mineral. Folgender Versuch zeigt, daß Kohlensäure im Anfangsstadium der Verwitterung fast nur die Basen und etwas Kieselsäure wegführt; 4 g Phonolith vom roten Berge wurden bei 10° C 600 Stunden in 200 cm³ Wasser suspendiert im Kohlensäurestrom behandelt, hierauf abfiltriert und die in der Platinschale eingedampften Filtrate analysiert; es fanden sich: 0·0171 g SiO₂, 0·0003 g Al₂O₃ + Fe₂O₃ und 0·0450 g als Summe der Basen; gelöste Menge 0·0624 g, davon zirka 72 % Basenbestandteile.

U. d. M. sieht man bei starker Vergrößerung die Augitkörnchen, und zwar nur die Oberflächenschicht derselben, ziemlich stark angegriffen und pseudomorphenartig in braungefärbte opale Flocken

¹⁾ Nach Fresenius-Classen.

²⁾ Nach Abzug von 0·23 Fe₂O₃ aus dem Extraktionsaufsatz auf 100 berechnet.

eingehüllt, während die Kernpartien erhalten geblieben sind. Diese zeigen noch vollkommen die optische Orientierung und Brechungsquotienten des unzersetzten Pyroxens.

Versuch B.

Derselbe Pyroxen, 700 Stunden mit 5% Na_2CO_3 -Lösung bei dem angegebenen Druck und Temperatur behandelt, ergab:

	Gew. %	Mol. %	1.	2.	3.
SiO_2 }	47·14	43·75	—	38·38	5·37
TiO_2 }					
Al_2O_3	10·10	5·51	—	2·73	2·78
FeO	2·65	41·65	—	40·10	—
MgO	13·70				
CaO	20·68				
Na_2O }	2·83				
K_2O }					
$\text{H}_2\text{O} -$ }	1·75	5·41	—	0·36	5·05
$\text{H}_2\text{O} +$ }					
CO_2	1·24	1·55	1·55	—	—
	100·09 ¹⁾	100·00			

Der Pyroxen hat eine zweifellos stärkere Zersetzung erfahren als in A.

Die über dem Bodenkörper befindliche stark alkalische Lösung enthält im Gegensatz zu Versuch A reichlich Kieselsäure; das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ist im amorphen Zersetzungsrest wie 1 : 2, es ist also bedeutend mehr Kieselsäure fortgeführt worden als in A.

Unter Zufuhr von Alkali bildeten sich unter Druck offenbar wasserreiche zeolithische Zersetzungsprodukte, Nadelchen von 0·05 mm Länge von schwacher Doppelbrechung und einer Lichtbrechung noch kleiner als Xylol (1·487) neben viel amorphen Flocken unbestimmter Zusammensetzung. Die beiden Versuche zeigen scharf den Gegensatz, der zwischen Kohlensäureauslaugung bei Atmosphärendruck und niederer Temperatur und hydrothermalen Versuchsbedingungen besteht; nur der Versuch A zeigt Beziehungen zur Cimolitbildung, und wir dürfen bezüglich dieser daher wohl mit Bestimmtheit auf eine Auslaugung der Basalte durch alkaliarme, aber reichlich mit CO_2 beladene Wässer schließen.

¹⁾ Nach Abzug von 0·66 Fe_2O_3 aus der Bombe.

Zeolithische Bildungen wie in Versuch *B* sind im Basalt von Bilin nirgends beobachtet worden.

C. Die Zersetzung des Phonolithes vom roten Berge bei Brüx.

Ein weiteres Experiment betraf den Phonolith vom roten Berge und seine Zersetzungsprodukte; das vollständig frische Gestein hatte folgende Zusammensetzung:

		Mol.-Gew.
SiO ₂	55·81 %	93·02
TiO ₂ ¹⁾	0·40	0·50
Al ₂ O ₃	23·02	22·57
Fe ₂ O ₃	2·04	1·27
FeO	0·83	1·15
MnO ²⁾	0·18	0·25
CaO	2·73	4·88
BaO ³⁾	Spur	—
MgO	0·13	0·32
K ₂ O	5·24	5·57
Na ₂ O	10·02	16·16
H ₂ O —	0·00	—
H ₂ O + ⁴⁾	0·00	—
CO ₂	0·00	—
P ₂ O ₅	0·12	0·08
Cl	0·13	0·37
SO ₃	0·28	0·35
	<u>100·93</u>	<u>146·49</u>

Aus den Molekularquotienten errechnete J. E. Hibsich das Gestein wie folgt (siehe Tabelle auf Seite 23):

Der Phonolith ist dort, wo er zersetzt ist, von einer mächtigen Hülle umgeben, die gegen das frische Gestein zu von etwas gelblicher Farbe noch einzelne härtere Reste von stark zersetztem Phonolith enthält (Kernsubstanz), gegen die Oberfläche aber in rein weiße und erdige Zersetzungsprodukte übergeht, die im folgenden als Hüllsubstanz gekennzeichnet ist.

¹⁾ Kolorimetrisch nach Weller.

²⁾ Kolorimetrisch nach Behandlung mit AgNO₃ und (NH₄)₂S₂O₈.

³⁾ Geprüft nach Aufschluß von 1 g Substanz mit Na₂CO₃ und KNO₃.

⁴⁾ Nach S. L. Penfield; ein geringer Glühverlust im Pt-Tiegel rührte von SO₃ her.

	Titanit	Apatit	Ägirin	Pyroxen	Sodalith, Heuyn	Orthokles	Albit	Anorthit	Nepbelin	
SiO ₂	0·50		5·08	3·09	3·27	33·42	25·38	3·82	18·46	93·02
TiO ₂	0·50									0·50
Al ₂ O ₃					1·63	5·57	4·23	1·91	9·23	22·57
Fe ₂ O ₃			1·27							1·27
FeO				1·15						1·15
MnO				0·25						0·25
MgO				0·32						0·32
CaO	0·50	0·26		1·34	0·87			1·91		4·88
Na ₂ O			1·27		1·43		4·23		9·23	16·16
K ₂ O						5·57				5·57
P ₂ O ₅		0·08								0·08
Cl					0·37					0·37
SO ₃					0·35					0·35
Σ	1·50	0·34	7·62	6·15	7·92	44·56	33·84	7·64	36·92	146·49
$\frac{\%}{\%}$	0·98	0·25	5·21	4·20	5·36	30·48	23·10	5·22	25·20	100

Die gelblich gefärbte Kernsubstanz enthält:

I.	II.
	Wasserfrei auf die Tonerde-
	zahl 23·02 berechnet:
SiO ₂	56·01 49·52
TiO ₂	0·67 0·60
Al ₂ O ₃	24·36 23·02
Fe ₂ O ₃	1·17 1·00
FeO	— —
CaO	1·10 1·01
MgO	Spur —
K ₂ O	3·64 3·44
Na ₂ O	6·44 6·09
H ₂ O —	1·75 —
H ₂ O +	5·62 —
CO ₂	— —
S	— —
	<hr/>
	100·76 84·68

Das Molverhältnis $H_2O : Al_2O_3 : SiO_2$ ergibt sich zu 2:1:4; wir hätten demnach ein Produkt vor uns, das eine zwischen Anauxit und Cimolit stehende Zusammensetzung aufweist; in der Hüllsubstanz ist diese, wie aus dem folgenden hervorgeht, vollständig zu Kaolin geworden; Anauxit läßt sich u. d. M. nicht nachweisen, abgesehen von einigen Mineralresten handelt es sich um eine vollständig isotrope erdige Masse.

Das Material wird von konzentrierter Säure etwas schwerer zersetzt als die Hüllsubstanz und enthält etwas mehr Eisen in der Ferriform als diese. Im Kern beträgt die Fortfuhr der löslichen Substanzen etwa 15%; man erkennt aus II deutlich die Abnahme der Kieselsäure und der Basen und man gewinnt den Eindruck, als handelte es sich hier um eine Vorstufe zur Kaolinbildung, die uns in der Hüllsubstanz in großer Reinheit entgegentritt. Nach Ch. R. von Hise¹⁾ beträgt der Volumverlust des Orthoklases bei Umwandlung in Kaolin und Quarz 12·57%, er ist aber 54·44%, wenn sämtliche überschüssige Kieselsäure weggeführt wird.

Es lag daher die Vermutung nahe, daß die Kernsubstanz, als Kaolin aufgefaßt, noch freie wasserlösliche Kieselsäure — nicht Quarz, da das primäre Gestein ein Phonolith — enthält; ein diesbezüglicher Extraktionsversuch führte aber zu keinem Resultate: die Kieselsäure zeigte sich fest an die Tonerde und die Basen gebunden und die Analyse des Bodenkörpers gab dieselben Zahlen wie oben angegeben. Nach dem Erhitzen der Kernsubstanz fand sich eine starke Erhöhung der Kieselsäurelöslichkeit in Sodalösung, was für eine pyrophyllitartige Zwischenstufe mit Übergang zu Kaolin spricht²⁾.

Die reinweiße Hüllsubstanz enthielt: *

I.	II.	
	Wasserfrei auf die Tonerde- zahl 23·02 berechnet:	
SiO ₂	45·91	27·62
TiO ₂	0·43	0·26
Al ₂ O ₃	38·27	23·02
Fe ₂ O ₃	0·58	0·35
FeO	—	—
Fürtrag	85·19	Fürtrag 51·25

¹⁾ A Treatise on Metamorphism, 632, 1904.

²⁾ F. W. Clarke und G. Steiger, Bull. U. S. G. S. Vol. 207, 50.

I.		II.
		Wasserfrei auf die Tonerde- zahl 23·02 berechnet.:
	Übertrag 85·19	Übertrag 51·25
CaO	0·40	0·24
MgO	—	—
K ₂ O }	Spuren	—
Na ₂ O }		
H ₂ O [—]	1·08	—
H ₂ O ⁺	13·59	—
CO ₂	Spur	—
S	—	—
	100·26	51·49

Das Molverhältnis $H_2O : Al_2O_3 : SiO_2$ entspricht hier vollständig dem eines Kaolins¹⁾; die Hüllsubstanz hat 50% ihres ursprünglichen Gewichtes verloren; Alkalien sind kaum mehr nachzuweisen.

Die Kieselsäure ist jetzt nur mehr ungefähr die Hälfte derjenigen der „Kernsubstanz“ bezogen auf die gleiche Menge Tonerde; sie ist also zu einem großen Teil abgewandert²⁾.

Nach H. Stremme³⁾ laugt Wasser nur Alkalien aus, Kohlensäure nimmt auch einen Teil der Kieselsäure mit, läßt aber die Tonerde unberührt. Bei Einwirkung von kohlensauren Natronlösungen wird prozentuell mehr Kieselsäure als Tonerde gelöst (siehe Versuch B auf Seite 21), wobei es bei höherer Temperatur infolge der Zufuhr von Alkali zur sekundären Bildung von Alkalisilikaten kommen kann. Es ist nun von großem Interesse zu verfolgen, wie aus einem ursprünglich chemisch und mineralogisch verschiedenen Gesteinsmaterial das einmal Kaolin, das anderemal ein cimolitisches Zersetzungsprodukt hervorgeht. Der Phonolith mit dem primär hohen Kieselsäuregehalt von 55·81% liefert hiebei ein kieselsäureärmeres, der Basalt von Debersche mit nur 42·68% Kieselsäure ein SiO_2 -reiches Endprodukt, beide gebildet unter der Einwirkung kohlensaurer Wässer bei niedriger Temperatur.

Da ist es wohl das aus den Feldspaten und dem Nephelin des zersetzten Phonolith gebildete Alkali, das für die Fortführung

¹⁾ Theoret: 39·50% Al_2O_3 , 46·60% SiO_2 , 13·90% H_2O .

²⁾ Siehe hiezu E. Kaiser, Z. f. Krist. Festband 58, 136, 1923 über die Wanderungsfähigkeit der Kieselsäure in humiden Gebieten.

³⁾ Fortschr. Min., Kryst. u. Petrogr. II, 116, 1912.

der Kieselsäure in erster Linie verantwortlich gemacht werden darf; der Basalt des Debersche enthält fast keine Alkalien; ohne Zweifel würde ein höherer Feldspatgehalt in diesem Basalte ebenso zu Kaolin geführt haben, wie dies z. B. H. Stremme an den Sollingbasalten beobachten konnte.

In dem cimolitischen Zersetzungsrest des Basaltes von Debersche (Analyse III auf Seite 15) liegt neben Anauxit und Cimolit sicherlich auch etwas Kaolin vor; nach dem Massenwirkungsgesetz wäre die atmosphärische Kaolinbildung nur von der Konzentration des vorhandenen Alkali, nicht aber von der Art der Reaktion abhängig, die unter allen Umständen in dem auf Seite 18 angegebenen Sinne verläuft. Die in dem ersten Teil dieser Arbeit aufgefundenen Beziehungen der kieselsäurereichen Verwitterungsprodukte Cimolit und Montmorillonit zu Kaolin lassen eine Auslaugung der Kieselsäure durch Alkali durchaus möglich erscheinen.

Wien, April 1925.

Mineralogisches Institut der Universität Wien.
