

Zur Chemie einiger Alumosilicate.

Von

S. J. Thugutt.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Man war bis jetzt allgemein der Ansicht, dass die Gesamttthonerde in einem Alumosilicate in ihrem Verhalten gegen chemische Agentien keine Unterschiede aufweise, dass also in einer Structurformel des Silicats sämmtlichen Aluminiumatomen die gleiche chemische Rolle zuzuschreiben sei. Die meisten der in der Natur beobachteten Reactionen, sowie die vielen in der Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft zwischen 1872 und 1888 veröffentlichten Versuche LEMBERG's schienen diese Meinung vollends zu bestätigen. Gleich viel, welches Agens zur Anwendung gelangte, ob bei niedriger oder hoher Temperatur und unter Druck operirt wurde, immer liess sich nur ein Austausch, resp. eine Abspaltung der starken Basen, ein Austritt oder eine Addition von Kieselsäure statuiren, während die Thonerde jedem Angriffe sich hartnäckig widersetzte. An Kieselsäure in bestimmten Verhältnissen gebunden, verhielt sie sich analog einem sehr beständigen Radical.

In Folgendem soll nun dargethan werden, dass dem einen Theil der Gesamttthonerde im Nephelin, Sodalith, Kaolin eine abweichende chemische Rolle zukommt, als dem anderen Theil derselben, ihre ungemein leichte Beweglichkeit bei verschiedenen Reactionen vorgeführt und daran, soweit thunlich, Schlüsse über die Constitution und das Minimum des Moleculargewich-

tes¹ der betreffenden Verbindungen geknüpft werden. Nicht ohne Interesse ist auch der Nachweis einer starken Abhängigkeit des qualitativen Verlaufes mancher chemischen Reactionen von der Concentration der an letzteren beteiligten Stoffe. Die ungemein leichte Zersetzbarkeit des Nephelins, Sodaliths und ihrer Analoga durch destillirtes Wasser wird ebenfalls manches Neue bieten. Zum Schluss endlich folgen einige Anwendungen der besprochenen Reactionen auf die in der Natur sich abspielenden Prozesse. So viel zur Orientirung über das zu Berichtende.

Die Reaction liess ich nie in einem Zuge verlaufen². Von hundert zu hundert Stunden wurden die Versuche unterbrochen, einerseits, um das fest zusammenbackende Mineralpulver von Neuem zu zerkleinern und so den einwirkenden Lösungen den Zutritt zu erleichtern, dann aber, um den Gang, sowie das Ende der Reaction an der Hand quantitativer Analysen der in Lösung gegangenen Stoffe feststellen zu können. Die einwirkende Flüssigkeit wurde selbstverständlich nach jedesmaliger Unterbrechung erneuert.

Für das im Vorliegenden bearbeitete schöne und reichhaltige Mineralienmaterial bin ich Herrn Professor LEMBERG und Herrn Professor LOEWINSON-LESSING zu grösstem Danke verpflichtet, desgleichen Herrn Professor TAMMANN für die gütige Erlaubniss, die Mittel des chemischen Cabinets ausnützen zu dürfen.

Den Ausgangspunkt zu dieser Arbeit bildeten die Minerale der Sodalithgruppe, mit deren Constitution ich mich schon früher³ eingehend beschäftigte. Die Ergebnisse der damaligen

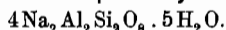
¹ Methoden zur Moleculargewichtsbestimmung fester Stoffe giebt es zur Zeit nicht. Aus den chemischen Reactionen lässt sich aber das Minimum des Moleculargewichtes wohl eruiren.

² Die zu untersuchenden Minerale müssen aufs Feinste im Achatmörser zerrieben werden. Der Durchmesser der einzelnen Körnchen darf nicht viel über 0,001 mm betragen. — Der Apparat war genau derselbe, wie in der früheren Arbeit (Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 65—156), nur war die Zahl der dort näher beschriebenen Platinetagen, auf welchen das Versuchsobject ausgebreitet wird, eine grössere, und zwar betrug jetzt die Gesammtoberfläche der Etagen im grossen Digestor 180 und in jedem der kleineren Digestore 95 qcm, den Boden mitgerechnet.

³ Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 65.

Untersuchung waren kurz folgende: in den Sodalithen sind zwei nähere Bestandtheile, das Alumosilicat $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und ein Natriumsalz zu einer Molekel vereinigt. Das Verhältniss von Alumosilicat zum Natriumsalz ist gleich 3 : 2 resp. 4 : 2. Ausserdem sind nach LEMBERG sämtliche Glieder der Sodalithreihe als Abkömmlinge des Natronnephelinhydrats $4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufzufassen, entstanden durch den Ersatz des in demselben enthaltenen Krystallwassers durch ein Natronsalz. Ist letzteres krystallwasserhaltig, so ist es auch der gebildete Sodalith, obgleich in geringerem Grade.

Natronnephelinhydrat.



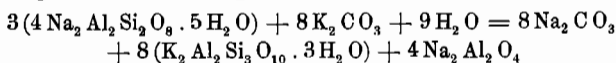
Es wurden grössere Mengen desselben nach dem schon früher (l. c. p. 67) angegebenen Verfahren erhalten¹, und

No. 1 giebt die Zusammensetzung des in schönen rhombischen Krystallen ausgebildeten Silicats.

No. 1 a entspricht der Formel $4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

	No. 1	No. 1 a
H_2O	7,40	7,34
SiO_2	39,01	39,15
Al_2O_3	33,38	33,28
Na_2O	20,21	20,23
	100,00	100,00

Es wurden nun 5 g dieses Natronnephelinhydrats mit 500 ccm zweiprocentiger wässriger Kaliumcarbonatlösung 95 Stunden bei 186—191° im Digestor erhitzt. Da jedoch der Process noch nicht zu Ende verlaufen, so wurde die Digestion weitere 96 Stunden bei 196—202° mit erneuerter Kaliumcarbonatlösung fortgesetzt. Bei der Digestion war der dritte Theil der Thonerde als Natriumaluminat in Lösung gegangen, während ein Kaliumnatrolith zurückgeblieben war, nach folgender Gleichung:



¹ Es wurden 82 g Kaolin von Karlsbad mit 39 g Natriumhydroxyd und 245 ccm Wasser während 101 Stunden bei einer Temperatur von 196—204° C. erhitzt. Da die Reaction nicht beendet war, wurden 50 g des kaolinhaltigen Productes noch einmal mit 22 g Natriumhydroxyd und 140 ccm Wasser 96 Stunden bei 196—202° digerirt.

Von 5 g Natronnephelinhydrat gingen in Lösung 0,528 g Thonerde, während das berechnete Drittel 0,555 g beträgt¹.

No. 2. Der meist aus Globuliten und wenigen winzigen Nadelchen² bestehende Kalinatrolith³.

No. 2a. Berechnet nach der Formel $K_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot 3 H_2 O$.

	No. 2	No. 2a
H ₂ O	13,75	12,56
Si O ₂	42,77	41,86
Al ₂ O ₃	23,98	23,72
K ₂ O	19,33 ⁴	21,86
Na ₂ O	0,17	—
	100,00	100,00

Entsprechend der obigen Reaction kommt dem Natronnephelinhydrat im Minimum ein dreimal so grosses Moleculargewicht zu, als dasjenige, welches bis jetzt angenommen wurde. Dieses Ergebniss habe ich übrigens schon früher (l. c. p. 128) vermuthet. Ich ging damals von der Annahme aus, dass der Natronnephelinhydrat gleich seinem Anhydride, dem hexagonalen Natronnephelin, constituirt sei. In letzterem verhält sich aber ein Drittel Natrium anders, als die übrigen zwei Drittel: es wird z. B. leicht an gasförmige Salzsäure abgegeben⁵, und auch gegen Silber ausgetauscht, während der Natriumrest unverändert bleibt. Es zeigte sich ausserdem, dass nicht allein das Natrium, sondern auch die Thonerde eine zweifache

¹ Bei der ersten Digestion gingen 0,213 g Thonerde und 0,0085 g Kieselsäure, bei der zweiten 0,315 g Thonerde und 0,01 g Kieselsäure in Lösung. Die gelöste Kieselsäure (im Ganzen 0,0185 g) rührt davon her, dass der Kalinatrolith im alkalischen Wasser etwas löslich ist. Wenn die in der Lösung gefundene Thonerdemenge 0,528 g dem berechneten Drittel 0,555 g nicht vollkommen entspricht, so rührt das von Verlusten her, die bei den vielen Manipulationen (namentlich Abkratzen von Platinetagen, Filtern u. dergl.) unvermeidlich sind.

² Schwach doppelbrechend, 0,009 mm lang und 0,0006 mm breit.

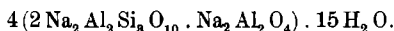
³ In Folgendem wird jedes Alumosilicat, in welchem $RO : Al_2 O_3 : Si O_2$ sich wie 1 : 1 : 3 verhält, als Natrolith bezeichnet.

⁴ Der Alkaligehalt des Natroliths ist ein wenig zu niedrig ausgefallen, weil die Kalisilicate erfahrungsgemäss einen Theil des Alkalis an Wasser leicht abgeben (LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1887.) 565. 571 u. a. a. O.; THUGUTT, Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 115).

⁵ P. SILBER, Berl. Ber. (1881.) 14. 941.

Rolle im Natriumnephelinhydrat spiele¹. Das in Form von Natriumaluminat abspaltbare Drittel derselben trägt ausgesprochen den Charakter einer Säure. Über den Rest der im Silicate zurückbleibenden Thonerde können zur Zeit nur Vermuthungen ausgesprochen werden. Sie kann neben dem Alkali, der Kieselsäure gegenüber, die Rolle einer Basis spielen, oder aber mit letzterer als complexe, sogenannte Thonkieselsäure² fungiren. Fasst man die grosse Beständigkeit des Complexes $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ bei den verschiedenartigsten Reactionen ins Auge, so erscheint letztere Annahme als die wahrscheinlichere. Eine entscheidende Antwort könnte man von den physikalischen Untersuchungsmethoden erwarten. Leider ist vorläufig keine derselben anwendbar, da die Alumosilicate als solche, wie es scheint, in Wasser unlöslich sind.

Auf Grund der oben bewirkten Spaltung wäre die Constitutionsformel des Natronnephelinhydrats folgendermaassen zu schreiben:



Ein Umstand ist jedoch dabei nicht ausser Acht zu lassen. Die Reaction, auf der wir unsere Constitutionsformel bauen, war von gleichzeitigem Ersatz von Natrium durch Kalium begleitet. Das erhaltene Spaltungsproduct war nicht ein Natrium-, sondern ein Kaliumnatrolith. Ein Austausch der starken Basen konnte aber allein schon eine Änderung in der Constitution des untersuchten Silicates bewirkt haben, und die gemachten Schlüsse wären unsicher, wenn nicht die Spal-

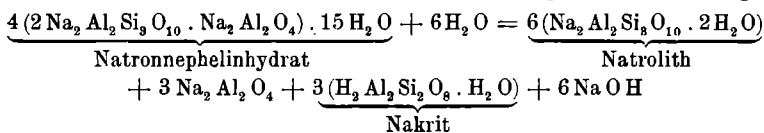
¹ Bei den ausserhalb der Feldspath- und Zeolithgruppe stehenden Silicaten waren Reactionen, welche auf eine Verschiedenheit der Rolle der Thonerde in denselben zu schliessen erlaubten, nur sehr vereinzelt bekannt; so z. B. die von LEMBERG (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1888.) 653) auf unserem Wege bewirkte Zerlegung von Andalusit in Diaspor und ein zeolithisches Silicat.

² Die Existenz von Thonkieselsäuren wurde wiederholt behauptet. In letzterer Zeit hat W. VERNADSKY (Bull. Soc. Nat. de Moscou No. 1. (1891.) 48. In russischer Sprache mit französischem Résumé) zehn solcher complexen Säuren angenommen und versucht damit die Constitution aller Alumosilicate zu erklären. Dieser Versuch ist vielleicht verfrüht, da die Zahl der bekannten Reactionen bei den Silicaten sehr gering ist. Schon das wenige in dieser Arbeit Mitgetheilte scheint die Existenz des Complexes $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, wenigstens für eine Anzahl von Silicaten, in Frage zu stellen.

tung des Natronnephelinhydrats in Natrolith und Natriumaluminat ohne jede Vermittelung von Kalisalzen zu Wege gebracht werden könnte.

Es wurden 3,3 g Natronnephelinhydrat das erste Mal mit 500 ccm, dann mit 380 ccm destillirten Wassers, im Ganzen 296 Stunden erhitzt.

Der Process verlief etwas abweichend. Es ging zwar auch Thonerdenatron in Lösung, aber es bildete sich neben dem Natrolith auch etwas Nakrit¹ nach folgender Gleichung:



Es gingen nämlich in Lösung nach

		Si O ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	
97stündigem Erhitzen bei	204—216°	0,0151	0,2465	0,2470	No. 3
97	" "	0,0371	0,0698	0,0784	" 4
102	" "	—	Spur	—	
		0,0522 ²	0,3163	0,3254	

No. 5 giebt die Zusammensetzung des mit nakritartigem Silicate gemengten Natroliths.

No. 5 a ist die Zusammensetzung des Natroliths, bezogen auf 12,61 % Natriumoxyd in No. 5, und

No. 5 b ist die Differenz zwischen No. 5 und No. 5 a und entspricht der Zusammensetzung des nakritartigen Silicates.

	No. 5	No. 5 a	No. 5 b	No. 6	No. 6 a
H ₂ O	10,38	7,32	3,06	10,38	—
Si O ₂	47,49	36,61	10,88	43,42	4,30
Al ₂ O ₃	29,52	20,75	8,77	26,65	3,43
Na ₂ O	12,61	12,61	—	12,29	—
R ³	—	—	—	7,73	—
	100,00	77,29	22,71	100,47	7,73

¹ Wegen der starken Löslichkeit in Salzsäure ist das Silicat eher dem Nakrit, als dem Kaolin zuzuzählen.

² Der Kieselsäuregehalt rührt davon her, dass der Nakrit und auch der Natrolith in alkalischem Wasser etwas löslich ist. Nimmt man die gefundenen 0,0522 g Si O₂ und 0,0444 g Al₂ O₃ als Nakrit an, so bleiben 0,2719 g Al₂ O₃ und 0,3254 Na₂ O nach, während nach der aufgestellten Gleichung 0,2745 g Al₂ O₃ und 0,3338 g Na₂ O in Lösung gehen müssten. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute.

³ Rückstand in Salzsäure unlöslich.

Auch direct kann man sich überzeugen, dass No. 5 ein Gemenge von Natrolith und Nakrit ist, indem man dasselbe, statt mit Flusssäure, mit Salzsäure aufschliesst. Ein Theil Nakrit geht zwar dabei mit dem Natrolith in Lösung, ein anderer Theil bleibt doch ungelöst zurück.

No. 6. Zusammensetzung des Natroliths und ein Theil des Nakrits, beide auf dem Dampfbade mit Salzsäure zerlegt.

No. 6 a ist die Zusammensetzung des in Salzsäure nicht gelösten Nakritrestes.

Vergleicht man No. 5 b und No. 6 a, so sieht man, dass etwa zwei Drittel des Nakrits von der Salzsäure gelöst sind¹.

Die Nakritbildung ist nur Dank der Einwirkung von destillirtem Wasser, resp. Dank der grossen Verdünnung der am Schluss des Processes vorhandenen Lösung (in No. 3 ein pro Mille, in No. 4 kaum 0,5 pro Mille) überhaupt möglich gewesen. Schon in einer Lösung, die 0,9 % Natriumhydroxyd enthält, bildet sich das Natriumalumosilicat wieder zurück².

Sehen wir von der Nakritbildung, der Thonerdeabscheidung³, endlich von der Auflösung des gebildeten Natroliths in verdünnter Natronlauge, als von Nebenprocessen, vorläufig ab, so besteht der Hauptvorgang, bei der Einwirkung von destil-

¹ Der Haupttheil des Productes blieb auf den Platinetagen des Digestors fest zusammengebacken und No. 5 giebt dessen Analyse an, während der kleinere Theil in Form von amorphen Flocken im Wasser suspendirt war (circa 0,5 g betragend). Diese Flocken enthalten mehr Nakrit, als der zusammengebackene Theil. Von diesem 0,5 g betragenden Gemenge waren 0,3257 g in kalter Salzsäure unlöslicher Nakrit von folgender Zusammensetzung No. 7.

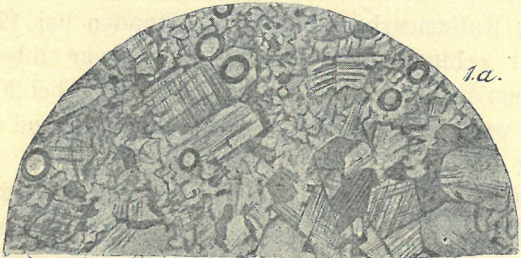
	No. 7
Papierfaser + H ₂ O	27,17
SiO ₂	39,12
Al ₂ O ₃	31,89
Na ₂ O	1,82
	100,00

Die Abtrennung des Natroliths durch verdünnte Salzsäure fand bei Zimmertemperatur statt, um möglichst wenig Nakrit zu lösen. — Bei der Aufstellung der oben mitgetheilten Reaktionsgleichung ist die Gesamtmenge des im Digestor gebildeten Nakrits berücksichtigt worden. — Die Analyse des flockigen Antheils wurde ausgeführt, um noch einen weiteren Beweis für die Bildung des Nakrits zu liefern.

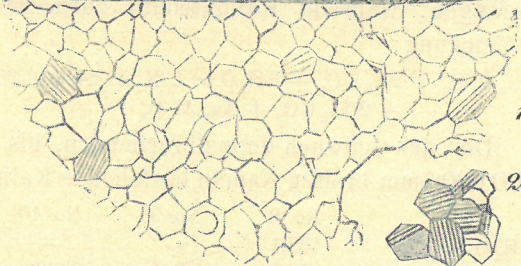
² THUGUTT, Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 133.

³ Aus dem Natriumaluminat.

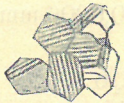
1.a.



1.b.



2.



lirtem Wasser auf Natronnephelinhydrat, in der Bildung von Natrolith und Natriumaluminat. Ganz so, wie bei der Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung auf Natriumnephelinhydrat.

Natronanorthit.



Wird das vorher entwässerte Nephelinhydrat drei Viertelstunden im LECLERC-FORQUIGNON'schen Ofen bei Weissgluth geschmolzen¹ und rasch abgekühlt, so krystallisirt nicht der

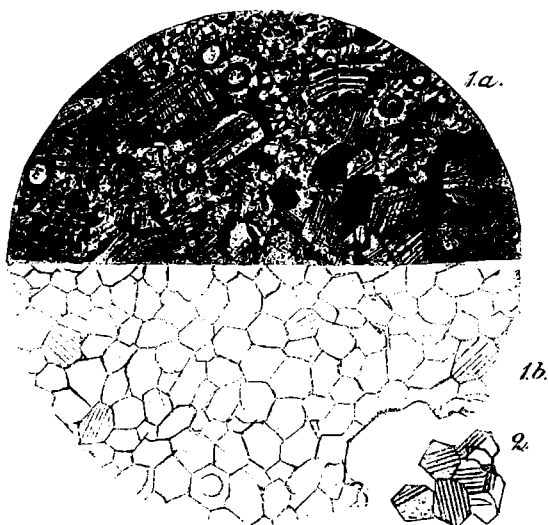


Fig. 1a. Natronanorthit bei gekreuzten Nicols. HARTNACK's Objectiv No. IV.

Fig. 1b. Derselbe ohne Nicols. Objectiv No. IX.

Fig. 2. Derselbe bei gekreuzten Nicols. Objectiv No. IX.

In allen drei Fällen Ocular No. 3.

hexagonale Natronnephelin, wie man nach den Versuchen von FOUQUÉ und LÉVY², oder denjenigen von DÖLTER³ zu erwarten hätte, sondern der mit demselben metamere, allem Anscheine nach trikline Natronanorthit⁴. Wie aus obenstehender Zeich-

¹ Das Schmelzen geschieht um so leichter, je fester das Pulver im Tiegel zusammengestampft wird.

² C. R. (1878.) 87. 961; Synth. Min. Roch. (1882.) 156.

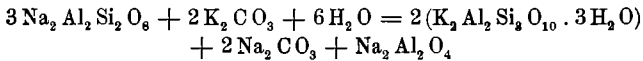
³ Zeitschr. f. Kryst. (1884.) 9. 321.

⁴ Die Existenzfähigkeit eines triklinen Natronanorthits hat LEMBERG schon 1888 (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 641) vermuthet.

nung zu ersehen, ist die mit Luftblasen reichlich erfüllte Schmelze vollkommen entglast. Die einzelnen Kryställchen zeigen unregelmässige sechseckige Umrisse und sind fast ausnahmslos durch wiederholte Zwillingsbildung charakterisirt. Die Auslöschung ist nirgends gerade. An einzelnen, etwa 0,076 mm langen Säulchendurchschnitten konnte die Auslöschungsschiefe zu circa 36° bestimmt werden. Bei der Untersuchung im convergenten Lichte gelang es leider nicht, ein deutliches Axenbild zu bekommen.

Es wurden nun 1,8 g Natronanorthit mit 190 ccm zwei-procentiger Kaliumcarbonatlösung 98 Stunden bei $174\text{--}179^\circ$ im Digestor erhitzt. Die Umsetzung war nur unbedeutend. Erst nachdem die Behandlung weitere 97 Stunden bei $205\text{--}211^\circ$ fortgesetzt wurde, verlief die Reaction energisch und erreichte gleichzeitig ihr Ende.

Wie beim Natronnephelinhydrat ist auch hier ein Drittel des Natrium, sowie des Aluminium in Form von Aluminat in Lösung gegangen, während Kalinatrolith zurückblieb nach folgender Gleichung:



No. 8. Der aus schwach doppelbrechenden, bis 0,01 mm langen und 0,0006 mm breiten Nadeln bestehende Kalinatrolith.

	No. 8	No. 9	No. 10
H ₂ O	13,21	—	—
Si O ₂	42,06	0,006	0,003
Al ₂ O ₃	23,82	0,02	0,1605
K ₂ O	21,42	—	—
	<u>100,51</u>		

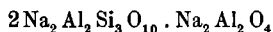
No. 9 und No. 10. Die bei der ersten und bei der zweiten Behandlung in Lösung gegangene Kieselsäure und Thonerde in Grammen.

Bei Natronnephelinhydrat ging der Process gleichmässig von Statten, hier dagegen war derselbe anfangs unmerklich, um nach gewisser Zeit fast ruckweise zu verlaufen. Derartige Erscheinungen hat LEMBERG wiederholt bei geschmolzenen und dann rasch zu Glas erstarrten Mineralien beobachtet¹.

Das Moleculargewicht des Natronanorthits $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

¹ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1888.) 646.

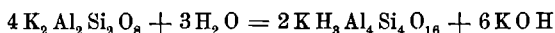
ist nach Obigem zum Mindesten zu verdreifachen. Seine Constitutionsformel wird nun lauten:



Kalinephelin $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und die Glimmergruppe.

Der Kalinephelin ist in der Natur unter dem Namen Kaliophilit resp. Phacelit bekannt, gehört aber, gleich dem Lithionephelin (Eukryptit) zu den mineralogischen Seltenheiten. An eine Beschaffung dieser Minerale in einer zu Versuchen ausreichenden Menge war nicht zu denken; es wurden deshalb die Versuche an dem künstlich von mir erhaltenen (l. c. p. 133) Kalinephelin angestellt.

Als 3 g Kalinephelin anfangs mit 380 ccm, dann aber mit 500 ccm destillirten Wassers 296 Stunden bei 196—233° behandelt wurden, verlief der Process wesentlich anders¹, als bei dem Natronnephelin. Während letzterer in Natrolith, gelöstes Natriumaluminat und etwas Nakrit, als Nebenproduct, gespalten wurde, wird der Kalinephelin unter denselben Umständen in ein glimmerartiges, in Säuren schwer lösliches Product und freies Alkali gespalten. Das freie Alkali löst allerdings einen beträchtlichen Theil des Kalinephelins auf, so dass der Vorgang auch hier nicht ohne Nebenreactionen verläuft. Die in Folgendem aufgestellte Gleichung:



drückt daher nur die Hauptreaction — Spaltung in Kaliglimmer und freies Alkali — aus.

Von 3 g Kalinephelin wurden durch destillirtes Wasser gelöst nach einer Digestion von

		Si O ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	
97 Stunden	bei 204—216°	0,0264	0,0325	0,1080	No. 11
97	" " 196—215	0,0561	0,0585	0,1399	" 12
102	" " 223—233	0,0605	0,0733	0,1714	" 13
296 Stunden		0,1430	0,1643	0,4193	

Das gebildete kaliglimmerartige Product enthielt noch recht viel unzersetzt gebliebenen Kalinephelin.

No. 14 giebt die Zusammensetzung des Gemenges.

¹ Die wiederholt von LEMBERG beobachtete Verschiedenheit im Verhalten der entsprechenden Kali- und Natronsilicate kommt somit auch hier sehr deutlich zum Vorschein.

No. 15 giebt die Zusammensetzung des in kalter und verdünnter Salzsäure unlöslichen Antheils von No. 14 an.

	No. 14	No. 15
H ₂ O	7,27	23,39 ¹
SiO ₂	40,00	37,31
Al ₂ O ₃	34,22	31,80
K ₂ O	18,51	7,50
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

¹ No. 15 enthielt Papierfaser beigemengt, daher der hohe Glühverlust.

Anmerkung 1. Im Folgenden ist eine Reihe von Tastversuchen, die nicht zu Ende geführt wurden, mitgetheilt. — Es wurden 4,2 g Kalinephelin mit 500 ccm destillirten Wassers in einer Platinfflasche 5 Wochen auf dem Dampfbade behandelt. Das Dampfbad war täglich circa 12 Stunden im Betrieb.

No. 16. Die in Lösung gegangenen Stoffe.

	No. 16
SiO ₂	0,0105
Al ₂ O ₃	0,018
K ₂ O	0,0391

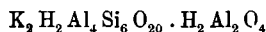
Der Versuch wurde nicht fortgesetzt. — Noch weniger als durch destillirtes Wasser war durch kohlenensäurehaltiges eine Abspaltung von Thonerde aus dem Kalinephelin erzielt worden. — Als 3,3 g des letzteren mit 22 ccm Wasser und 3,6 g Kohlensäure 117 Stunden bei 193—198° erhitzt wurden, gingen nur 0,0325 g Kali in Lösung. Sollte auch Thonerde abgespalten werden, so würde dieselbe, wie aus später mitzutheilenden Versuchen hervorgeht, in Form von Diaspor zur Abscheidung gelangen. Von Diasporkrystallen war aber nichts zu sehen. Das Product war nur zum Theil in Salzsäure löslich und ist wahrscheinlich ein Kaliglimmer gewesen. Zur Analyse reichte seine Menge nicht aus, da kaum ein Zehntel von angewandtem Kalinephelin umgesetzt worden ist. — Derselbe Versuch wurde noch bei Abwesenheit von Wasser, sonst aber unter genau denselben Bedingungen wiederholt. Die Kohlensäure äusserte gar keine Wirkung. — Ergebnisslos war auch ein Versuch, wo 10%ige Kaliumbicarbonatlösung zur Anwendung gelangte. — Es wurden schliesslich 3,5 g Kalinephelin mit 880 ccm 2%iger Kaliumcarbonatlösung 142 Stunden bei 209—219° erhitzt. Der Process verlief so langsam, dass eine Fortsetzung desselben aufgegeben wurde.

No. 17. Die in Lösung gegangenen Stoffe.

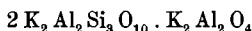
	No. 17
SiO ₂	0,0521
Al ₂ O ₃	0,0742

Der Kalinephelin spaltet auch Thonerde ab, doch geht dabei verhältnissmässig viel Kieselsäure in Lösung. Jedenfalls möchte ich dem Kalinephelin, analog dem Natronnephelinhydrat, auf Grund der stattgefundenen Thonerdeabspaltung folgende Constitutionsformel beilegen: $2K_2Al_2Si_3O_{10} \cdot K_2Al_2O_4$.

Die Übereinstimmung der empirischen Formel des Kalinephelins mit derjenigen des Kaliglimmers, $(K, H)_2 Al_2 Si_2 O_8$, ferner die im Vorhergehenden constatirte Thatsache, dass der in Salzsäure klar lösliche Kalinephelin in eine dem Kaliglimmer ähnlich zusammengesetzte und, ebenso wie letzterer¹, in Salzsäure schwer lösliche Verbindung übergeführt werden kann, legt die Vermuthung nahe, dass diese beiden Minerale im Wesen gleich constituirt sind, also beide ein Drittel Thonerde und Alkali (nebst basischem Wasser beim Glimmer) anders gebunden enthalten, als die übrigen zwei Drittel. Die Formel des Kaliglimmers würde sein:



ähnlich der des Kalinephelins (vergl. Anmerkung 1):



Diese Annahme giebt uns auch einen Schlüssel in die Hand, den wechselnden Kieselsäuregehalt der Kaliglimmer zu erklären.

HINTZE führt in seinem Handbuche der Mineralogie 120 Analysen verschiedener Kaliglimmer an (p. 634 ff.). Von diesen 120 Analysen müssen 19 ausgeschieden werden². In den übrigbleibenden 101 Kaliglimmeranalysen entfallen auf eine Molekel Thonerde, das Eisenoxyd mitgerechnet, folgende Molekel Kieselsäure, und zwar:

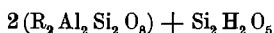
	in	6 Fällen	1,9 Molekel	
"	25	"	2,0	"
"	21	"	2,1	"
"	19	"	2,2	"
"	5	"	2,3	"
"	4	"	2,4	"
"	3	"	2,5	"
"	6	"	2,6	"
"	1	"	2,7	"
"	4	"	2,8	"
"	5	"	2,9	"
"	1	"	3,0	"
"	1	"	3,1	"

101 Fälle.

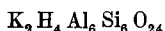
¹ Z. B. in seiner als Sericit bekannten Modification.

² Und zwar aus folgenden Gründen: in den Sericitanalysen No. 1 bis No. 5 ist eine Beimengung von Quarz nicht ausgeschlossen; in No. 27

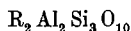
In den meisten Fällen (71 an der Zahl) ist das Verhältniss von $R_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$, oder nahezu $1 : 2$. In den übrigen Analysen durchläuft die Kieselsäuremenge alle Zwischenstufen, bis die äusserste Aciditätsgrenze mit $1 R_2O_3$ auf $3 SiO_2$ erreicht ist. Wie hängen nun diese sauren mit den basischen Glimmern zusammen? TSCHERMAK lässt die ersteren aus den letzteren durch Hinzutritt der Gruppe $Si_2H_2O_5$ entstehen, und nennt den sauren Glimmer



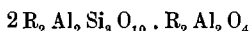
Phengit, während dem basischen



der Name Damourit beigelegt wird. Diese Annahme erscheint mir jedoch wenig wahrscheinlich. Es liegt näher für das saure Endglied des Kaliglimmers folgende Formel aufzustellen:



und das basische Endglied als eine Verbindung von dem sauren Endgliede mit dem Aluminat anzusehen:

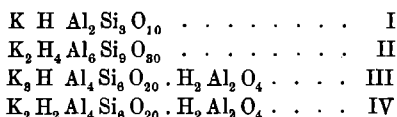


unter R Wasserstoff und Kalium verstanden. Dann haben wir in den verschiedenen Glimmerarten einen gemeinsamen Complex $R_2Al_2Si_3O_{10}$. Die intermediären Glieder endlich lassen sich von dem basischen Endgliede durch eine theilweise Abspaltung der Gruppe $R_2Al_2O_4$ ableiten, vorausgesetzt, dass dieselben keine Gemenge sind. Es kommt nämlich bei den Glimmern gar nicht selten vor, dass mehrere Arten derselben, wie z. B. der Biotit und der Muscovit, regelmässig und innig mit einander verwachsen, so dass eine mechanische Trennung unmöglich erscheint. Eine ähnliche Verwachsung des sauren

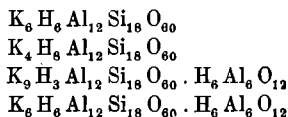
und No. 28 ist das Analysenmaterial thatsächlich quarzhaltig gewesen; No. 32 führt 5,76% BaO und 3% MgO, gehört somit nicht zu dieser Gruppe; in No. 78 ist der Kaligehalt gar nicht angegeben; No. 79, 80 und 94 scheinen keine grosse Genauigkeit zu beanspruchen, besonders, was die Kieselsäure- und die Thonerdebestimmung betrifft: in No. 80 ist z. B. die Summe der Bestandtheile = 97,39% gefunden, und man weiss nicht, welchem Bestandtheile das an sich nicht unbedeutliche Deficit zuzuschreiben ist; in No. 84 und No. 85 ist der Magnesia- und Eisenoxydulgehalt für einen Kaliglimmer zu beträchtlich; ebenso wenig gehören hierher die thonerde- und natronreichen Glimmer No. 102—105. — Die nöthigen Litteraturangaben findet man bei HINTZE l. c.

mit dem basischen Endgliede der Kaliglimmerreihe, und zwar in wechselnden Verhältnissen, wäre ebenfalls nicht ausgeschlossen.

Das Verhältniss von Kalium zum Wasserstoff im Kaliglimmer ist nicht constant. Das häufigste Verhältniss, und zwar sowohl bei basischen wie auch bei sauren Vertretern dieser Reihe, ist $K : H = 1 : 1$ resp. $1 : 2$. Die Formeln der Endglieder lauten demnach:



Dass das Kalium in der Formel IV nicht in die Aluminatgruppe gehört, geht schon aus der genetischen Beziehung des Kaliglimmers zum Nephelin hervor, in welchem das zunächst abspaltbare Kali dasjenige ist, welches in Form von Aluminat an Thonerde gebunden ist. Soll schliesslich wirklich zwischen den vier angeführten Glimmerarten ein genetischer Zusammenhang bestehen, indem die sauren Endglieder aus den basischen durch Abspaltung der Gruppe $R_2 Al_2 O_4$ abzuleiten sind, so muss auch das Moleculargewicht von I versechsfacht, von II verzweifacht und von III und IV verdreifacht werden. Wir gelangen auf diese Weise zu folgenden Constitutionsformeln der Kaliglimmer:

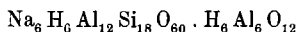


Ausser diesen giebt es noch kaliärmere und dementsprechend wasserreichere Glimmerarten, und diese sind es wahrscheinlich, die den Übergang zum Kaolin vermitteln.

Was endlich den an sich sehr unbedeutenden Magnesia- und Eisenoxydulgehalt der Kaliglimmer betrifft, so lässt sich darüber im Augenblick nichts Bestimmtes aussagen. Sind diese Stoffe als $2RO \cdot SiO_2$, also als Olivin in der Glimmermolekel vorhanden, wie dieses TSCHERMAK z. B. für Meroxen annimmt, dann muss die Acidität¹ des nach Abzug von $2RO \cdot SiO_2$ zurückbleibenden Restes sich ändern, und zwar entsprechend der geringen Menge dieser Stoffe, ein wenig sinken.

¹ Auf Thonerde bezogen.

Übereinstimmend mit der Formel IV wird die Constitution des als Paragonit bezeichneten Natronglimmers folgendermaassen ausgedrückt:



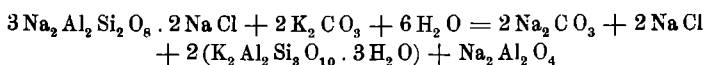
Über die Constitution der übrigen Glimmerarten können nur Vermuthungen ausgesprochen werden. Experimentelle Anhaltspunkte sind zur Zeit absolut nicht vorhanden.

Die Sodalithgruppe.

Es wurde schon in der Einleitung hervorgehoben, dass man den Sodalith auffassen kann als Natronnephelinhydrat, in welchem das Krystallwasser durch Chlornatrium ersetzt worden ist. Eine wesentliche Stütze dieser Ansicht würde nun gewonnen, wenn es gelingen sollte, aus dem Sodalith Spaltungsproducte zu erhalten, welche mit denjenigen aus Natronnephelinhydrat eine Übereinstimmung zeigten. Zu dem Ende wurden mehrere künstliche, sowie natürliche Sodalithe einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Es erwies sich, dass in der That die Analogie eine vollkommene ist: wie das Natronnephelinhydrat spalten auch die Sodalithe ein Drittel Natrium und Thonerde in Form von Aluminat ab und gehen bei der Behandlung mit kohlensaurer Kalilösung, unter gleichzeitigem Verlust der hinzuaddirten Salze, in Kalinatrolith über.

No. 18. Der blaue Chloridsodalith aus dem Eläolithsyenit von Ditró, vermittelt Kaliumquecksilberjodidlösung isolirt.

4 g desselben mit ^{300 c.c.} 2 0/0 iger Kaliumcarbonatlösung zuerst 77 Stunden bei 192—195°, dann mit erneuerter Lösung weitere 78 Stunden bei 211—214° behandelt, spalteten sich in Kalinatrolith, Natriumaluminat und Kochsalz nach folgender Gleichung:



No. 19. Der gebildete Kalinatrolith, neben winzigen Nadelchen, hauptsächlich aus Globuliten bestehend.

No. 20 und No. 21. Die in Lösung gegangenen Stoffe, in Grammen ausgedrückt.

	No. 18	No. 19	No. 20	No. 21	No. 20 + No. 21	Ber.
H ₂ O	1,45	12,50	—	—	—	—
Si O ₂	36,90	43,52	0,0106 ¹	0,03	0,0406	—
Al ₂ O ₃	31,60	22,73	0,3873	0,066	0,4533 ²	0,421
Ca O	0,05	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	21,25	—	—	—	—
Na ₂ O	18,92	—	—	—	—	—
Na Cl	11,15	—	—	—	—	—
	<u>100,07</u>	<u>100,00</u>				

Im Folgenden sind noch Versuche mit künstlichen Sodalithen mitgetheilt.

Zunächst wurden 4 g des schon früher³ auf nassem Wege erhaltenen Chloridsodaliths $3 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{NaCl}$ mit 500 ccm 2 %iger Kaliumcarbonatlösung 122 Stunden bei 200—210° erhitzt, und, da die Reaction nicht zu Ende war, weitere 126 Stunden mit erneuerter Lösung bei 184—187° die Behandlung fortgesetzt.

No. 23. Die Zusammensetzung des gebildeten Kalinatroliths. Derselbe war zum Theil in 0,03 mm grossen Kugeln und 0,014 mm langen und 0,0001 mm breiten Nadeln, zum Theil in 0,0004 mm grossen Globuliten und schwach doppelbrechenden Körnchen ausgebildet.

¹ Wie früher, rührt die Kieselsäure davon her, dass Kalinatrolith im alkalischen Wasser etwas löslich ist.

² Zieht man hiervon die vom mitgelösten Kalinatrolith herrührende Thonerde = 0,023 g ab, so bleiben 0,4303 g Thonerde nach, was mit dem nach obiger Gleichung berechneten Werthe = 0,421 g gut übereinstimmt.

Anmerkung 2. Als 3 g Sodalith von Vesuv, dessen Analyse weiter unten mitgetheilt wird, mit 1 Liter 1 %iger Kaliumcarbonatlösung 7 Tage auf dem Dampfbade behandelt wurden, verlief der Process bedeutend langsamer, doch immer in demselben Sinne, wie bei 200°.

No. 22. Die bei demselben in Lösung gegangenen Stoffe, mit Ausnahme von Natron, welches nicht bestimmt wurde.

	No. 22
Si O ₂	0,0786
Al ₂ O ₃	0,0844
Na Cl	0,092

Es scheint verhältnissmässig viel von gebildetem Natrolith in Lösung gegangen zu sein. Der Versuch wird fortgesetzt.

³ THUGUTT, Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 70. No. 3.

	No. 23	No. 24
H ₂ O	12,76	13,50
SiO ₂	42,55	41,81
Al ₂ O ₃	23,45	23,44
K ₂ O	21,06	21,25
	<u>99,82</u>	<u>100,00</u>

No. 24 ist ein Kalinatrolith, erhalten durch ebensolche Behandlung von 4 g Sulfatsodalith (l. c. p. 83. No. 17).
 $3 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8 \cdot \text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$.

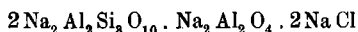
Einwirkungsdauer und Temperatur:

100 Stunden bei 176—181° und
 101 „ „ 196—204

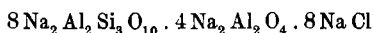
Unter dem Mikroskop waren 0,0003 mm grosse Globulite und 0,0057 mm lange und 0,0003 mm breite Longulite zu sehen.

Bei beiden Versuchen gingen bedeutende Mengen Thonerde als Aluminat in Lösung, die jedoch nicht quantitativ bestimmt wurden.

Nach Allem würde die Sodalithformel folgenden Ausdruck erhalten:



Dieses Moleculargewicht ist auf Grund meiner früher geäußerten Überlegungen¹ noch zu verdreifachen. Wir hätten demnach:



als Minimum des Moleculargewichtes des Sodaliths.

Setzen wir in letzterem Ausdrucke $4 \text{Na}_2 \text{SO}_4$ an Stelle von 8NaCl , so bekommen wir die Constitutionsformel des Sulfatsodaliths, des sogenannten Noseans; bei $4 \text{Na}_2 \text{S}_2$ — die des Bisulfidsodaliths, gewöhnlich Ultramarin bezeichnet u. s. w.

Während alkalische Kaliumcarbonatlösungen eine Spaltung des Sodaliths in Kalinatrolith, Kochsalz und Natriumaluminat bewirken, verläuft der Vorgang bei der Einwirkung von neutral reagirenden Kalisalzen ähnlich, doch etwas abweichend von der auf p. 563 beschriebenen Einwirkung des reinen Wassers auf Kalinephelin. Es spaltet sich der Sodalith in Kochsalz, in ein in Salzsäure schwerlösliches glimmerartiges Product, in Kalinatrolith, Alkalialuminat und freies Alkali.

Es wurden 500 ccm 2 %iger Chlorkaliumlösung auf 3 g

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 128.

Sodalith von Ditró genommen. Die Lösung musste drei Mal erneuert werden, bis die Hauptmasse Natrium durch Kalium im Sodalithe ersetzt werden konnte. Ein Theil des letzteren blieb immer noch unzersetzt zurück.

No. 25—28. Die bei jedesmaliger Behandlung mit Chlorkalium in Lösung gegangenen Stoffe.

No. 29. Das aus unregelmässigen Körnern und Globuliten bestehende Product nebst 6,04 % unzersetzt gebliebenem Sodalith (aus dem Chlorgehalte berechnet).

	Si O ₂	Al ₂ O ₃	No. 25
nach 96 Stunden bei 186—195° . . .	0,0016	0,0670	No. 25
„ 96 „ „ 196—201 . . .	0,0015	0,0465	„ 26
„ 93 „ „ 190—194 . . .	Spur	0,01	„ 27
„ 100 „ „ 204—205 . . .	Spur	0,011	„ 28
<u>385 Stunden</u>	<u>0,0031</u>	<u>0,1345</u>	

	No. 29	No. 29 a
H ₂ O	11,60	12,40
Si O ₂	41,17	41,59
Al ₂ O ₃	29,58	29,56
K ₂ O	15,22	16,27
Na ₂ O	1,66	0,18
Cl	<u>0,37</u>	—
	99,60	100,00
Cl ₂ = 0	<u>0,08</u>	
	99,52	

No. 29 a = No. 29 nach Abzug von Sodalith. Ein Gemenge, bestehend aus Kalinatrolith K₂ Al₂ Si₃ O₁₀ · 3 H₂ O und einem dem Kaliglimmer nahestehenden Silicate (vergl. Versuch No. 11—15).

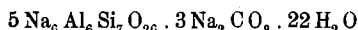
Als 2,2 g desselben Sodaliths von Ditró mit 2 %iger Natriumcarbonatlösung erhitzt wurden, trat wohl nach 102stündiger Einwirkungsdauer beinahe alles Chlornatrium aus, die Abspaltung von Natriumaluminat war aber gering und nahm bei fortgesetzter Behandlung nur wenig zu¹.

¹ Es gingen in Lösung nach der Einwirkung von

	Si O ₂	Al ₂ O ₃	No. 30
200 ccm während 102 Stunden bei 215—219°	0,0015	0,064	No. 30
500 „ „ 96 „ „ 183—191	0,034	0,046	„ 31
200 „ „ 98 „ „ 174—179	<u>0,0075</u>	<u>0,0035</u>	„ 32
<u>296 Stunden</u>	<u>0,0430</u>	<u>0,1135</u>	

Ferner trat zum Theil an Stelle von Chlornatrium das Natriumcarbonat ein. Es bildete sich ein Carbonatsodalith, dessen Zusammensetzung die Analyse No. 33 angiebt¹.

No. 33 a entspricht der Formel:



	No. 33	No. 33 a
H ₂ O	7,28 ²	7,51
SiO ₂	40,03	39,82
Al ₂ O ₃	28,97	29,01
Na ₂ O	21,20	21,16
CO ₂	2,52	2,50
	100,00	100,00

Letzterer Versuch ist vielleicht angethan, uns einen Aufschluss über die Constitution der sauren Carbonatsodalithe (Cancrinite) zu geben. Die basischen künstlichen von LEMBERG³, sowie von mir⁴ erhaltenen Producte schliessen sich vollkommen an die Chloridsodalithreihe an (l. c. p. 128). Die natürlichen Cancrinite, von dem ihnen so eigenthümlichen Kalkgehalt abgesehen, sind fast ausnahmsweise saurer. Das Verhältniss von Thonerde zur Kieselsäure kommt in ihnen so

Anmerkung 3. Eine Abspaltung von Aluminat findet auch bei natürlichem Cancrinit statt: 3,2 g Cancrinit von Brevig mit destillirtem Wasser 204 Stunden bei 220—231° behandelt, liessen folgende Stoffe in Lösung gehen:

	No. 34	No. 35
SiO ₂	0,0061	0,0072
Al ₂ O ₃	0,03	0,029
CaO	0,0011	—
Na ₂ O	0,0941	0,0967

Das ausgezeichnete und schon analysirte Cancrinitmaterial verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG. Vergl. auch dessen Analyse in Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1887.) 598.

¹ Das von ausgeschiedenem Eisenoxyd rosaroth gefärbte Product wies unter dem Mikroskop viele doppelbrechende Körner, neben spärlichen, 0,01 mm grossen, sechsseitigen, an den Ecken abgerundeten Blättchen und kleinen, stark doppelbrechenden, gerade auslöschenden, vielleicht hexagonalen Säulchen auf.

² Aus der Differenz.

³ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1876.) 580; (1883.) 583 ff., 593, 607; (1885.) 962; (1887.) 563, 572, 583, 599; (1888.) 651, 655.

⁴ Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 101, 103—107.

ziemlich demjenigen in Nephelin nahe¹. Noch mehr Kieselsäure ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 3$) enthalten die aus dem Skapolith, Prehnit und Skolecit erhaltenen Carbonatsodalithe LEMBERG's². Das sind auch, zur Zeit wenigstens, die sauersten Vertreter dieser Reihe.

Es fragt sich nun, wie hängen die sauren Carbonatsodalithe mit den basischen zusammen? Nach obigen Versuchen scheint folgende Deutung das Richtige zu treffen. Das alle Sodalithe verknüpfende Glied ist der Natrolith. Derselbe, mit Natriumcarbonat chemisch verbunden, liefert den sauersten Carbonatsodalith — $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Tritt auch Natriumaluminat hinzu, so bekommen wir die basischen Glieder dieser Reihe. Die unterste Grenze ist erreicht, wenn das Verhältniss von Thonerde zur Kieselsäure gleich $1 : 2$ ist — $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Die sauersten Carbonatsodalithe erhielt LEMBERG in concentrirter Natriumcarbonatlösung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselben in verdünnter Lösung nicht mehr bestehen würden, so wie sie auch in der Natur, wo meist nur sehr verdünnte Lösungen vorkommen, bis jetzt nicht beobachtet wurden. Ganz anders die Glieder mit mittlerem Kieselsäuregehalt. Diese bestehen auch in verdünnter Lösung. Ihr Carbonatgehalt³ scheint ebenso wie bei den basischen Gliedern der Reihe mit dem Wassergehalte in einem engen und namentlich reciproken Verhältnisse zu stehen: mit steigendem Carbonatgehalte nimmt der Wassergehalt ab und umgekehrt⁴. Bei den carbonatreichsten Sodalithen entfällt eine Molekel Carbonat auf je sechs Molekel Kieselsäure im Silicat, und dieses sowohl bei basischen, wie auch bei sauren Vertretern dieser Reihe.

Wirkt destillirtes Wasser auf Sodalith ein, so verläuft der Process ähnlich, wie bei der Einwirkung von destillirtem Wasser auf Natriumnephelinhydrat (p. 559). Es zerfällt der Sodalith in Natrolith, Natriumaluminat, Kochsalz, als Haupt-

¹ Vergl. auch die künstlichen Producte LEMBERG's, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 584. No. 5 a, 607. No. 34 a; (1885.) 963. No. 4 a, 965. No. 5 d (Chloridsodalith).

² Dasselbst (1887.) 572, 580, 581.

³ Vergl. die Cancrinitanalysen bei HINTZE, Handb. d. Min. (1892.) 881.

⁴ THUGUTT, Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 79 u. 127.

producte, und untergeordnet bildet sich ein nakritartiges Silicat unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd¹.

Als 3,4 g Sodalith von Ditró während 117 Stunden mit 500 ccm destillirten Wassers bei 193—198° erhitzt wurden, gingen in Lösung No. 36. Nach weiterer 115stündiger Behandlung mit destillirtem Wasser bei 203—206° gingen in Lösung No. 37.

	No. 36	No. 37
Si O ₂	0,01	0,03
Al ₂ O ₃	0,204	0,047
Na ₂ O	0,222	0,057
Na Cl	0,29	0,06

Die insgesamt ausgetretene Menge Natron beträgt $\frac{4}{5}$ des im Sodalith enthaltenen². An Thonerde sind $\frac{2}{3}$ ausgetreten³.

Die Zusammensetzung des Hauptproductes, eines Gemenges von Natrolith und zum Theil in Salzsäure löslichen Nakrits, giebt No. 38 an.

	No. 38	No. 38 a	No. 38 b
H ₂ O	9,78	8,42	1,36
Si O ₂	46,26	42,10	4,16
Al ₂ O ₃	27,00	23,85	3,15
Na ₂ O	14,50	14,50	—
R ⁴	2,92	—	2,92
	<u>100,46</u>	<u>88,87</u>	<u>11,59</u>

¹ Vergl. die aufgestellte Reaktionsgleichung bei Natriumnephelinhydrat (p. 559).

² Berechnet 0,285 g Na₂ O, gefunden 0,279 g.

³ Berechnet 0,239 g Al₂ O₃, gefunden 0,251 g.

⁴ Der in Salzsäure ungelöst gebliebene Nakritrest.

Anmerkung 4. Vergrössert man die Menge des einwirkenden Wassers, so erfolgt die Spaltung des Sodaliths in seine Bestandtheile noch viel rascher. — Es wurden 3 g Sodalith von Ditró mit 880 ccm destillirten Wassers 120 Stunden bei 222—228° erhitzt, wobei die unter No. 39 angeführten Stoffe in Lösung gingen.

	No. 39	No. 40
H ₂ O	—	13,87
Si O ₂	0,0349	38,40
Al ₂ O ₃	0,2324	39,71
Na ₂ O	0,2848	8,02
Na Cl	0,31	—
		<u>100,00</u>

Ungelöst zurückgeblieben sind, neben etwas unzersetztem Sodalith, Natrolith, Nakrit und etwas hydratische Thonerde. Letztere rührt davon

Aus dem 14,50 % betragenden Natrongehalte des Gemenges No. 38 berechnet sich die Menge des Natroliths zu 88,87 % (No. 38a). Letztere Zahl von No. 38 abgezogen, giebt den durch Salzsäure zersetzbaren Antheil von Nakrit 8,67 % (No. 38b).

Wie wir sehen, verhält sich der Sodalith auch dem destillirten Wasser gegenüber ganz ebenso, wie der Natron-nephelinhydrat. Das Natriumchlorid ausgenommen, treten in beiden Fällen nicht allein dieselben Spaltungsproducte auf, sondern auch die Nebenreactionen scheinen denselben Verlauf zu nehmen. Was die letzteren betrifft, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei Anwendung sehr verdünnter Natron-lauge dieselben sich ganz vermeiden liessen. Einen gewissen Anhaltspunkt giebt uns dafür der Versuch No. 19 nämlich, wo der Sodalith mit 2 %iger Kaliumcarbonatlösung behandelt wurde. Das Kaliumcarbonat unterliegt bekanntlich der Hydrolyse; in der Lösung entsteht freies Alkali¹. In Gegenwart eines Überschusses des letzteren konnte das abgespaltene Alkalialuminat in Lösung bestehen. Es gelangte thatsächlich nicht eine Spur Thonerde zur Abscheidung. Ferner verhinderte die Massenwirkung des überschüssigen Kali, dass mehr Alkali als Thonerde aus dem $R_2 Al_2 Si_2 O_8$ abgespalten werde. Dagegen waren bei der Einwirkung von destillirtem Wasser alle diese Nebenvorgänge nicht zu vermeiden, und es traten bei Kalisilicaten glimmerartige Stoffe, bei Natronsilicaten Nakrit als Nebenproducte auf. Ähnlich wie destillirtes Wasser wirken auch verdünnte Lösungen solcher Alkalisalze, die der Hydrolyse nicht unterliegen. Ich verweise hier auf den Versuch No. 29, wo auf den Sodalith von Ditró 2 %ige Chlorkaliumlösung zur Einwirkung gelangte. Das Product war ein Glimmer.

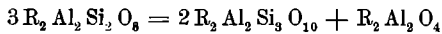
Natronsalze compliciren die Reaction insofern, als sie sich her, dass das gelöste Natriumaluminat, beim Auswaschen des Gemenges auf dem Filter, zum Theil in hydratische Thonerde und freies Alkali zerfällt.

No. 40 giebt die Zusammensetzung des Gemenges an.

¹ In einer $\frac{1}{10}$ normalen, also nahezu 1 %igen Natriumcarbonatlösung sind nach SHIELDS (Phil. Mag. 35. 363; auch Berl. Ber. (1893.) 26. 357) 3,17 % Natriumcarbonat hydrolysirt. Für das Kaliumcarbonat sind ähnliche Zahlen zu erwarten, ja in unserem Fall sogar höhere, da die Hydrolyse sich mit der Temperatur verstärkt.

mit dem abgespaltenen Silicate wiederum zu sodalithartigen Stoffen vereinigen. Bei der Einwirkung einer verdünnten Natriumcarbonatlösung auf den gewöhnlichen Chloridsodalith erhielten wir einen sauren Carbonatsodalith als Product (No. 33).

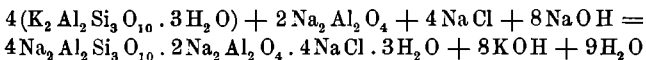
Aus Allem ersehen wir, dass die Reaction



einzig und allein durch destillirtes Wasser bedingt wird. Die Gegenwart von Alkalisalzen kann dieselbe begünstigen oder auch compliciren, je nach der Natur der negativen und positiven Ionen derselben. Nimmt die Concentration der einwirkenden Salze über ein gewisses Maass zu, dann kommt diese Reaction überhaupt gar nicht zu Stande¹.

Nachdem wir die Spaltungsproducte des Sodaliths näher kennen gelernt haben, ist es unsere weitere Aufgabe, aus den Spaltungsproducten die ursprüngliche Verbindung wieder aufzubauen.

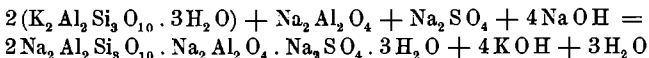
Es wurden 1,7 g Kalinatrolith No. 2 mit 8,74 g Aluminiumchlorid, 15,50 g Natriumhydroxyd² und 150 ccm Wasser 77 Stunden bei 192—195° erhitzt. Es bildete sich ein Sodalith³ No. 41 nach folgender Gleichung:



In der einwirkenden Lösung konnten nur 0,0004 g Kieselsäure nachgewiesen werden.

No. 41 a. Die nach der Formel $8Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 4NaCl \cdot 3H_2O$ berechnete Zusammensetzung eines Sodaliths.

Es wurden ferner 2 g des Kalinatroliths No. 24 mit einer Lösung von 30 g Natriumalaun, 15,50 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser bei 184—190° während 79 Stunden behandelt. Es bildete sich der Sulfatsodalith⁴ No. 42 nach folgender Gleichung:



¹ Vergl. unten Theil II.

² Das Natriumhydroxyd ist im Überschuss genommen, um alle Thonerde des Aluminates in Lösung zu erhalten.

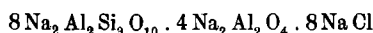
³ Bestehend aus lauter Globuliten und 0,006 mm grossen Körnchen.

⁴ Von ausgeschiedenem Eisenoxyd hellrosaroth gefärbt.

	No. 41	No. 41 a	No. 42	No. 43
H ₂ O	2,39	2,11	6,09	2,27
SiO ₂	36,21	37,50	34,52	37,13
Al ₂ O ₃	31,63	31,87	29,35	32,16
Na ₂ O	25,09	24,18	18,12	24,09
Cl	5,43	5,55	—	5,61
Na ₂ SO ₄	—	—	11,89	—
	100,75	101,21	99,97	101,26
Cl ₂ = 0	1,22	1,21		1,26
	99,53	100,00		100,00

Endlich wurde der natürliche Natrolith vom Hohentwiel¹ einer ebensolchen Behandlung wie No. 41 unterworfen. Die Einwirkung dauerte 77 Stunden bei einer Temperatur von 193—194°. Es bildete sich ebenfalls ein Sodalith No. 43².

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass der Natrolith durch Aufnahme von Natriumaluminat und von Natriumchlorid in Sodalith übergeführt wurde. Die von mir auf Grund der erzielten Spaltungen abgeleitete Constitutionsformel des letzteren:



findet auch in obigen Synthesen eine Bestätigung.

Metamerien innerhalb der Sodalithreihe.

Die Constitutionsformel $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 8 \text{NaCl}$ gilt sowohl für den natürlichen Sodalith von Ditró, wie auch für das früher aus Kaolin erhaltene künstliche Product. Beide Sodalithe sind dennoch nicht identisch. Der Sodalith von Ditró giebt bei der Behandlung mit Chlorcalciumlösung alles Chlor als Chlornatrium ab und geht in das Calciumnephelinhydrat über, während der künstliche hydrogene Sodalith, unter sonst gleichen Umständen Calciumchlorid-sodalith $9 \text{CaAl}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8 \cdot 2 \text{CaCl}_2 \cdot 20 \text{H}_2 \text{O}$ liefert³. Da der Verschluss des Digestors mir damals versagte, so blieb der

¹ Das schon analysirte Material verdanke ich der grossen Freundlichkeit des Herrn Professor LEMBERG. Vergl. auch seine Analyse, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1876.) 550. No. 4.

² Neben überwiegenden Globuliten haben sich einzelne Rhombendodekaeder gebildet. — Das Gewicht des erhaltenen Sodaliths betrug etwas über 2,5 g, während 2 g Natrolith zum Versuch genommen wurden. — In der einwirkenden Lösung konnten im Ganzen 0,0036 g Kieselsäure nachgewiesen werden.

³ Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 119 ff.

Wassergehalt des Calciumnephelins $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ unbekannt. In Folgendem ist der Versuch noch einmal wiederholt und zugleich Sodalithe anderer Fundorte einer vergleichenden Untersuchung unterzogen.

Bei allen Versuchen ohne Ausnahme wurde 15 %ige Chlorcalciumlösung¹ verwendet, und zwar 190 ccm derselben auf je 3 g Sodalith. Die einwirkende Lösung wurde von circa 100 zu 100 Stunden erneuert, bis alles Natrium aus dem Sodalith ausgetreten und durch Calcium ersetzt war.

No. 44. Doppelbrechende Körner und Globulite, erhalten aus dem Sodalith von Ditró² nach 387stündlicher Einwirkung bei 186—211°.

No. 44 a entspricht der Formel $8\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

No. 45. Sodalith aus dem Eläolithsyenit von Miask³. Blau, nicht mehr ganz frisch, bildet dünne Lagen längs Spalten und Rissen im Eläolith⁴.

No. 46. Globulite und Margarite, erhalten aus No. 45 nach 387stündlicher Einwirkung bei 182—205°.

	No. 44	No. 44 a	No. 45	No. 46
H ₂ O	8,29	8,17	3,01	10,94 ⁵
SiO ₂	39,47	39,64	37,75	39,17
Al ₂ O ₃	33,72	33,69	31,04	32,98
Ca O	18,25	18,50	0,27	17,10
K ₂ O	—	—	0,54	—
Na ₂ O	—	—	22,92	0,66
Cl	—	—	6,16	—
	<u>99,73</u>	<u>100,00</u>	<u>101,69</u>	<u>100,85</u>
Cl ₂ = O			1,39	
			<u>100,30</u>	

No. 47. Sodalith von Turkestan, intensiv blau gefärbt, stammt von dem als Glaukolith vom Baikalsee im Riksmuseum zu Stockholm bezeichneten Handstücke (No. 5192)⁶. Mit

¹ Es ist darauf zu achten, dass die Calciumchloridlösung neutral reagire.

² Vergl. dessen Analyse p. 18.

³ No. 45 und No. 47 verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Bergingenieurs Lösch, Conservator an der Bergakademie in St. Petersburg, und der gütigen Vermittelung des Herrn Professor LEMBERG.

⁴ Hydrostatisch isolirt.

⁵ Davon gingen im Exsiccator nach Verlauf von 4 Tagen 2,25 % weg.

⁶ Vergl. BRÖGGER und BÄCKSTRÖM, Zeitschr. f. Kryst. (1891.) 18. 222.

Kaliumquecksilberjodidlösung von allen beigemengten Mineralen vollkommen befreit.

No. 47 a entspricht der Formel $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl}$.

No. 48. Das nach 379 stündiger Behandlung bei $186-206^\circ$ erhaltene Product, nach Abzug von $42,33\%$ unzerstört gebliebenen Sodalith.

No. 48 a entspricht der Formel $4\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

	No. 47	No. 47 a	No. 48	No. 48 a
H_2O	0,10	—	12,36	12,72
SiO_2	37,24	37,15	37,63	37,68
Al_2O_3	31,75	31,58	32,29	32,02
CaO	— ¹	—	17,72	17,58
Na_2O	25,28	25,59	—	—
Cl	7,23	7,33	—	—
	101,60	101,65	100,00	100,00
$\text{Cl}_2 = 0$	1,63	1,65		
	99,97	100,00		

No. 49. Sodalith von Arendal, blau, concentrisch-schalig, chalcedonähnlich, sehr an die von BRÖGGER² gegebene Beschreibung eines vermuthlich hydrogenen Sodaliths von Klein-Arö erinnernd. Nicht mehr ganz frisch; ein Theil Chlor-natrium ist durch Wasser ersetzt.

No. 49 a entspricht der Formel $4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

No. 50. Globulite, erhalten aus No. 49 nach 383 stündiger Einwirkung von Chlorcalciumlösung bei $196-211^\circ$.

No. 51. Schneeweisser Sodalith vom Vesuv, von beigemengtem Sanidin und Augit mit Kaliumquecksilberjodid getrennt. Mit Säuren begossen, oder auch für sich im Achatmörser gerieben, entwickelt er Schwefelwasserstoff. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Sulfhydratsodalith (Ultramarinweiss)³.

¹ Die Kalkbestimmung verunglückte; die Spur von Schwefel wurde nicht besonders bestimmt.

² Zeitschr. f. Kryst. (1890.) 16. 180.

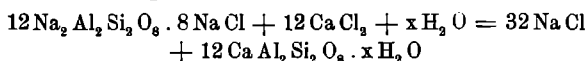
³ Vergl. LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 585, 595; THUGUTT, Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 94. Vor Kurzem hat WEIN-SCHENK (TSCHERMAK's Mineral.-petrogr. Mitth. (1893.) 13. 170) in Noseanen und Häüynen der Phonolithe des Hegaus ebenfalls farbloses Ultramarin nach dem Verfahren von LEMBERG mikrochemisch nachgewiesen.

No. 52. Nach 481stündiger Behandlung von No. 51 mit Chlorcalciumlösung bei 182—211° erhaltene Globulite und winzige doppelbrechende Nadeln.

	No. 49	No. 49 a	No. 50	No. 51	No. 52
H ₂ O	2,76	2,79	8,15 ¹	1,46	10,05 ²
Si O ₂	37,82	37,24	40,32	36,19	38,43
Al ₂ O ₃	31,15	31,65	33,10	31,36	32,62
Ca O	0,33	—	17,05	0,13	17,36
K ₂ O	0,13	—	—	1,56	—
Na ₂ O	23,03	24,05	1,42	23,74	0,68
Cl	5,64	5,51	Spur	6,92	—
	100,86	101,24	100,04	101,36	99,14
Cl ₂ = 0	1,27	1,24		1,56	
	99,59	100,00		99,80	

Der Wassergehalt aller dieser Producte ist nicht constant, am grössten ist derselbe bei der Analyse No. 48; bei den übrigen schwankt er jedoch innerhalb ziemlich enger Grenzen. Ein Theil des Wassers (namentlich der im Exsiccator abgegebene) wird wahrscheinlich hygroskopisches Wasser sein, was ja bei der Feinheit des Pulvers nicht sehr auffallen kann. Ausserdem bestehen noch Unterschiede in der Umsetzungsgeschwindigkeit. Der künstliche pyrogene Sodalith setzt sich am raschesten um und hat auch den geringsten Wassergehalt. Am langsamsten setzt sich der turkestanische Sodalith um und zeigt nach der Umsetzung den höchsten Wassergehalt.

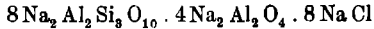
Im Allgemeinen verhalten sich die eben untersuchten Sodalithe, sowohl unter einander als auch mit dem früher von mir beschriebenen künstlichen pyrogenen Sodalith (l. c. p. 121) verglichen, sehr ähnlich; sie tauschen alle in nahezu gleichen Zeiträumen ihr Natrium gegen Calcium aus und geben, bei gleichzeitiger Wasseraufnahme, ihr Chlornatrium ab, nach folgender Gleichung:



Auf Grund des geschilderten Verhaltens hätten wir drei metamere Sodalithe von der Zusammensetzung

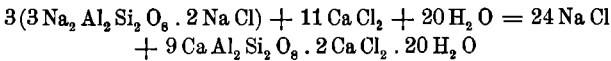
¹ Davon werden im Exsiccator 1,60% H₂O nach 48 Stunden abgegeben.

² Im Exsiccator werden nach Verlauf von 4 Monaten 4% H₂O abgegeben.

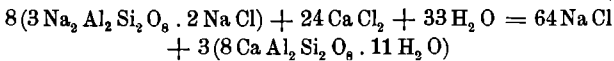


zu unterscheiden:

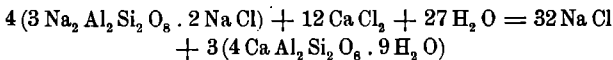
1. den künstlichen hydrogenen Sodalith, der mit Chlorcalcium einen Chlorcalciumsodalith liefert:



2. den Sodalith der Eläolithsyenite (Arendal, Ditró, Miask¹), sowie denjenigen vom Vesuv, mit wasserärmerem Calciumnephelin als Umsetzungsproduct:



3. den Sodalith von Turkestan mit wasserreicherem Calciumnephelin als Umsetzungsproduct²:



Der künstliche pyrogene Sodalith, als chlornatriumärmer ($8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 6 \text{NaCl}$), muss von der Betrachtung ausgeschlossen werden.

Über die Ursachen dieser Metamerien lässt sich zur Zeit nichts angeben.

Die scheinbar so nahestehenden Chlorid- und Sulfatsodalithe geben bei der Behandlung mit wässriger Chlorcalciumlösung verschiedene Umsetzungsproducte. So geht nach LEMBERG³ der Häüyn von Niedermendig in Calciumchloridsodalith über, während der Sodalith von Ditró unter sonst denselben Umständen das Calciumnephelinhydrat liefert⁴.

Aber auch Häüyne von verschiedenen Fundorten verhalten sich verschieden, wie folgender Versuch darthut.

No. 53. Häüyn von Rieden⁵.

¹ Der etwas niedrige Chlornatriumgehalt der Sodalithe von Miask und von Arendal ist durch beginnende Zersetzung bedingt. Im Übrigen sind dieselben wohl dem Sodalith von Ditró an die Seite zu stellen.

² Zugleich geringerer Umsetzungsgeschwindigkeit.

³ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1888.) 625.

⁴ Bei künstlichen Sulfatsodalithen scheint die Reaction noch anders zu verlaufen. Vergl. THUGUTT, l. c. 122.

⁵ Durch Kaliumquecksilberjodidlösung isolirt. — Dass der Chlorgehalt des Häüyns nicht einer Beimengung von Sodalith zuzuschreiben ist, kann man mit Hilfe des von LEMBERG (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1890.) 738) angegebenen Verfahrens mikrochemisch nachweisen. Die Reaction

No. 54. Der mit 15 %iger Chlorcalciumlösung während 405 Stunden bei 198—208° behandelte Häüyn No. 53. Das beigemengte Calciumsulfat wurde durch wiederholtes Auskochen des Productes mit destillirtem Wasser entfernt.

	No. 53	No. 54
H ₂ O	1,26	8,00 ²
Si O ₂	33,40	38,42
Al ₂ O ₃	27,15	31,89
Ca O	6,05	16,80
Mg O	0,04	—
K ₂ O	1,42	—
Na ₂ O	17,67	0,68
SO ₃	10,61	—
Cl	1,21	—
R ¹	1,65	4,61
	100,46	100,40
Cl ₂ = 0	0,27	
	100,19	

Wie wir sehen, verhalten sich die sonst ganz ähnlich zusammengesetzten Häüyne von Niedermendig und von Rieden verschieden. Während jener nach LEMBERG Calciumchlorid-sodalith $8 \text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8 \cdot 2 \text{Ca Cl}_2 \cdot 13 \text{H}_2 \text{O}$ liefert, geht dieser in Calciumnephelinhydrat $8 \text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8 \cdot 11 \text{H}_2 \text{O}$ über. Der Unterschied der Concentration der einwirkenden Chlorcalciumlösung (25 % im ersten und 15 % im zweiten Fall) kann kaum die Verschiedenheit der Producte bedingt haben. Am Sodalith von Ditró ausgeführte Parallelversuche zeigten, dass die Producte identisch sind, einerlei, ob 15- oder 25 %ige Chlorcalciumlösung wirkt.

Nephelin und Eläolith.

Die Zusammensetzung des Nephelins resp. des Eläoliths kann durch folgende empirische Formel ausgedrückt werden: $\text{R}_{10} \text{Al}_{10} \text{Si}_{11} \text{O}_{42}$ ³. Unter R ist, neben unbedeutenden Mengen

mit Silbernitrat tritt nicht stellenweise auf, sondern breitet sich gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche des Krystalldurchschnittes aus.

¹ Rückstand in Salzsäure unlöslich.

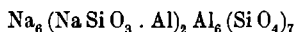
² Nach einer Woche wurden im Exsiccator 3 % Wasser abgegeben.

³ In letzterer Zeit ist von LAGORIO (C. R. Soc. Nat. Varsovie. Sect. phys. chim. (1890.) No. 8. p. 7) die einfachere Formel $\text{R}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ angenommen worden. Das vorhandene Analysenmaterial spricht gegen solche Vereinfachung.

Calcium, hauptsächlich Natrium und Kalium, ungefähr im Verhältniss 1 : 4, zu verstehen. Die farblosen oder weissen, gut krystallisirten, namentlich in den jüngeren Gesteinen auftretenden Varietäten werden als Nephelin bezeichnet, die eigenthümlich fettglänzenden grünen, rothen, trüben und meist derben Varietäten der alten Syenitgesteine dagegen nennt man Eläolith.

Aus der Thatsache, dass der Nephelin als Spaltungsproduct des natronhaltigen Leucits beobachtet wird, folgerte RAMMELSBURG¹, der Nephelin sei eine Verbindung des Natronhalbsilicates $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ mit dem normalen Kalisilicate $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, welches im Nephelin hexagonal, als Leucit dagegen regulär auftritt. Diese Annahme suchte DÖLTER² durch eine Reihe von Synthesen zu bestätigen. In der That wurden durch Zusammenschmelzen von $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ in wechselnden Verhältnissen hexagonale Krystalle erhalten, eine dem Nephelin entsprechende Mischung erstarrte aber nicht homogen.

CLARKE³ deutet den Nephelin wesentlich anders. Auf die nahen Beziehungen desselben zu Cancrinit gestützt, nimmt er auch im Nephelin die einwerthige Gruppe NaSiO_3 an, welche, analog dem Cancrinitradical NaCO_3 , eine Valenz des Aluminiums sättigen soll. Im Übrigen fasst CLARKE den Nephelin als Orthosilicat $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ auf und drückt seine Formel, ohne Rücksicht auf den circa 5 % betragenden Kaligehalt, folgendermaassen aus:



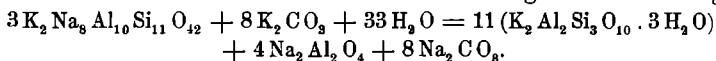
Eine Analogie zwischen Eläolith und Cancrinit ist allerdings nicht zu verkennen. Beide Minerale krystallisiren in demselben Krystallsystem, das Verhältniss von Thonerde zur Kieselsäure ist in beiden nahezu gleich, der Cancrinit unterscheidet sich vom Eläolith nur durch ein Plus an Calciumcarbonat und Wasser und ist als ein Derivat des letzteren aufzufassen. Diese Analogie liess nun vermuthen, dass der von mir im Cancrinit angenommene Natrolithkern sich auch im Eläolith wieder finden wird. Thatsächlich geht der Nephelin

¹ Mineralchemie (1875.) 448; Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Berlin. (1892.) 543.

² Zeitschr. f. Kryst. (1884.) 9. 321.

³ Amer. Journ. (1886.) 31. 271.

(Eiläolith) bei der Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung in Kalinatrolith unter Aluminataustritt über nach folgender Gleichung:



Die folgenden Versuche liefern die Bestätigung.

No. 55. Farbloser Nephelin vom Vesuv, mit Kaliumquecksilberjodidlösung vom Augit und Wollastonit getrennt; von letzterem jedoch unvollständig, daher der etwas zu niedrige Kieselsäure- und zu hohe Kalkgehalt.

No. 56. Erhalten durch Erhitzen von 3 g Nephelin No. 55 mit 500 ccm 2 %iger Kaliumcarbonatlösung. Unter dem Mikroskop waren, neben spärlichen, 0,0249 mm langen und 0,002 mm breiten, schwach doppelbrechenden, an beiden Enden zugespitzten Nadeln (Aragonit?), nur amorphe, von ausgeschiedenem Eisenoxyd rosa bis hellfleischroth gefärbte Körnchen und Globulite zu sehen. Um das beigemengte kohlen saure Calcium zu entfernen, war das Product 24 Stunden, anfangs mit verdünnter, dann mit concentrirter Salmiaklösung auf dem Dampfbade behandelt¹. Im Ganzen wurde die Lösung 5 Mal erneuert. Das bei dieser Operation in das Silicat eingetretene Ammonium wurde durch eine nachträgliche Behandlung mit concentrirter Kaliumchloridlösung entfernt².

No. 57—59. Die bei der Behandlung von No. 55 mit Kaliumcarbonat in Lösung gegangenen Stoffe.

	No. 55	No. 56 ⁴
H ₂ O	1,30	13,60
Si O ₂	42,28	43,47
Al ₂ O ₃	33,15	23,49
Ca O	2,54	—
K ₂ O	6,19	19,53
Na ₂ O	14,68	—
R ³	1,01	0,90
	<u>100,15</u>	<u>100,99</u>

¹ Dieses Trennungsverfahren ist zuerst von LEMBERG eingeschlagen worden. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 571.

² Nach 24 Stunden war mit dem NESSLER'schen Reagens im Silicate nicht die Spur Ammoniak nachzuweisen.

³ Rückstand in Salzsäure unlöslich.

⁴ Das Molecularverhältniss von Kieselsäure, Thonerde und Kali ist in No. 56 = 3,1 : 1 : 0,9. Ein kleiner Theil Alkali wird also immer abgespalten. Zum Theil mag aber der geringe Überschuss an Sesquioxyd von mechanisch beigemengtem Eisenoxyd herrühren.

			Si O ₂	Al ₂ O ₃
No. 57	nach 100 Stunden	bei 198—204°	0,03	0,0735
" 58	" 94	" " 202—208	0,021	0,151
" 59	" 96	" " 200—206	0,0319	0,095
290 Stunden			0,0829	0,3195 ¹

4 g des schon früher von mir analysirten Eläoliths von Miask (l. c. p. 113) einer analogen Behandlung unterworfen. Dem hauptsächlich amorph ausgebildeten und von ausgeschiedenem Eisenoxyd roth gefärbten Producte No. 60 waren winzige Nadelchen beigemischt. Ihre Länge betrug kaum 0,0076 mm bei einer Breite von 0,0009 mm. Von Doppelbrechung war auch bei Anwendung des empfindlichen Gypsblättchens gar nichts zu bemerken.

No. 61—63. Die in Lösung gegangenen Stoffe.

			No. 60	
		H ₂ O	11,90	
		Si O ₂	42,04	
		Al ₂ O ₃	23,98	
		K ₂ O	22,08	
			100,00	
			Si O ₂	Al ₂ O ₃
No. 61	nach 77 Stunden	bei 193—194°	0,0216	0,123
" 62	" 102	" " 215—219	0,0116	0,1805
" 63	" 96	" " 189—193	0,014	0,071
275 Stunden			0,0472	0,3745 ²

No. 64. Hellfleischrother Nephelin aus dem Jolith von Jiwaara in Finnland³, mit Kaliumquecksilberjodidlösung isolirt.

No. 65. 3,15 g von 64 wie oben behandelt⁴.

¹ Hiervon entfallen 0,047 g Al₂O₃ auf den mitgelösten Kalinatrolith. Die eigentlich abgespaltene Thonerdemenge beträgt also 0,3195—0,047 = 0,2725 g, während die oben aufgestellte Gleichung 0,2652 verlangt.

² Zieht man hiervon 0,0265 g Al₂O₃ des mitgelösten Kalinatroliths ab, so ist die eigentlich abgespaltene Thonerdemenge = 0,348 g, während nach obiger Gleichung 0,357 sich berechnen. Das geringe Deficit rührt vom Eisenoxyd her, welches in fester Form abgeschieden wird.

³ Vergl. W. RAMSAY und H. BERGHELL, Aftryck ur Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. (1891.) 13. 300.

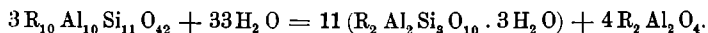
⁴ Das Product war im feuchten Zustande tief ziegelroth, nach dem Trocknen hellroth gefärbt und bestand hauptsächlich aus Globuliten, neben welchen auch Longulite zu sehen waren. Der beigemischte kohlen-saure Kalk wurde mit Salmiaklösung entfernt.

No. 66—69. Die in Lösung gegangene Kieselsäure und Thonerde.

	No. 64	No. 65		
H ₂ O	1,40	13,08		
Si O ₂	44,31	43,27		
Al ₂ O ₃	} 32,85	23,91		
Fe ₂ O ₃				
Ca O	0,21	—		
K ₂ O	5,65	19,71		
Na ₂ O	16,49	—		
	<u>100,91</u>	<u>99,97</u>		
			Si O ₂	Al ₂ O ₃
No. 66 nach 98 Stunden bei 182—187°			0,029	0,0595
" 67 " 95 " " 204—208			0,026	0,129
" 68 " 94 " " 196—205			0,021	0,079
" 69 " 96 " " 201—211			<u>0,0365</u>	<u>0,0245</u>
383 Stunden			0,1125	0,292 ¹

Die auffallend niedrige Thonerdemenge in No. 66 findet darin ihre Erklärung, dass neben Alkalialuminat auch Eisenoxyd zur Abspaltung gelangt; während aber ersteres gelöst bleibt, scheidet sich letzteres sofort aus, wodurch auch die fleischrothe Farbe des Products bedingt wird².

Die obigen Versuche thun dar, dass zwischen Nephelin und Eläolith kein wesentlicher Unterschied anzunehmen ist. Beide spalten einen Theil Alkalialuminat ab und gehen in Natrolith über³ nach folgender Gleichung:

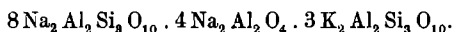


¹ Zieht man hiervon die Thonerde des mitgelösten Kalinatroliths ab, so bleiben 0,292—0,0637 = 0,2283 g Thonerde nach. Das Deficit gegen den berechneten Werth: 0,2759 g ist auf Rechnung des Eisenoxyds zu schreiben.

² Dass kein farbiger Kalinatrolith, sondern ein Gemenge von Natrolith und Eisenoxyd vorliege, wurde in folgender Weise dargethan: man glüht das Gemenge kurze Zeit über dem Bunsenbrenner (wobei der Kalinatrolith zwar sein Wasser verliert, nichts aber an Löslichkeit in Salzsäure einbüsst, während das Eisenoxyd in Säuren schwer löslich wird) und behandelt 5 Minuten mit verdünnter Salzsäure auf dem Dampfbade. Es hinterblieb ein Rückstand, in welchem 5,24% Kieselsäure, 1,77% Eisenoxyd und 0,28% Thonerde nachgewiesen werden konnten. In die salzsaure Lösung sind 0,36% Eisenoxyd übergegangen.

³ Nur bei dem Nephelin vom Vesuv schien die Reaction anfangs etwas langsamer zu verlaufen, wie denn auch die Eisenoxydausscheidung erst

Dies sind auch die näheren Bestandtheile des Nephelins. Letzterer enthält Kalium und Natrium ($K_2 Na_8 Al_{10} Si_{11} O_{42}$) und es bleibt nun ungewiss, ob das Kalium in dem Natrolith oder in dem Aluminat vorhanden ist. Die erstere Annahme erscheint mir wahrscheinlicher und die Constitutionsformel des Nephelins würde also sein:



Als Beleg kann vielleicht folgender nicht zu Ende geführter Versuch dienen, in welchem Eläolith mit destillirtem Wasser bei 220° behandelt wurde. Hierbei spaltete sich der Eläolith in Natrolith, in Lösung gehendes Natronaluminat und in ein kaliglimmerartiges Product, welches in Säuren schwer löslich ist. Den Kaliglimmer haben wir aber aufgefasst als eine Verbindung von Kalinatrolith und Thonerdehydrat ($R_{12} Al_{12} Si_{18} O_{60} \cdot H_6 Al_6 O_{12}$)¹, also lassen sich als nähere Bestandtheile des Nephelins Kalinatrolith, Natriumaluminat und Natronnatrolith annehmen.

Zur Verwendung gelangte der Eläolith von Miask, und zwar 3,2 g desselben auf 500 ccm destillirten Wassers.

In Lösung gingen nach 103stündigem Erhitzen bei $222-231^\circ$ No. 70, nach wiederholter 102stündiger Behandlung bei $181-210^\circ$ No. 71.

Von den gebildeten Producten liess sich ein Theil durch Schlämmen von dem anderen trennen. Der abgeschlammte Antheil enthielt neben Natrolith vorherrschend das glimmerartige Silicat. Zur Lösung des Natroliths wurde das Gemenge mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, und

No. 72 giebt die Zusammensetzung des zurückbleibenden glimmerartigen Silicates.

Der Schlämmrückstand bestand aus unverändertem Eläolith, Natrolith und etwas von dem glimmerartigen Silicate.

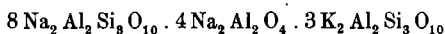
No. 73 giebt die Zusammensetzung des Schlämmrückstandes.

bei zweimaliger Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung wahrgenommen werden konnte.

¹ Unter R ist Kalium und Wasserstoff zu verstehen.

	No. 70	No. 71	No. 72	No. 73
H ₂ O	—	—	10,68 ⁸	6,46
SiO ₂	0,0901 ¹	0,051	43,00	46,46
Al ₂ O ₃	0,1480	0,035	36,36	31,28
K ₂ O	0,0359 ²	0,0073	9,35	3,99
Na ₂ O	0,1691	0,0675	2,60	12,68
			<u>101,99</u>	<u>100,87</u>

Die gefundenen Spaltungsproducte machen somit folgende Constitutionsformel des Nephelins



nicht unwahrscheinlich.

Das Moleculargewicht des Nephelins ist gegen das bisher angenommene $\text{K}_2 \text{Na}_3 \text{Al}_{10} \text{Si}_{11} \text{O}_{42}$ im Mindesten zu verdreifachen.

In der nachstehenden Tabelle ist eine Reihe Nephelinanalysen von verschiedenen Fundorten mitgetheilt, damit man sich überzeugen kann, wie weit sie mit der eben abgeleiteten Formel übereinstimmen.

I. Berechnete procentische Zusammensetzung des Nephelins nach der Formel $3 \text{K}_2 \text{Na}_3 \text{Al}_{10} \text{Si}_{11} \text{O}_{42}$.

II—X. Procentische Zusammensetzung einiger natürlichen Nepheline und Eläolithe, zusammengestellt nach HINTZE (l. c. p. 868).

II. Kangerdluarsuk, LORENZEN 1882.

III. Salem, KIMBALL 1860.

IV. Miask, THUGUTT 1892 (l. c. p. 114).

V. Frederiksvärn, SCHEERER und FRANCIS 1839.

VI. Magnet Cove, SMITH und BRUSH 1853.

VII. Vesuv, RAMMELSRERG 1877.

VIII. Vesuv, RAUFF 1878.

IX. Katzenbuckel, SCHEERER 1840.

X. Jiwaara, THUGUTT 1894 (vergl. oben).

¹ Der Kieselsäuregehalt rührt von den im alkalischen Wasser nicht ganz unlöslichen Silicaten her.

² Der der gemachten Annahme scheinbar widersprechende Kaligehalt kann zurückgeführt werden einmal auf die Löslichkeit der Kalisilicate, als solche, andererseits darauf, dass das abgespaltene Natriumhydroxyd ein Theil des Kalis aus dem Kaliglimmer (No. 72) in Folge der Massenwirkung verdrängt.

³ Das Silicat enthielt etwas Papierfaser beigemengt, daher der hohe Glühverlust.

	H ₂ O	Si O ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	Summe
I. . . .	—	43,65	33,73	—	—	6,22	16,40	100,00
II. . . .	—	43,39	33,20	0,70	—	5,62	16,52	99,43
III. . . .	1,47	44,31	32,80	0,40	—	5,50	16,43	100,91
IV. . . .	1,31	43,82	33,47	0,27	—	5,55	16,13	100,55
V. . . .	0,61	45,23	33,22	0,33	—	5,66	15,71	100,76
VI. . . .	0,95	44,46	33,06	0,66	—	5,91	15,61	100,65
VII. . . .	—	44,63	34,39	0,67	—	4,93	15,31	99,93
VIII. . . .	0,14	43,91	33,56	1,58	0,23	4,93	15,58	99,93
IX. . . .	1,39	43,70	33,38	0,84	—	5,60	15,83	100,74
X. . . .	1,40	44,31	32,85	0,21	—	5,65	16,49	100,91

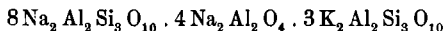
Im Allgemeinen ist die Übereinstimmung der theoretisch abgeleiteten Werthe mit den in der Natur beobachteten sehr gut¹.

Vergleichen wir die eben von uns abgeleitete Constitutionsformel des Nephelins:

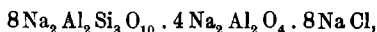
¹ Die grösste Abweichung ist im Kaligehalte zu bemerken. Doch muss man berücksichtigen, dass in den meisten Fällen das Analysenmaterial nicht mehr ganz frisch gewesen ist und dass die Hauptumwandlungsproducte des Nephelins kalifrei und oft auch kalkhaltig sind. Ich erinnere hier an die Umwandlung in Natrolith, Skolecit und Cancrinit. Berechnet man die dem Kalkgehalte entsprechende Menge Kali und vereinigt dieselbe mit der durch die Analyse ermittelten, so bekommt man Werthe, welche den in I. berechneten viel näher stehen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
6,22	6,79	6,17	6,01	6,21	7,02	6,05	7,58	7,01	6,00

In den Nephelinen VI, VIII und IX ist vielleicht ausser Kalium noch ein Theil Natrium durch Calcium ersetzt, woraus sich auch der etwas zu niedrige Natriumgehalt derselben erklären würde. — In Betreff der Analyse VII bemerkt RAMMELSBURG (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1877.) 29. 78) selbst, dass geringe Verluste bei der Alkalibestimmung in derselben nicht ausgeschlossen sind. — Der höhere Kalkgehalt mancher Nepheline mag auch primär sein, und zwar dann, wenn die Nepheline mit sehr kalkreichen Mineralen (Wollastonit, Kalkgranat, Augit) vergesellschaftet sind, wie man es z. B. am Monte Somma beobachtet. Es machte schon LEMBERG (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 562) darauf aufmerksam, dass gewisse Beziehungen der Mineralassociationen zur chemischen Zusammensetzung der associirten Minerale unverkennbar sind. Es sind z. B. natronreiche Orthoklase immer mit natronreichen Mineralen vergesellschaftet u. dergl.



mit derjenigen des Sodaliths:



so sehen wir, dass die Analogie eine vollkommene ist. Man könnte sagen, der Nephelin ist ein Sodalith, in welchem das Chlornatrium durch Kalinatrolith ersetzt ist. Auch ist das Verhältniss von $(8\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4)$, oder kürzer — von 12 Molekeln $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zu 3 Molekeln des hinzu addirten Salzes (hier des Kalinatroliths) ein bei den Sodalithen oft genug sich wiederholendes (l. c. p. 128).

RAMMELSBURG nimmt nicht den Kalinatrolith $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, sondern den Leucit $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ als näheren Bestandtheil im Nephelin an und drückt die Zusammensetzung des letzteren durch folgende Formel aus:



Doch stimmt diese Annahme nicht mit der Erfahrung überein.

In der folgenden Tabelle ist die oben mitgetheilte und die RAMMELSBURG'sche Formel einer Prüfung unterworfen auf Grund des in HINTZE's Mineralogie mitgetheilten Analysenmaterials¹.

Der eine Bestandtheil des Nephelins ist das Silicat $12\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ², in welchem auf ein Na_2O zwei SiO_2 kommen. Berechnet man nun zu dem Natron (Kalk, Magnesia)gehalte der einzelnen Analysen die Kieselsäure in obigem Verhältniss, so erhält man die Rubrik 4 der Tabelle. Zieht man jetzt die so berechnete Kieselsäuremenge von der Gesamtkieselsäure (Rubrik 5) ab, so muss der Rest der Kieselsäure ausreichen, um mit dem in dem Nephelin enthaltenen Kali einen

¹ Die Zahl der bekannten Analysen des Nephelins beträgt circa 40, wovon jedoch mehr als ein Drittel, als unbrauchbar, von der Betrachtung ausgeschlossen werden muss. So ist im Nephelin No. I, No. XX und No. XIII (HINTZE, Min. p. 868) das Verhältniss von $\text{R}_2\text{O} : \text{R}_2\text{O}_3$ um 10% zu hoch ausgefallen. In No. III, V und VIII ist dieses Verhältniss wiederum um circa 9% zu niedrig. Die Analyse No. IV ist am unreinen apatithaltigen Material ausgeführt worden. In No. VI ist der Kaligehalt gar nicht bestimmt; in No. XXI und No. XXXII dagegen auffallend niedrig gefunden worden. Die von 100 zu sehr abweichende Summe der Bestandtheile in den Analysen No. XXII und No. XXVIII erweckt unwillkürlich ein Misstrauen zu denselben.

² = $8\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
No. nach HINTZE	Fundort	(R ₂ O + RO) : R ₂ O ₃	Si O ₂ als Na ₂ (Ca, Mg) Al ₂ Si ₂ O ₈	Gesammt Si O ₂ minus Si O ₂ in 4	Si O ₂ als K ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀	Differenz von 5 und 6	Si O ₂ als K ₂ Al ₂ Si ₄ O ₁₂	Differenz von 5 und 8	Analytiker
II . . .	Katzenbuckel	1 : 1,02	32,44	11,26	10,72	+ 0,54	14,30	- 3,04	SCHAEERER
VII . . .	Monte Somma	1 : 0,99	35,11	8,93	8,66	+ 0,27	11,54	- 2,61	SCHAEERER u. FRANCIS
XIV . . .	" "	1 : 0,97	34,24	9,67	9,44	+ 0,23	12,59	- 2,92	RAUFF
XV . . .	" "	1 : 0,95	35,53	8,88	8,69	+ 0,19	11,58	- 2,70	"
XVI . . .	" "	1 : 0,94	34,84	8,95	9,23	- 0,28	12,31	- 3,36	"
XVII . . .	" "	1 : 0,95	35,32	8,84	9,11	- 0,27	12,15	- 3,31	"
XVIII . . .	" "	1 : 0,97	34,57	9,66	9,11	+ 0,55	12,15	- 2,49	"
XXIII . . .	Fredriksvärn	1 : 1,01	31,12	14,11	10,83	+ 3,28	14,45	- 0,34	SCHAEERER u. FRANCIS
XXIV . . .	"	1 : 1,02	31,77	13,76	9,12	+ 4,64	12,15	+ 1,61	" " "
XXV . . .	"	1 : 0,96	33,02	11,65	9,59	+ 2,06	12,80	- 1,15	SCHAEERER u. THIELE
XXVI . . .	"	1 : 1,03	31,66	13,44	9,67	+ 3,77	12,90	+ 0,54	LEMBERG
XXVII . . .	Brevik	1 : 1,02	31,01	13,44	9,09	+ 3,54	13,20	+ 0,24	SCHAEERER
XXIX . . .	Miask	1 : 0,98	30,19	12,23	12,31	- 0,08	16,41	- 4,18	BROMEIS
XXX . . .	"	1 : 1,04	30,75	13,32	10,09	+ 2,42	14,53	- 1,21	SCHAEERER u. FRANCIS
XXXI . . .	"	1 : 1,01	31,90	12,40	11,15	+ 1,25	14,86	- 2,46	" " "
Z. d. deutsch. g. Ges. (1876.) 549	"	1 : 1,01	31,82	11,60	10,40	+ 1,20	13,86	- 2,26	LEMBERG
Z. f. anorg. Ch. (1892.) 2. 113	"	1 : 1,01	31,80	12,02	10,63	+ 1,39	14,17	- 2,15	THUGUTT
XXXIII . . .	Kangerdluarsuk	1 : 0,95	33,47	9,92	10,76	- 0,84	14,35	- 4,43	LORENZEN
XXXIV . . .	"	1 : 1,05	30,10	11,77	12,80	- 1,03	17,05	- 5,28	"
XXXV . . .	Litchfield	1 : 1,07	32,17	11,57	8,71	+ 2,86	11,62	- 0,05	CLARKE
XXXVI . . .	Salem	1 : 0,97	32,66	11,65	10,53	+ 1,12	14,04	- 2,39	KIMBALL
XXXVII . . .	"	1 : 0,94	34,20	10,12	9,75	+ 0,37	13,00	- 2,88	BALCH
XXXVIII . . .	Magnet Cove	1 : 0,97	31,62	12,84	11,32	+ 1,52	15,09	- 2,25	SMITH u. BRUSH
Vergl. oben p. 36	Jiwaara	1 : 0,98	32,38	11,93	10,82	+ 1,11	14,43	- 2,50	THUGUTT

Kalinatrolith $K_2Al_2Si_3O_{10}$ zu bilden, wie es meine Formel verlangt.

Rubrik 6 giebt die Kieselsäuremenge, welche dem Kaligehalte der Analyse entspricht, wenn man auf ein K_2O drei SiO_2 rechnet.

Rubrik 7 giebt die Differenz zwischen den Werthen der Rubrik 5 und 6 an.

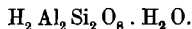
Man sieht, dass die Differenzen meistens nur gering sind¹.

Nimmt man dagegen mit RAMMELSBURG an, dass der zweite Bestandtheil des Nephelins nicht Kalinatrolith $K_2Al_2Si_3O_{10}$, sondern Leucit $K_2Al_2Si_4O_{12}$ ist, dass also auf ein K_2O vier SiO_2 kommt, so reicht der Kieselsäurerest in der Rubrik 5 meist nicht mehr aus, um mit dem vorhandenen Kali Leucit zu bilden.

Rubrik 8 giebt die Kieselsäuremenge an, welche dem Kaligehalte entspricht, wenn man auf ein K_2O vier SiO_2 rechnet, und Rubrik 9 ist die Differenz der Rubrik 8 und 5.

Die Ansicht von RAMMELSBURG, der Nephelin enthalte Leucit als näheren Bestandtheil, findet auch in dem vorhandenen Analysenmaterial keine Stütze. Das gesuchte Kalisilicat ist der Kalinatrolith $K_2Al_2Si_3O_{10}$.

Kaolin.



Die nahen Beziehungen zwischen dem Kaolin einerseits und dem Nephelin andererseits, die Möglichkeit, den ersteren aus dem letzteren², sowie umgekehrt diesen aus jenem zu erhal-

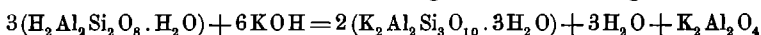
¹ Eine Ausnahme machen allerdings die Analysen der Eläolithe No. XXIII—XXVII, No. XXX und No. XXXV. Bedenkt man aber, dass die letzteren nicht mehr frisch waren, so wird uns diese Ausnahme nicht mehr auffallend erscheinen. Eines der häufigsten Umwandlungsproducte der Eläolithe ist der Natrolith. Seine Bildung wird von einer Verringerung des Aluminatgehaltes und von einer Wasseraufnahme begleitet. Der Kieselsäuregehalt der der Natrolithisirung anheimfallenden Eläolithe muss nothwendigerweise steigen. Auch die Wassermenge vergrößert sich dementsprechend. Beides trifft nun bei den in Frage stehenden Eläolithen zu. Die frischen, beinahe wasserfreien Nepheline von Monte Somma weisen ganz nach der Erwartung, einen normalen Kieselsäuregehalt auf.

² THUGUTT, Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 130; vergl. auch oben Versuch 5 b, 6 a.

ten¹, legten die Vermuthung nahe, dass auch der Kaolin ein Drittel Thonerde auf eine andere Weise gebunden enthalte, als die übrigen zwei Drittel. Versuche, welche diese Vermuthung bestätigen, wurden zwar schon früher mitgetheilt (l. c. p. 133—134), damals aber noch unrichtig gedeutet. Eine Wiederholung derselben erschien um so nothwendiger, als damals die bei der Behandlung von Kaolin mit verdünnten Ätzkalkalien in Lösung gegangenen Stoffe einer chemischen Analyse nicht unterworfen wurden.

Es wurden 2 g Kaolin von Karlsbad mit 190 ccm 2%iger Kalilauge 173 Stunden bei 192—202° im Digestor erhitzt. Die einwirkende Lösung wurde nur ein Mal, und zwar nach Verlauf von 96 Stunden erneuert.

Die Reaction verlief nach folgender Gleichung:



Es bildet sich Kalinatrolith und hydratische Thonerde geht als Aluminat in Lösung.

No. 74. Kalinatrolith² mit unzersetzt gebliebenem Kaolin.

No. 74a. Beigemengter Kaolin.

No. 74b. Der nach Abzug von Kaolin hinterbleibende Kalinatrolith (74—74a), auf 100 umgerechnet.

No. 75 und No. 76. Die bei jedesmaliger Behandlung mit Kalilauge in Lösung gegangenen Stoffe.

	No. 74	No. 74a	No. 74b	No. 75	No. 76
H ₂ O	13,04	1,57	12,93	—	—
SiO ₂	43,07	5,25	42,63	0,0328	0,056 ³
Al ₂ O ₃	24,98	4,46	23,13	0,2283	0,0236
K ₂ O	18,91	—	21,31	—	—
	100,00	11,28	100,00		

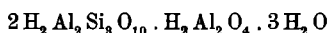
Daraus sehen wir, dass in der That ein Drittel Thonerde im Kaolin eine andere Rolle spielt, als die übrigen zwei

¹ Vergl. oben Versuch No. 1.

² Zum Theil zu Garben vereinigte, 0,019 mm lange und 0,0004 mm breite Krystallnadeln, zum Theil 0,011 mm grosse, schwach doppelbrechende Kugeln.

³ Die Kieselsäure in No. 75 und No. 76 rührt vom Kalinatrolith her, welcher in Ätzkalkalien etwas löslich ist. Wäre die Umsetzung von Kaolin vollständig gewesen, so müssten 0,25 g Thonerde in Lösung gehen. Gefunden sind 0,2519 g, wovon jedoch 0,0503 g auf den mitgelösten Kalinatrolith entfallen.

Drittel. Das Moleculargewicht desselben muss im Mindesten verdreifacht werden. Seine Constitution findet in der Formel



ihren Ausdruck.

Lässt man statt der Kalilauge verdünnte Natronlauge auf den Kaolin einwirken, so bildet sich nicht, wie man wohl erwarten könnte, der Natrolith, sondern eine basischere Verbindung, und dementsprechend wird weniger Thonerde als Aluminat abgespalten. Der wiederholt festgestellte Gegensatz von Kalium- und Natriumverbindungen kommt also auch hier deutlich zum Vorschein.

Es wurden nämlich 3 g Kaolin mit 190 ccm 1 %iger Natronlauge behandelt¹, wobei die Umsetzung nach folgender Gleichung erfolgte:



In Lösung gingen²:

No.	Zeit	bei	Si O ₂	Al ₂ O ₃
77	nach 115 Stunden	bei 203—206°	0,015	0,115
78	" 100 "	" 198—204 "	0,0365	0,1062
79	" 94 "	" 202—208 "	0,0578	0,0603
80	" 96 "	" 200—206 "	0,057	0,05
405 Stunden			0,1663	0,3315

No. 81. Das aus Krystallaggregaten und 0,04 mm langen Säulchen bestehende Product; in Salzsäure klar löslich und eisenfrei³.

¹ Die einwirkende Lösung wurde dreimal erneuert.

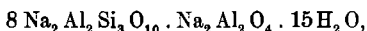
² Wirkt eine concentrirte Natriumhydroxydlösung auf Kaolin ein, so löst sich viel weniger Thonerde und Kieselsäure, als bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Auch ist das Verhältniss der gelösten Stoffe anders. In concentrirter Lösung spaltet sich keine Thonerde ab. — Als 50 g eines aus Natronnephelinhydrat und aus Kaolin bestehenden Gemenges (Versuch No. 1 oben) mit 162 g 13,6 %iger Natronlauge 96 Stunden bei 196—202° erhitzt wurden, so gingen in Lösung: 0,152 g Si O₂ und 0,1005 g Al₂ O₃, oder auf eine Molekel Thonerde — 2,5 Molekeln Kieselsäure. Der geringe Überschuss der letzteren rührt offenbar von beigemengtem Quarz resp. Orthoklas her.

³ Das Eisenoxyd wurde gleich beim Beginn der Reaction von Kaolin abgespalten und setzte sich auf den Wänden des Digestors, sowie an der Unterfläche der Platinetagen fest ab. Die Trennung desselben machte deshalb keine Schwierigkeiten.

No. 81 a entspricht der Formel $\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_3 \text{O}_{28} \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$.

	No. 81	No. 81 a
$\text{H}_2 \text{O}$	8,65	8,49
SiO_2	45,17	45,19
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	29,06	23,81
$\text{Na}_2 \text{O}$	17,62	17,51
	<u>100,50</u>	<u>100,00</u>

No. 81 unterscheidet sich vom Natrolith $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 16 \text{H}_2 \text{O}$ durch ein Plus von Natriumaluminat und ein Minus von Wasser:



vorläufig wäre dies auch die Constitutionsformel des Silicates No. 81.

Durch Versuche ist festgestellt, dass der Natrolith in concentrirter alkalischer Lösung leicht Aluminat aufnimmt (p. 576), in verdünnter dagegen nicht. Hier ist offenbar die Lösung von Thonerdenatron zu concentrirt gewesen zur Bildung von reinem Natrolith ($\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$), und zu verdünnt zur Bildung von Natronnephelinhydrat ($8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 15 \text{H}_2 \text{O}$). Es hat sich ein Silicat von mittlerem Kieselsäuregehalt gebildet. Würde eine sehr verdünnte Natronlösung einwirken, oder würde, wie es in der Natur geschieht, das abgespaltene Thonerdenatron gleich fortgeführt, so wäre die Bildung eines reinen Natriumnatroliths möglich gewesen¹.

Schliesslich wurden noch Versuche angestellt, um den Einfluss der Temperatur auf den Gang der Reaction festzustellen, wenn verdünnte Alkalilauge auf Kaolin einwirkt. Es ergab sich, dass bei 100° die Reactionen wesentlich anders verlaufen. Es gingen sehr bedeutende Mengen Kieselsäure und Thonerde in Lösung (beinahe in demselben Verhältniss, wie im Kaolin, nur etwas mehr Thonerde), während die zurückbleibenden Silicate von den bisher untersuchten in ihrer Zusammensetzung abwichen. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sind nur als Tastversuche für künftige Arbeiten anzusehen.

3 g Kaolin von Karlsbad mit 500 ccm 1%iger Kalilauge in einer Platinflasche auf dem Dampfbade behandelt.

¹ Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Es gingen in Lösung:

		Si O ₂	Al ₂ O ₃
No. 82	nach 20 Tagen	0,1566	0,1304
" 83	" 22 "	0,15	0,18
" 84	" 26 "	0,1545	0,1665
" 85	" 27 "	0,1285	0,1395
	95 Tagen	0,5896	0,6164

Das zurückbleibende Silicat hatte die Zusammensetzung No. 86¹.

	No. 86	No. 87
H ₂ O	12,56	13,75
Si O ₂ + R ²	54,65	57,10
Al ₂ O ₃	28,29	21,96
K ₂ O	4,25	—
Na ₂ O	—	6,26
	99,75	99,07

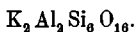
No. 87. Erhalten durch ebensolche Behandlung von 3 g Kaolin mit 500 ccm 1 %iger Natronlauge auf dem Dampfbade³.

Es gingen in Lösung:

	Si O ₂	Al ₂ O ₃
No. 88 nach 20 Tagen	0,139	0,13
" 89 " 26 "	0,211	0,2
" 90 " 26 "	0,1755	0,173
	72 Tagen	0,5255
		0,503

Beide Analysen (No. 86 und No. 87) weisen einen geringen Alkaligehalt im Verhältniss zur grossen Menge der in Salzsäure löslichen Thonerde und Kieselsäure auf. Es liess sich jedoch nicht entscheiden, ob hier ein Gemenge von in Salzsäure löslichem Nakrit mit Alkalialumosilicat vorliegt, oder aber eine alkaliarme Glimmerart.

Sanidin.



Die nahen Beziehungen von Kalifeldspath zu Kaliglimmer und Kaolin, die ziemlich häufig beobachteten Pseudomorphosen

¹ Unter dem Mikroskop waren stark doppelbrechende, 0,0076 mm lange und 0,0004 mm breite Nadeln und doppelbrechende Körner zu sehen. In Salzsäure war No. 86 nur zum Theil löslich.

² In Salzsäure unlöslicher Rückstand. Die Menge desselben betrug in No. 86 circa 20% und in No. 87 circa 30%. Nähere Bestimmung durch einen Unfall vereitelt.

³ Unter dem Mikroskop waren stark doppelbrechende Nadeln, 0,014 mm grosse, zum Theil polygonale Umrisse aufweisende Kugeln und unregelmässige Körner zu sehen.

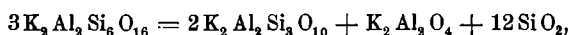
des letzteren nach dem ersteren liessen vermuthen, dass auch im Feldspath ein Theil der Thonerde eine besondere Rolle spiele.

Um dieses zu beweisen, wurden 2,8 g Sanidin von Wehr No. 91 zuerst mit 190 ccm 1,15 % iger Ätzkalilösung, dann aber noch vier Mal mit ebensolcher Menge 2 % iger Kalilösung behandelt.

No. 92—96. Die bei dieser Behandlung in Lösung gegangenen Stoffe.

				No. 91		
				H ₂ O	0,84	
				SiO ₂	64,79	
				Al ₂ O ₃	18,82	
				BaO	0,95	
				K ₂ O	11,62	
				Na ₂ O	2,98	
					100,00	
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ :SiO ₂
No. 92	nach 78 Stunden	bei 211—214°		0,093	0,011	1 : 14,3
„ 93	„ 77	„ „	193—194	0,1025	0,0125	1 : 13,9
„ 94	„ 102	„ „	215—219	0,124	0,014	1 : 15,0
„ 95	„ 96	„ „	189—193	0,101	0,0235	1 : 7,3
„ 96	„ 96	„ „	183—191	0,073	0,0345	1 : 3,6
449 Stunden				0,4935	0,0955	

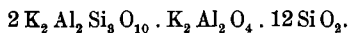
Leider verunglückte die Analyse des ungelöst zurückbleibenden Productes. Dem Wassergehalt nach (0,66 %) zu urtheilen, scheint es nur unveränderter Sanidin gewesen zu sein. Es hätten sich somit bei diesem Versuche gar keine unlöslichen Verbindungen gebildet, alle Neubildungen gingen in Lösung. Das Verhältniss der gelösten Kieselsäure zur Thonerde erlaubt, wenigstens annähernd, den Gang der Reaction zu beurtheilen. Der Process beginnt mit einer Abspaltung beträchtlicher Mengen Kieselsäure. Die Thonerde geht Anfangs nur spärlich in Lösung. Erst gegen Ende des Processes nimmt ihre sowohl absolute als auch relative Menge zu. Sollte der Sanidin durch Abspaltung von 4SiO₂ und $\frac{1}{3}$ Al₂O₃ in Kalinatrolith übergehen, etwa nach folgender Gleichung:



dann müsste das Verhältniss von Thonerde zur Kieselsäure in der Lösung gleich sein 1 : 12. Wenn die Kieselsäure in

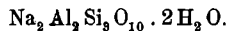
No. 92—94 etwas höher ausgefallen ist, so erklärt sich dieses daraus, dass das ~~das~~ Thonerdealuminat in verhältnissmässig concentrirter Lösung von dem Kalinatrolith zurückgehalten wird (Versuch No. 15). No. 96 würde beinahe einer Lösung von Kalinatrolith entsprechen, der nur wenig Kieselsäure beigemischt ist.

Trotzdem dass der Versuch unbefriedigend ausgefallen ist, insofern als die festen Producte nicht direct analysirt werden konnten, steht er mit der Annahme nicht im Widerspruch, dass der Kalifeldspath Kalinatrolith, Kalialuminat und Kieselsäure als nähere Bestandtheile enthalte, wie folgende Formel veranschaulicht:



Sollte sich dieselbe einmal an der Hand glücklicherer Experimente besser begründen lassen, dann würde die heutige Feldspaththeorie überhaupt in ganz anderem Lichte erscheinen. Als allen Kalknatronfeldspathen gemeinsame Glieder wären der Natron- und Kalknatrolith mit den entsprechenden Aluminaten anzusehen. Ein Unterschied bestände nur im Kieselsäuregehalte, der dem Natrongehalte derselben parallel läuft. Ähnliche Constitution wäre vielleicht auch bei den Skapolithen anzunehmen.

Natrolith.



Bei der Einwirkung verdünnter kohlenaurer Kalilösung auf Vertreter der Sodalith- und Nephelingsgruppe bildete sich das Silicat $K_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot 3 H_2 O$, welches wir als Kalinatrolith bezeichneten.

Wird dieses mit 100 ccm 5 %iger Natriumcarbonatlösung 51 Tage auf dem Dampfbade behandelt, so bildet sich das Silicat No. 97¹, dessen Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden kann: $Na_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot 4 H_2 O$ (No. 97a).

	No. 97	No. 97 a
H ₂ O	17,48	17,31
Si O ₂	43,16	43,27
Al ₂ O ₃	24,23	24,52
Na ₂ O	15,20	14,90
	<u>100,07</u>	<u>100,00</u>

¹ In der einwirkenden Lösung war nichts von Kieselsäure und von Thonerde zu bemerken.

Letzteres unterscheidet sich von dem in der Natur vorkommenden Natrolith durch ein Plus von zwei Molekeln Wasser. Trotzdem könnte dieses künstliche Silicat mit dem natürlichen ähnlich constituirt sein. Diese Frage soll nächstens eingehend studirt werden; hier soll nur ein vorläufiger Versuch mitgetheilt werden, welcher die Constitutionsähnlichkeit zu bejahen scheint. Der künstliche Natrolith giebt an alkalisches Wasser Thonerde und Kieselsäure im unveränderten Verhältnisse 1 : 3 ab. Dasselbe thut auch der natürliche Natrolith.

Die Versuche in concentrirter Lösung sind schon früher von LEMBERG¹ ausgeführt worden. Hier lasse ich noch einen in 1 % iger Ätzkalilösung ausgeführten folgen. Es wurden 500 ccm der letzteren auf 2,3 g Natrolith vom Hohentwiel (vergl. oben Versuch No. 43) genommen.

No. 98. Das erhaltene Product².

No. 99 und No. 100. Die in Lösung übergegangenen Stoffe.

	No. 98			
	H ₂ O	10,77		
	Si O ₂	41,06		
	Al ₂ O ₃	23,89		
	K ₂ O	22,62		
		98,34		
		Si O ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ : Si O ₂
No. 99	nach 98 Stunden bei 174—179°	0,214	0,1085	1 : 3,27
„ 100	„ 97 „ „ 205—211	0,2135	0,1235	1 : 2,92

Bei dieser Reaction muss auffallen, dass der Wassergehalt des Kalisubstitutionsproductes No. 98 höher ist³, als derjenige der ursprünglichen Natronverbindung. Nach bisherigen Erfahrungen war das Umgekehrte der Fall: die wasserreichere war immer die Natronverbindung.

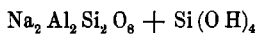
¹ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1876.) 550.

² Zum Theil gerade auslöschende, 0,052 mm lange und 0,012 mm breite Nadeln, zum Theil Globulite und pseudomorphosirte, das Licht schwach doppelbrechende Natrolithbruchstücke.

³ Nach der Analogie mit einem Versuche von LEMBERG (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1887.) 573. No. 20c) ist zu erwarten, dass bei fortgesetztem Erhitzen mit Wasser, resp. mit verdünnter Kalisalzlösung das Maximum von 12,56 % H₂O erreicht sein würde, welche Zahl genau der Formel K₂ Al₂ Si₈ O₁₀ . 3 H₂ O entspricht.

Nach den bisherigen Reactionen, welche die Unveränderlichkeit des Verhältnisses $R_2O : Al_2O_3 : 3SiO_2$ so deutlich zu Tage treten lassen, könnte man sämtliche Natrolithe als Salze einer beständigen Thonkieselsäure $H_2Al_2Si_3O_{10} \cdot xH_2O$ auffassen¹. Diese Säure tritt vielleicht in der Natur frei als Pyrophyllit ($H_2Al_2Si_3O_{10}$), oder Razoumoffskin ($H_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$) auf.

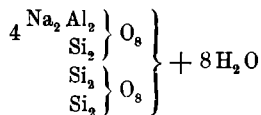
DÖLTER² beobachtete beim Schmelzen von Natrolith einen Zerfall in Nephelin und amorphe Kieselsäure und schloss daraus, dass dem Natrolith folgende Constitutionsformel zukomme:



Sie ist jedoch wenig wahrscheinlich, zumal die Anwendung all zu hoher Temperatur, wegen der dabei eintretenden leichten Molecularumlagerungen, bei Constitutionsfragen principiell ausgeschlossen werden muss. Schon die zahlreichen an frischen und an geschmolzenen und bei dunkler Rothgluth gefritteten Mineralen ausgeführten Parallelversuche LEMBERG's mahnen uns zur grössten Vorsicht. Es erwies sich, dass, sobald wir die Temperatur eines Minerals über eine gewisse Grenze heben, eine Änderung der Constitution des letzteren die unvermeidliche Folge ist.

Noch mehr verfrüht ist die Meinung DÖLTER's (l. c. p. 138), „alle Zeolithe bestehen aus einem Nephelin, Pyroxen oder feldspathähnlichen Silicate, zu welchem Meta- oder Orthokieselsäure tritt.“

Ähnlich wie DÖLTER schreibt V. GOLDSCHMIDT³ die Formel des Natroliths:



nach dem Typus Si_4O_8 mit Nebenmolecül.

LEMBERG⁴ wiederum äusserte die Ansicht, dass die Zusammensetzung der Zeolithe, sowie aller Substitutionsproducte

¹ Vergl. VERNADSKY, Bull. Soc. Nat. de Moscou. (1891.) 48 ff.

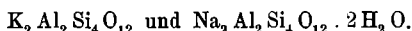
² Dies. Jahrb. 1890. I. -134-; Chem. Min. (1890.) 183.

³ Zeitschr. f. Kryst. (1889.) 17. 56.

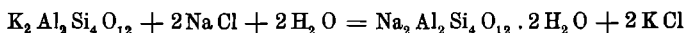
⁴ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1885.) 999.

derselben, sich durch Mischung zweier Endglieder erklären lasse. Abgesehen von den Einwänden, welche LEMBERG sich selbst macht, nämlich, dass die Endglieder weder in der Natur beobachtet, noch, bis auf wenige, künstlich dargestellt wurden, dass die Zeolithe nur ganz bestimmte Mischungen zeigen und bei manchen, wie bei dem Natrolith, nur ein Verhältniss von Thonerde zur Kieselsäure beobachtet worden ist, muss man noch hervorheben, dass speciell der Natrolith sich durch eine auffallende Widerstandsfähigkeit gegenüber sehr verdünnten und mässig concentrirten alkalischen Lösungen¹ auszeichnet, was auf einen complicirten Bau zu schliessen kaum erlaubt. Vor allen Dingen fällt aber ins Gewicht, dass die dem basischen Endglieder sehr nahe stehenden, wenn nicht identischen Silicate von der empirischen Zusammensetzung $R_2Al_2Si_2O_8$ selbst eine complicirte Constitution besitzen und gerade den Natrolithcomplex $R_2Al_2Si_3O_{10}$ als ihren Kern aufweisen. Ähnliches scheint von dem sauren Endglieder $R_2Al_2Si_6O_{16}$ zu gelten. Somit kann nicht umgekehrt der Natrolith die genannten Endglieder als seine näheren Bestandtheile enthalten.

Leucit und Analcim.



Die von LEMBERG² ausgeführte Umwandlung von Leucit in Analcim und umgekehrt:



verläuft, trotz mannigfaltigster Versuchsbedingungen, immer sehr glatt. Einerlei, ob man bei gewöhnlicher oder auch bei hoher Temperatur (200°), ob in neutraler oder alkalischer, ob man mit verdünnter³ oder mit mässig concentrirter Lösung⁴ operirt, bleibt der Complex $R_2Al_2Si_4O_{12}$ unverändert

¹ Starke, freies Ätzkali führende Lösungen zerstören und lösen den Natrolith ganz auf (LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 582. No. 4g und 580. No. 3f), während verdünnte dieses nur in geringem Maasse thun. Vergl. oben No. 99 und No. 100.

² Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1876.) 536 ff.

³ THUGUTT, l. c. p. 137.

⁴ LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1885.) 983.

erhalten¹. Die grosse Widerstandsfähigkeit des letzteren geht auch aus Folgendem deutlich hervor.

Es wurden 3 g des schon früher (l. c. p. 137) von mir analysirten Leucits vom Vesuv mit 500 ccm 1 %iger Kalilauge 94 Stunden bei 205—206° behandelt.

No. 101. Das Product dieser Behandlung.

No. 101a. Leucit berechnet.

No. 102. Die in Lösung übergegangenen Stoffe.

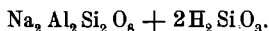
	No. 101	No. 101 a	No. 102
H ₂ O	0,24	—	—
Si O ₂	54,98	55,02	0,2455
Al ₂ O ₃	23,47	23,40	0,1045
K ₂ O	21,31	21,58	—
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Somit ist zwar der Leucit in verdünnter, freies Alkali führender Lösung nicht ganz unlöslich, doch löst er sich als Ganzes auf. Eine Abspaltung der Basen resp. der Kieselsäure von ungelöst zurückbleibendem Antheile findet nicht statt. Erst wenn starke 30 %ige Alkalilauge auf den Leucit einwirkt, wird letzterer ganz zerstört, wobei, als Neubildung, ein wasserreiches nephelinartiges Product auftritt².

Das Alles macht die Annahme, der Leucit sei das Kalisalz einer sehr beständigen complexen Thonkieselsäure H₂Al₂Si₄O₁₂ · xH₂O, welche in freiem Zustande in der Natur vielleicht durch den Anauxit H₂Al₂Si₄O₁₂ · 2H₂O resp. den Smegmatit H₂Al₂Si₄O₁₂ · 11H₂O vertreten wird, nicht unwahrscheinlich.

Ganz anders denkt sich nun LEMBERG³ den Leucit und den Analcim constituirt. Nach ihm sind beide Minerale, ähnlich den Feldspäthen, aus zwei Endgliedern zusammengesetzt aufzufassen. Das Verhältniss des basischen R₂Al₂Si₂O₈ zu dem sauren Endgliede R₂Al₂Si₆O₁₆ ist gleich 1 : 1. Künstlich lassen sich auch Leucite, sowie Analcime mit anderem

¹ DÖLTER (Chem. Min. (1890.) 256) trennt den Leucit vom Analcim und fasst den ersteren als Metasilicat auf, abgeleitet von H₂SiO₃, während der letztere gedeutet wird als



Um Wiederholungen zu vermeiden, verweise ich betreffs dieser Analcimformel auf das bei Natrolith Gesagte.

² LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 579.

³ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 599; (1885.) 995 ff.; (1887.) 567.

Kieselsäuregehalt, also mit anderem Verhältniss der Endglieder zu einander, darstellen¹. Regulär krystallisirende Natriumalumosilicate ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) mit mehr als 8 % Wasser gelten nur dann als Analcime, wenn ihre Kalisubstitutionsproducte wasserfrei, oder nahezu wasserfrei sind.

Als Stütze für die Mischungshypothese wird angeführt das Auftreten von Sanidin und Nephelin in älteren Eruptivgesteinen des Vesuvs in Form von Leucit, welches Vorkommen von RAMELSBERG² und von LEMBERG³ nicht als Pseudomorphose, sondern als Spaltung des Leucits in die genannten Minerale gedeutet wird. Auch ist es LAGORIO⁴ gelungen, künstlich eine Leucitschmelze in Form von Orthoklas und Kalinephelin erstarren zu lassen. Schliesslich beruft sich LEMBERG auf die Thatsache, dass der Andesin $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ bei der Behandlung mit 8 %iger Natriumcarbonatlösung bei 210° direct in Analcim übergeführt werden kann⁵.

Allerdings, wenn die Existenzfähigkeit einer Leucitreihe mit der ihr zugehörigen Analcimreihe noch gar nichts von der Constitution dieser Minerale sagt, da ja solche Reihen sich auf die mannigfaltigste Weise ableiten lassen; wenn ferner die bei hoher Temperatur erzielte Spaltung des Leucits in Orthoklas und Nephelin ebenfalls wenig überzeugend sich erweist, gerade weil sie nur bei hoher Temperatur zu verwirklichen ist⁶, so erscheint andererseits die angeführte Andesinreaction für den ersten Augenblick beinahe ausschlaggebend. Im Andesin zwar, sowie überhaupt in keinem der Plagioklase, sind jemals die näheren Bestandtheile, das basische und das saure Endglied, direct chemisch nachgewiesen worden, dennoch macht eine Anzahl physikalischer Eigenschaften dieselben sehr wahrscheinlich. Wir könnten wohl solche Endglieder auch im Analcim annehmen, wenn unsere Hauptstütze dafür, die LEMBERG'sche Andesinreaction, umkehrbar wäre, so wie das

¹ LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1885.) 991, 994.

² Sitzungsber. d. Berl. Akad. (1892.) 551.

³ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 599; (1885.) 996.

⁴ C. R. Soc. Nat. Varsovie. (1890.) No. 3, No. 5.

⁵ LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1887.) 567.

⁶ Vergl. das beim Natrolith über hohe Temperatur Gesagte.

z. B. beim Leucit und Analcim der Fall ist. Wir führen den Leucit in Analcim über und können aus dem letzteren den ersteren wieder zurückbilden. Besteht nun ein solcher Zusammenhang zwischen Andesin und Analcim? Nicht im Mindesten. Ersetzt man im Andesin das Calcium durch Natrium, so entsteht der Analcim; versucht man aber umgekehrt das Natrium des letzteren durch Calcium zu ersetzen, so bildet sich der Andesin nicht mehr zurück. Das Product ist ein Kalkanalcim¹. Die Reaction zwischen dem Andesin und dem Analcim ist somit nicht reversibel. Der Analcim ist nicht einfach als ein Natriumsubstitutionsproduct des Andesins zu betrachten, was LEMBERG² selbst in einer späteren Arbeit hervorhebt. Neben der Substitution finden wahrscheinlich complicirte Atomumlagerungen statt.

Nach Allem kommen wir zum Schluss, dass dem Leucit eher eine besondere Stellung im Mineralsystem anzuweisen ist. Der Zusammenhang mit der complicirt constituirten Nephelin- oder Feldspathgruppe lässt sich durch keine Reaction sicher rechtfertigen. Der nächste Verwandte des Leucits ist der Analcim.

Einfluss der Concentration der einwirkenden Lösungen auf den chemischen Umsatz bei den Silicaten.

Das Studium des Einflusses der Concentration von Lösungen bei chemischen Reactionen hat ausser für den Chemiker auch für den Geologen ein Interesse; letzterer will ja aus den im Laboratorium gemachten Versuchen Schlüsse über die in der Natur vor sich gehenden Prozesse ziehen. Nun operirt die Natur mit sehr verdünnten Lösungen innerhalb grosser Zeiträume, während der Geologe, um Zeit zu gewinnen, mit concentrirten Lösungen arbeitet. Es fragt sich, darf man die Ergebnisse von Versuchen, die unter Bedingungen gewonnen wurden, welche nicht den natürlichen entsprechen, direct auf die Natur übertragen. Eine verneinende Antwort gaben die Versuche von LEMBERG³. Obgleich die obere Grenze der

¹ LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1876.) 546; (1888.) 639.

² Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1887.) 570.

³ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 579 und (1887.) 562; (1885.) 961 und (1887.) 559.

Verdünnung bei ihm nicht sehr hoch gewählt wurde, war ein Einfluss der Concentration doch unverkennbar. Bei sehr verdünnten Lösungen trat dieses noch deutlicher hervor¹. Die Zahl solcher Versuche ist durch die vorliegende Arbeit ein wenig vergrössert; zugleich ist einem bis jetzt vernachlässigten Punkte Rechnung getragen. Es wurden nämlich, ausser den in fester Form zurückbleibenden Producten, auch die in Lösung gehenden Stoffe ihrer Quantität nach ermittelt. Damit war zuerst ein klarer Einblick in den Gang der stattfindenden Reactionen ermöglicht.

Um die Übersicht zu erleichtern, lasse ich die bisher bekannten Parallelversuche in tabellarischer Zusammenstellung folgen.

Die Rubrik I giebt das Mineral an, welches mit den in der Rubrik II angeführten, in Wasser gelösten Stoffen behandelt wurde.

Rubrik III giebt die Concentration der Lösung an.

Rubrik IV — das durch Umwandlung des Minerals (I) gebildete Product.

Rubrik V — Verfasser.

Mit Ausnahme von No. 33 wurden alle Versuche in hermetisch verschlossenen Platindigestoren bei circa 200° ausgeführt. Die Einwirkungsdauer wechselte von Fall zu Fall.

Die das Ausgangsmaterial bildenden Minerale lassen sich in drei Hauptgruppen eintheilen. Zur ersten Gruppe gehören die complicirt constituirten Stoffe: der Kaolin, der Sodalith und der Nephelin (No. 1—41); zur zweiten Gruppe der einfach constituirte Leucit nebst seinem Natriumsubstitutionsproducte, dem Analcim (No. 42—45); zur dritten endlich der Kalichabasit (No. 46—47). Der Einfluss der Concentration kommt nur bei den Vertretern der ersten Gruppe zur Geltung. Derselbe lässt sich ganz allgemein so charakterisiren, dass in concentrirter Lösung nur Substitutionen, während in verdünnter, neben letzteren, auch Spaltungen vor sich gehen (z. B. No. 31—32). Bei den Sodalithen sind theilweise Spaltungsvorgänge, neben Substitutionen, auch in concentrirter Lösung möglich (No. 35—39). Die Versuche No. 8—13 und

¹ THUGUTT, l. c. p. 133—140.

No.	I. Mineral	II. Reagens	III. Concentration	IV. Producte	V. Verfasser
1.	Kaolin v. Karlsbad	Na OH	30 %	$2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	L. ¹ (1883.) 579
2.			16	$4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	T. ² 67
3.			1	$6\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{14} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	T. oben No. 81
4.	" " "	K OH	47	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	T. 133
5.			37	"	L. (1885.) 960
6.	" " "	K OH	25	"	L. (1883.) 587
7.			2	$2(\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ und $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	T. oben No. 74
8.			46	$3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	L. (1885.) 961
9.	" " "	Na_2SiO_3	15	$\text{Na}_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{17}\text{O}_{54} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	L. (1887.) 559
10.			6	$\text{K}_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{17}\text{O}_{54} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	} T. 134
11.	" " "	K_2SiO_3	0,6	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
12.			15	$\text{K}_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{13}\text{O}_{46} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
13.	" " "	2,64 g K_2SiO_3 + 5 g KOH	1,5	$\text{K}_8\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{42} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	} T. 83
14.			35	$4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
15.	" " "	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$	28,5	$3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	} T. 83
16.			18	" "	
17.	" " "	"	9,8	" "	} T. 83
18.			1,8	$6\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{aq}$	
19.	" " "	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaOH}$	37,5	} $4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	} T. 85
20.			18		
21.	" " "	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$	40	$6\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	} T. 91
22.			25,4	$6\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	

¹ LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges.² THUGUTT, Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2.

No.	I. Mineral	II. Reagens	III. Concentration	IV. Producte	V. Verfasser
23.	Kaolin v. Karlsbad	$\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaOH}$	40 %	$6\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	} T. 92
24.			31	$6\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
25.	" " "	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + \text{NaOH}$	20	} $4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ { grosse Krystalle	T. 103
26.			7		} 20mal kleinere Krystalle
27.	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	K_2SiO_3	52	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	L. (1885.) 966
28.			1		
29.	"	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	4	$\text{K}_6\text{Al}_6\text{Si}_{14}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	} T. 136
30.			0,6		
31.	$4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	K_2CO_3	20	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	L. (1887.) 562
32.			2		$2(\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ und $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$
33.	$3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	"	30	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und Na_2SO_4	L. (1885.) 967
34.			2		$2(\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ und $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ u. Na_2SO_4
35.	Sodalith	"	30	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und NaCl	L. (1885.) 967
36.			2		$2(\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ und $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ u. 2NaCl
37.	"	Na_2CO_3	conc.	Carbonatsodalith und Chlornatrium	L. (1883.) 607
38.			16	$4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und NaCl	L. (1887.) 598
39.			2	$5\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_7\text{O}_{26} \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ und NaCl	T. oben No. 33
40.	Eläolith	K_2CO_3	conc.	$\text{Na}_6\text{K}_{24}\text{Al}_{32}\text{Si}_{33}\text{O}_{132} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	L. (1883.) 607
41.			2		$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$
42.	Leucit	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	über 10	} Analcim	L. (1876.) 537
43.			1		T. 137
44.	Analcim	$\text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3$	über 10	} Leucit	L. (1876.) 538
45.			1		T. 138
46.	Kalichabasit	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	20	} Analcim { amorph	L. (1885.) 974
47.			1		} krystallisirt

No. 27—30 müssen von der Discussion ausgeschlossen werden, weil bei denselben nur die in fester Form sich ausscheidenden Producte einer chemischen Analyse unterzogen wurden.

In einzelnen Fällen (No. 25) scheint die Krystallisation in concentrirter Lösung besser vor sich zu gehen, in anderen wiederum (No. 47) ist die verdünnte Lösung günstiger. Allgemeine Beziehungen lassen sich in dieser Hinsicht nicht aufstellen.

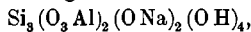
Was die Umsetzungsgeschwindigkeit betrifft, so nimmt dieselbe mit der Verdünnung fast ausnahmsweise ab.

Bei Stoffen von einfacher chemischer Constitution (Gruppe 2) ist die Concentration der einwirkenden Lösung auf den Reactionsgang ohne Einfluss.

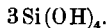
Zum Schluss seien noch in folgender Tabelle die Constitutionsformeln der in dieser Arbeit untersuchten Minerale zusammengestellt:

- | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|--------------|
| 1. $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}^1$ | } | Natrolithe |
| 2. $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$ | | |
| 3. $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ | | |
| 4. $\text{K}_6 \text{H}_6 \text{Al}_{12} \text{Si}_{18} \text{O}_{60}$ | } | Kaliglimmer |
| 5. $\text{K}_4 \text{H}_8 \text{Al}_{12} \text{Si}_{18} \text{O}_{60}$ | | |
| 6. $\text{K}_9 \text{H}_8 \text{Al}_{12} \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot \text{H}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{12}$ | | |
| 7. $\text{K}_6 \text{H}_6 \text{Al}_{12} \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot \text{H}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{12}$ | | |
| 8. $\text{Na}_6 \text{H}_6 \text{Al}_{12} \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot \text{H}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{12}$ | | |
| 9. $2 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4$ | | Kalinephelin |

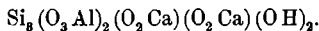
¹ Der Natrolith kann aufgefasst werden als Orthosilicat:



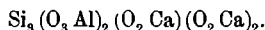
abgeleitet von der Orthokieselsäure:



Alles Wasser wäre in demselben als basisches Wasser anzusehen. Damit wäre auch eine Erklärung gewonnen für den bemerkenswerth hohen Wassergehalt des Kalisubstitutionsproductes des Natroliths (p. 599). — Den Prehnit könnte man auffassen als Natrolith (Skolecit), in welchem die Hälfte des basischen Wassers durch Ca O ersetzt ist:



Ersetzt man die Hälfte der Hydroxyle im Natrolith durch die Aluminatgruppe $(\text{OAl})_2 (\text{ONa})_2$, so erhalten wir den Nephelin No. 13. Ersetzt man ausserdem die andere Hälfte der Hydroxyle durch Chlornatrium, so resultirt der Sodalith. — Endlich den Granat könnte man auffassen als einen Calciumnatrolith, in welchem alles basische Wasser durch Calciumoxyd ersetzt ist:

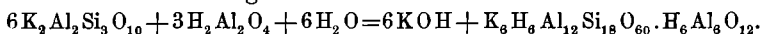


10. $2 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4$ Natronanorthit
11. $2 \text{H}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{H}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ Kaolin
12. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 15 \text{H}_2 \text{O}$ künstliches Silicat
13. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 15 \text{H}_2 \text{O}$ Natronnephelinhydrat
14. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Cl}_2$ Sodalith
15. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2 \text{SO}_4$ Nosean {Sulfatsodalith}
16. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2 \text{S}_2$ Ultramarin {Bisulfidsodalith}
17. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 3 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$ Nephelin
18. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 6 \text{CaCO}_3 \cdot 9 \text{H}_2 \text{O}$ Cancrinit
19. $2 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 12 \text{SiO}_2$ Kaliefeldspath

Anwendung der gewonnenen Resultate auf Geologie.

Im Folgenden sollen die im experimentellen Theil gefundenen Resultate zur Deutung geologischer Processe verwerthet werden.

Wir beginnen mit den Umbildungen des Nephelins. Nach der p. 588 entwickelten Constitutionsformel desselben könnte man folgende Stoffe als Spaltungsproducte erwarten: $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$, $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4$ und $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$. Verbindet sich $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$ mit Wasser, so entsteht der Natrolith¹. Aus dem gelösten Aluminat kann sich Hydrargillit oder Diaspor² an Ort und Stelle abscheiden, oder es kann sich die Thonerde mit dem Kalinatrolith zu Glimmer vereinigen:



Es kann aber auch das Alumosilicat $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$ bei der Einwirkung von Natronsalzen als Natrolith abgeschieden werden. Man würde dann als einziges Silicat Natrolith erhalten. Andererseits kann auch $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$, bei gleichzeitiger Einwirkung von Kalisalzen, sich mit Thonerde und Eisenoxyd zu Glimmer vereinigen. Dann würde das einzige Product der Kaliglimmer. $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$ kann endlich ganz weggeführt werden³, ähnlich wie das Aluminat. Enthält der Nephelin Eisenoxyd als theilweisen Vertreter der Thonerde, so spaltet sich dasselbe entweder als solches ab, oder es wird zum Bestandtheil eines sich bildenden Kaliglimmers.

¹ Die Spaltung des Nephelins in der Natur in Natrolith und Aluminat ist schon von BLUM (Pogg. Ann. (1852.) 37. 315) angenommen worden.

² Diese Art der Bildung der beiden letzteren Minerale ist von BISCHOF vorausgesagt (Chem. Geol. (1855.) 2. 2157) und von SCHEERER (Pogg. Ann. (1859.) 103. 431) zuerst in Spreusteinen nachgewiesen worden.

³ Näheres unten bei Cancrinit.

Alle diese Minerale sind wirklich als Umwandlungsproducte des Nephelins beobachtet worden¹, und zwar Diaspor und Hydrargillit als Beimengung des Natroliths (im sogenannten Spreustein, Hydronephelit, Ranit²), Kaliglimmer als einziges Umwandlungsproduct in den südnorwegischen Syeniten (vergl. BRÖGGER), Liebenarit- und Gieseckitporphyren und auch als Einschluss im Natrolith, endlich Eisenoxyd.

Im Folgenden sollen die eben aufgezählten Umwandlungsproducte des Nephelins noch eingehender besprochen werden und, da die südnorwegischen Eläolithsyenite am besten studirt sind, sollen diesem Gebiete die zu besprechenden Objecte entnommen werden.

BRÖGGER theilt mit, dass der ursprünglich farblose Nephelin allmählich trübe wird und einen röthlichen Farbenton annimmt, welche Färbung von ausgeschiedenem Eisenoxyd herührt. Genau denselben Verlauf nahmen meine Laboratoriumsversuche, namentlich, wo verdünnte Alkalicarbonatlösungen zur Anwendung gelangten. Auch dort schied sich Eisenoxyd, und zwar gleich bei Beginn der Reaction, aus. Dementsprechend war die Thonerdeausscheidung anfangs gering und nahm erst beim fortgesetzten Behandeln mit Kaliumcarbonat zu.

Eine andere Varietät von Eläolithen ist durch fremde Interpositionen grün gefärbt, welche letztere ebenfalls als Producte beginnender Umwandlung des Nephelins zu deuten sind. Die Natur dieser Interpositionen konnte mit Hilfe des Mikroskopes nicht definitiv festgestellt werden. ZIRKEL hielt sie für Hornblende; BRÖGGER (l. c. p. 220), welcher sie als stark pleochroitische (gelblich bis blaugrün), in hexagonalen Lamellen ausgebildete, einaxige, oder fast einaxige, nur parallel der Blattebene, dann aber ausgezeichnet spaltbare Individuen charakterisirte, liess unentschieden, ob hier Chlorit oder Glimmer vorliege. Ich halte Letzteres entschieden für wahrscheinlicher und berufe mich hierbei auf denjenigen Versuch (p. 587), bei welchem der Eläolith nach der Behandlung mit destillir-

¹ Sehr eingehend ist die Litteratur bei BRÖGGER (Zeitschr. f. Kryst. (1890.) 16) zusammengestellt worden.

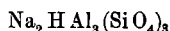
² Über die beiden letzteren Minerale soll noch später ausführlich gesprochen werden.

tem Wasser in Natrolith und Kaliglimmer gespalten wurde, ohne dass das Eisenoxyd zur Abscheidung gelangte.

Dürfte man das Gesagte verallgemeinern, so wäre überall da, wo in der Natur Rothfärbung, also Zersetzung der Nepheline unter Abscheidung von Eisenoxyd eintritt, die Wirkung carbonatführender Gewässer zu vermuthen; die durch Glimmerbildung bedingte Grünfärbung dagegen auf die Wirkung des reinen Wassers zurückzuführen. Die Thatsache, dass die unter Vermittelung carbonathaltiger Gewässer aus Nephelin entstandenen Cancrinite oft durch ausgeschiedenes Eisenoxyd roth gefärbt sind, spricht jedenfalls nicht dagegen.

Wird das vom Nephelin abgespaltene Aluminat nicht weggeführt, sondern an Ort und Stelle unter Bildung von Diaspor oder Hydrargillit zersetzt, so mengen sich auch diese Minerale dem Natrolith bei, und es resultirt der lange Zeit für ein Individuum gehaltene Spreustein WERNER'S.

Der Hydronephelit (Ranit), dessen Zusammensetzung durch folgende Formel



ausgedrückt wird und der als Umwandlungsproduct von Nephelin und Sodalith beobachtet ist, ist, meiner Ansicht nach, ebenfalls als Spreustein zu deuten und aus der Zahl der Minerale zu streichen. Die bisherigen optischen Untersuchungen des Hydronephelits (Ranits) sprechen nicht für die Homogenität desselben.

Bei der mikroskopischen Untersuchung verschiedener Spreusteinarten bemerkte BRÖGGER (l. c. p. 235) in einigen derselben Stellen, welche ihm einaxig erschienen. Am häufigsten waren solche Stellen bei den aus dem Nephelin hervorgegangenen Spreusteinen zu sehen. Da nun auch ein von PAJKULL analysirtes Zersetzungsproduct des Nephelins, welches er nach der altnordischen Meereshöttin Ran als Ranit bezeichnete, welches aber BRÖGGER für kalkhaltigen Hydronephelit CLARKE'S hält, dieselben in grosser Menge aufwies, so schloss BRÖGGER, dass das einaxige Mineral der aus dem Nephelin entstandenen Spreusteine Hydronephelit sei. Im Gegensatz zu Nephelin wandle sich nach BRÖGGER der Sodalith in echte Natrolithspreusteine um. Nach CLARKE¹ soll wiederum der Hydro-

¹ Amer. Journ. of Sc. (1886.) 31. 262.

nephelit von Litchfield in Maine ein Umwandlungsproduct des Sodaliths sein. Diese beiden Arten von Spreusteinen sind, wie BRÖGGER (l. c. p. 232) selbst zugiebt, „makroskopisch kaum zu unterscheiden, und auch unter dem Mikroskope nicht leicht, ja oft unmöglich auseinander zu halten. Die Lichtbrechung des Natroliths und des Hydronephelits muss ungefähr gleich stark sein und unterscheidet sich nur wenig von derjenigen des Canadabalsams, so dass beide in unpolarisirtem Lichte nicht deutlich hervortreten, zwischen gekreuzten Nicols zeigen beide in Längsschnitten parallele Auslöschung, ungefähr dieselben Interferenzfarben (grau bis gelblich) und dieselben Interpositionen. Nur in Querschnitten können sie unterschieden werden, indem hier der Hydronephelit, als einaxig, zwischen gekreuzten Nicols in parallelem polarisirtem Lichte bei ganzer Umdrehung dunkel bleibt, und in convergentem Lichte selbst im Dünnschliffe ein ganz deutliches Axenkreuz mit positivem Charakter zeigt, während beim Natrolith eine Bisectrix heraustritt. Da nun selbstverständlich die meisten Durchschnitte mehr oder weniger schief und vorherrschend Längsschnitte sind, da ferner selbst die echten, hauptsächlich aus Natrolith bestehenden Spreusteine eine grössere oder kleinere Beimischung von Hydronephelit erweisen, so ist es ohne eine quantitative chemische Analyse unmöglich, die relativen Mengen der beiden Minerale zu schätzen, und selbst die Bestimmung des herrschenden Minerals kann, wenn zufällig im Dünnschliffe nur unzureichende Querschnitte sich vorfinden, unsicher werden.“ Chemische Analysen des Hydronephelits sind von BRÖGGER nicht geliefert. Die optische Charakteristik, wie aus der gegebenen Beschreibung hervorgeht, ist sehr ungenügend. Die Existenz des Hydronephelits kann bei Weitem nicht als erwiesen gelten, und dieses um so weniger, als, wie ich meine, eine Verwechselung desselben mit Hydrargillit nicht ausgeschlossen ist. Der Hydrargillit tritt ebenfalls in Form von faserigen Aggregaten auf und ist im Übrigen von BRÖGGER als Begleiter des Natroliths wohl beobachtet worden (l. c. p. 49). Sein optisches Verhalten stimmt auffallend mit demjenigen des Hydronephelits überein. BRÖGGER selbst konnte keine Spur einer Trennung der beiden optischen Axen im Hydrargillit beobachten (l. c. p. 44). Das Interferenzbild ist nach ihm

absolut nicht von einem einaxigen zu unterscheiden. Auch der optische Charakter ist positiv, wie bei Hydronephelit. Ich glaube nun, wir werden uns nicht sehr von der Wahrheit entfernen, wenn wir den vermeintlichen Hydronephelitspreustein einfach für ein Gemenge von Natrolith und Hydrargillit erklären. Dafür sprechen auch einerseits meine Versuche, nach welchen der Natrolith und Diaspor (resp. Hydrargillit) ebensowohl aus Sodalith, wie auch aus Eläolith gebildet werden können, andererseits die mikroskopischen Untersuchungen DILLER'S¹. Nach letzterem besteht der Hydronephelit aus zwei Mineralen, von welchen das eine circa 90 % ausmachen scheint, das andere ist in demselben in Form von kleinen Körnern eingebettet. Bei gekreuzten Nicols sind einaxige und optisch positive Stellen zu sehen. Die Körnchen des zweiten secundären Minerals sind eng mit dem die Hauptmasse ausmachenden Zeolith vermischt, so dass die Abstammung beider Minerale vom Sodalith keine Zweifel übrig lassen kann. Deutliche Krystallumrisse sind nicht zu sehen. Die Doppelbrechung ist stark, auch die Spaltbarkeit deutlich ausgesprochen. Eine statische Trennung führte nicht zum Ziele. Die Zusammensetzung des so getrennten Minerals war von der des ursprünglichen gar nicht verschieden². CLARKE meint nun, die Trennung sei doch gut gelungen, dass aber das dem Hydronephelit beigemengte Mineral mit letzterem ganz ähnlich zusammengesetzt sei.

Für die Auffassung des Hydronephelits als eines Gemenges von Natrolith und Hydrargillit spricht auch folgende Rechnung:

- I Die Zusammensetzung des Hydronephelits nach CLARKE (l. c.).
- II Der dem Alkaligehalte in I entsprechende Natrolith.
- III Der nach Abzug von II von I hinterbleibende Rest.
- IV Hydrargillit berechnet.

¹ Amer. Journ. of Sc. (1886.) 31. 263.

² Es ist auch nicht zu verwundern, da der Natrolith und der Hydrargillit zu feinkörnig sind, und daher die Unterschiede im specifischen Gewicht paralysiren.

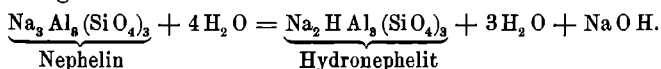
	I.	II.	III.	IV.
H ₂ O	13,30	7,93	5,37	5,66
Si O ₂	39,24	39,63	—	—
Al ₂ O ₃	33,16	22,46	10,70	10,70
K ₂ O	0,88	0,88	—	—
Na ₂ O	<u>13,07</u>	<u>13,07</u>	—	—
	99,65	83,97	16,07	16,36

Dasselbe in Formelsprache ausgedrückt:



Die Übereinstimmung der Werthe in III und IV ist sehr befriedigend ¹.

Sollte der Hydronephelit als Individuum wirklich existiren, so wäre nie ein Diasporgehalt in demselben zu erwarten. Nach BRÖGGER soll sich der Hydronephelit nach folgender Gleichung bilden:

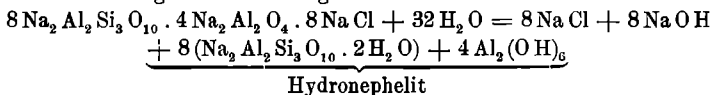


Der ganze Process besteht also in der Aufnahme von Wasser und der Abspaltung eines Theiles Alkali. Indessen beschreibt BRÖGGER Hydronephelitspreusteine, welche sich durch ungewöhnlich grosse Beimengung von Diaspor auszeichnen sollen, wie z. B. derjenige von der Insel Arö (l. c. p. 236). Die Annahme, der Diaspor sei von aussen transportirt worden, wird immer gezwungen erscheinen. Die Deutung des Vorkommens von Diaspor neben Hydrargillit im Natrolith macht dagegen keine Schwierigkeiten. So ist auch der Spreustein von Arö aufzufassen.

Die Thatsache, dass die aus dem Nephelin hervorgehenden

¹ Bemerkenswerth muss erscheinen, dass DILLER, bei der Taxirung der Menge des beigemengten Minerals, sich so wenig geirrt hat. Er nahm 10 % desselben an, während es thatsächlich 16 % gewesen sind.

Anmerkung 4. Der sogenannte Hydronephelit würde sich aus Sodalith nach folgender Gleichung bilden:



Oder mit anderen Worten, es müsste sich die im Natrolith enthaltene Thonerdemenge zu derjenigen im Hydrargillit verhalten wie 2 : 1. Aus der eben citirten Analyse CLARKE's folgt das Verhältniss — 22,46 : 10,70, während die berechneten Werthe 22,46 : 11,23 sind. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute zu nennen.

Spreusteine vorwiegend Hydrargillit und wenig Diaspor, die aus dem Sodalith entstandenen aber hauptsächlich Diaspor führen, erklärt sich vielleicht dadurch, dass aus dem Sodalith, neben der Thonerde, auch viel Kochsalz abgespalten wird. Letzteres nimmt ein Theil des Gebirgssickerwassers für sich in Anspruch; der Thonerde bleibt wenig Wasser zur Verfügung; es entsteht der wasserärmere Diaspor. Bei der Zersetzung des Nephelins, wo obiges nicht der Fall ist, bildet sich der wasserreichere Hydrargillit. Ich verweise hierüber auf die interessanten Versuche von SPRING und LUCION¹, nach welchen die Anwesenheit von Neutralsalzen, wie z. B. von NaCl, KCl, KBr, KJ u. a. genügt, um die Entwässerung des Kupferhydroxydes zu beschleunigen.

Es bleibt dahingestellt, ob die Abscheidung des Diaspors aus dem gelösten Aluminate durch Wasser allein oder auch durch Kohlensäure bewirkt wird. Beide Wege sind in der Natur möglich. Im Nachstehenden ist letzterer² eingeschlagen und thatsächlich Diaspor erhalten worden.

Es wurden 15,3 g Natronalaun und 7,3 g³ Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, die so erhaltene klare Lösung auf 130 ccm verdünnt und in einem 180 ccm fassenden Platindigestor mit 3,7 g Kohlensäure⁴ 79 Stunden bei 184–190° erhitzt.

Hierbei schied sich der grösste Theil der Thonerde als amorphes Hydrat⁵ ab, ausserdem bildete sich Dawsonit und Diaspor in Krystallen.

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 195.

² G. FRIEDEL erhielt Diaspor in kleinen Prismen durch Erhitzen einer wässerigen Natronaluminatlösung bei circa 400°. Bull. Soc. Minér. (1891.) Janvier p. 7.

³ Um das Natriumaluminat zu bilden, genügen 5,3 g Natriumhydroxyd. Letzteres ist deshalb in Überschuss genommen, um auch den bei der Behandlung mit Wasser herausfallenden Theil Thonerde in Lösung zu erhalten.

⁴ Die Kohlensäure wurde in zwei kleinen Platincylindern aus 5,3 g Oxalsäure und 3,7 g Chromsäure entwickelt. Letztere sind deshalb genommen, damit die Kohlensäureentwicklung allmählicher erfolge. Die wässerigen Lösungen beider Säuren zu vermischen, ist nicht rathsam, weil die Gasentwicklung dann schon bei Zimmertemperatur viel zu stürmisch ist. Die so entwickelte Kohlensäure genügte, um alles Natron der Aluminatlösung in Bicarbonat zu überführen.

⁵ Die hydratische Thonerde liess sich vollständig durch Schlämmen von den beiden krystallisirten Verbindungen trennen.

Die Diasporkrystalle waren doppelbrechende, gerade auslöschende, zugespitzte Nadeln¹, meist zu Gruppen vereinigt. Dieselben lösten sich selbst in kochender Salzsäure nicht und wurden erst nach vorhergegangenen Glühen durch kochende concentrirte Schwefelsäure zersetzt, welche Eigenschaften auch der natürliche Diaspor zeigt.

Das Gemenge von Diaspor und Dawsonit wurde mit Salzsäure behandelt.

No. 103 giebt die Zusammensetzung des in Salzsäure unlöslichen Diaspors.

No. 103 a berechnete Zusammensetzung.

No. 104 giebt das Verhältniss von Thonerde zu Natron in dem in Salzsäure gelösten Dawsonit an. Kohlensäure und Wasser konnten leider, wegen Mangel an Material, nicht bestimmt werden.

	No. 103	No. 103 a	No. 104
H ₂ O	16,54 ²	15,00	—
Al ₂ O ₃	83,21	85,00	0,0291
Na ₂ O	—	—	0,0177
	<hr/> 99,75	<hr/> 100,00	<hr/>

Wirkt die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Kalialuminat mit einem geringen Überschuss von Kali ein, so entsteht nach DITTE der Hydrargillit H₂Al₂O₄ · 2H₂O³.

Unter den verschiedenen Umwandlungsproducten des Nephelins nimmt der Natrolith bei Weitem die erste Stellung ein. Wir finden denselben, ausser in den Eläolithsyeniten, noch in Phonolithen⁴, Nepheliniten, Porphyren. Von letzteren be-

¹ Von 0,09 mm Länge und 0,008 mm Breite.

² Der etwas zu hoch ausgefallene Glühverlust in No. 103 erklärt sich durch eine geringe Beimengung vom Filter stammender Papierfasern.

Anmerkung 5. Es sei bei der Gelegenheit noch auf andere Diasporsynthesen hingewiesen, so diejenige von SÉNARMONT (C. R. (1850.) 31. 762), BECQUEREL (C. R. (1868.) 67. 1081) und WEINSCHENK (Zeitschr. f. Kryst. (1890.) 17. 503). Keine derselben ist jedoch auf die Natur übertragbar. Für gewisse Fälle mag dagegen die von mir (Zeitschr. f. anorg. Chem. (1892.) 2. 140) erzielte Hydratation von Korund von Bedeutung sein.

³ C. R. (1893.) 116. 386.

⁴ v. ECKENBRECHER, TSCHERM. M. P. M. (1881.) N. F. 3. 1; LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 559.

anspricht der Liebeneritporphyr von Predazzo in Südtirol und der grönländische Gieseckitporphyr schon insofern ein besonderes Interesse, als in denselben zwei Generationen von Nephelin vorkommen und jede dieser Generationen eine nur ihr eigenthümliche Umwandlung erfahren hat. Die porphyrisch ausgeschiedenen Krystalle sind in den Liebenerit oder auch Gieseckit genannten Kaliglimmer umgewandelt worden, aus dem Nephelin der Grundmasse ist dagegen der Natrolith hervorgegangen. Dies verschiedene Verhalten des Nephelins in einem und demselben Gestein anzunehmen, erschien LEMBERG¹ nicht nothwendig, und er wies auf die Möglichkeit der Abstammung des Liebenerits vom Cordierit hin, welcher letztere seiner äusseren Form nach wirklich mit dem Nephelin grosse Übereinstimmung zeigt. Welche dieser Ansichten die richtige ist, ist nicht leicht zu entscheiden, da ein unveränderter Kern des ursprünglichen Minerals sich nicht erhalten hat. Die Thatsache, dass der Glimmer wohl als Umwandlungsproduct des Cordierits angetroffen wird, widerspricht nicht der Hypothese von LEMBERG, doch darf nicht vergessen werden, dass diese Art Pseudomorphose zu den selteneren gehört. Am häufigsten gehen aus dem Cordierit die Magnesia und Wasser führenden Silicate: Aspasiolith, Esmarkit, Bonsdorffit, Praseolith u. a. hervor. Auch wäre eher ein Magnesia- als ein reiner Kaliglimmer zu erwarten. Was sollte ferner mit der Magnesia geschehen? Weit konnte sie kaum weggeführt werden. Die bei der Natrolithisirung des Nephelins der Grundmasse frei werdenden Aluminate waren einem solchen Transporte hinderlich. Der Absatz spinellartiger Verbindungen müsste beinahe an Ort und Stelle erfolgen. Eine Verminderung des Magnesiagehaltes im Porphyr in Folge stattgefundener Zersetzungen erscheint deshalb wenig wahrscheinlich. Indessen ist derselbe nach den Analysen von LEMBERG sehr niedrig und beträgt, die serpentinisirten Contactzonen ausgeschlossen, weniger als 1 %, was für ein verhältnissmässig cordieritreiches Gestein zu wenig ist. Ausserdem entfällt wenigstens ein Theil dieser Magnesia auf den Augit.

Kehren wir nun zu der älteren Anschauung, nach welcher

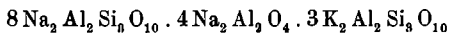
¹ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1877.) 494.

der Liebenerit für einen umgewandelten Nephelin gilt, zurück. Dass eine derartige Umwandlung überhaupt möglich ist, wird man nicht beanstanden wollen. Es sprechen dafür sowohl die von BRÖGGER (l. c. p. 236) beobachteten Pseudomorphosen als auch meine obigen Versuche (p. 587), bei welchen aber nur so viel Glimmer gebildet wurde, als Kali im Nephelin vorhanden war. Soll die ganze Substanz des Nephelins in Glimmer umgewandelt werden, dann muss noch Kali zu- und Natron weggeführt werden. Fürs Erste konnte die nöthige Menge Kali von dem der Natrolithisirung unterliegenden Nephelin der Grundmasse geliefert werden. Da nun letzterer den porphyrisch ausgeschiedenen seiner Menge nach übertraf, so war ein Mangel an Kali nicht zu befürchten, und das um so weniger, als auch der Feldspath allmählich sein Kali abgeben musste. Hat die Glimmerbildung an einer Stelle begonnen, so war auch damit ein Anstoss zur Fortsetzung dieses Processes gegeben. Die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erfolgte, war schon in Anbetracht der, im Vergleich zum Nephelin der Grundmasse, beträchtlichen Dimensionen der porphyrisch ausgeschiedenen Krystalle nur unbedeutend. Während in der Grundmasse die Natrolithbildung schon längst zu Ende war, konnte die Verglimmerung der grösseren Nephelinkrystalle nur langsamen Schrittes vorwärts gehen. Das dieselben umkreisende Sickerwasser führte nun fast ausschliesslich das vom Orthoklas abgespaltene Kali, und so fehlte es nicht an Gelegenheit, um das noch zurückgebliebene Natron gegen Kali auszutauschen.

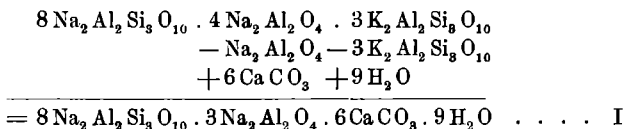
Eine nicht unwichtige Stütze der Ansicht, Liebenerit und Gieseckit seien aus Nephelin entstanden, ist ferner darin zu erblicken, dass es wohl dem Liebeneritporphyr genau entsprechende Porphyre giebt (Südnorwegen), welche ihren porphyrisch ausgeschiedenen Nephelin noch frisch erhalten haben (BRÖGGER l. c. p. 238), während cordieritführende Analoga bis jetzt nicht beobachtet wurden.

Unter den Umwandlungsproducten des Nephelins wird nicht selten Cancrinit angetroffen. Es entsteht die Frage: Wie kommt diese Umwandlung zu Stande? Ein Blick auf die chemische Zusammensetzung beider Minerale kann wohl zum Schlusse verleiten, der Cancrinit sei einfach durch Ad-

dition von Calciumcarbonat und Wasser zum kalifreien Nephelin entstanden. In diesem Sinne äusserte sich auch LEMBERG¹, nachdem es ihm wirklich gelungen, das kohlen saure Natron mit Nephelin zu vereinigen. Die Reaction erfolgte in concentrirter wässriger Lösung. Sollte die Umwandlung des Nephelins in der Natur nach demselben Vorgange, dabei aber ohne Volumänderung vor sich gehen, dann müsste das spezifische Gewicht des gebildeten Cancrinites in Folge stattgefundener Contraction höher ausfallen, als dasjenige des ursprünglichen Minerals. Es ist aber gerade das Umgekehrte der Fall. Folglich muss die keinem Zweifel unterliegende Aufnahme der einen Stoffe von einem Austritt der anderen begleitet gewesen sein. Es fragt sich nun, welcher? Vergewärtigen wir uns die Constitutionsformel des Nephelins:



und bedenken, dass der Cancrinit kalifrei ist, so hat der Austritt der Gruppe $3 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$ für sich zunächst die grösste Wahrscheinlichkeit; an ihre Stelle rückt nun der kohlen saure Kalk und das Wasser ein. Die Möglichkeit eines solchen Ersatzes thut der oben besprochene Versuch No. 33 dar². Aus letzterem geht auch hervor, dass neben dem Kalinatrolithe auch ein Theil Kalialuminat austreten muss, da die Reaction in stark verdünnter Lösung sich vollzieht. Auf diese Weise kommen wir zur Gleichung:



I Die Zusammensetzung der so abgeleiteten Cancrinitformel.

II und III Cancrinit von Miask, nach den Analysen von RAUFF (HINTZE p. 881).

IV Cancrinit von Litchfield, nach der Analyse von CLARKE (HINTZE p. 882).

¹ Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 607.

² Vergl. auch die in concentrirter Lösung ausgeführten Versuche von LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1887.) 598.

	I.	II.	III.	IV.
H ₂ O	4,04	4,07	3,99	3,79
Si O ₂	35,95	37,16	37,40	35,83
Al ₂ O ₃	28,01	28,32	28,08	29,45
Fe ₂ O ₃	—	0,51	0,37	Spur
Ca O	8,39	6,82	7,09	5,12
K ₂ O	—	0,23	0,16	0,09
Na ₂ O	17,02	17,54	17,96	19,33
C O ₂	6,59	6,12	6,20	6,50
	<u>100,00</u>	<u>100,77</u>	<u>101,25</u>	<u>100,11</u>

Die Übereinstimmung der Werthe in I und II bis IV ist eine überaus gute zu nennen. Die Unterschiede im Kalkgehalte erklären sich dadurch, dass ein Theil des kohlen-sauren Kalkes in den Cancriniten II, III und IV durch kohlen-saures Natron ersetzt ist. Dementsprechend ist der Natrongehalt der letzteren etwas höher. Der geringe Kieselsäureüberschuss rührt vielleicht von beigemengtem Natrolith her, welcher die Cancrinite so oft zu begleiten pflegt. Darauf wären auch die Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen Cancrinite zurückzuführen. Mit dem Kieselsäuregehalte nimmt auch gewöhnlich der Wassergehalt zu.

Da bei der Umwandlung von Nephelin in Cancrinit keine Volumänderung stattfindet, so müssen auf Grund obiger Gleichung 4536 Gewichtstheile Nephelin 4006 Gewichtstheile Cancrinit geben; also die specifischen Gewichte beider Minerale müssen sich verhalten wie die genannten Zahlen, oder abgekürzt, wie 2,64 : 2,35. Beobachtet sind 2,64 und 2,42.

Die Addition von Calciumcarbonat braucht nicht immer direct zu erfolgen. In manchen Fällen mag zunächst ein Natriumcarbonatsodalith entstehen, welcher seinerseits durch Einwirkung chlorcalciumführender Gewässer in Calciumcarbonatsodalith übergeführt wird¹.

Die bei der Umwandlung von Nephelin in Cancrinit freiwerdenden Stoffe (K₂ Al₂ Si₃ O₁₀ und Na₂ Al₂ O₄) können, je nach den äusseren Umständen, Glimmer oder Natrolith und Diaspor liefern, welche Minerale als Begleiter des Cancrinites in der Natur beobachtet sind.

Aus dem eisen- und kalihaltigen Nephelin sind wahr-

¹ Vergl. hierzu den Versuch von LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 594.

scheinlich die rothen, neben mechanisch beigemengtem Eisenoxyd, immer etwas kaliführenden Cancrinitvarietäten hervorgegangen. Die honiggelben, eisen- und meist auch kalifreien Varietäten sind vielleicht als Umwandlungsproducte des Sodaliths anzusehen, mit welchen sie auch oft eng verknüpft vorkommen. Letztere Umwandlung wird ähnlich wie beim Nephelin verlaufen müssen.

Auch der Sodalith wird unter den Umwandlungsproducten des Nephelins angeführt¹. Doch ist der Beweis dafür nicht leicht zu liefern. Mir erscheint die secundäre, hydrogene Bildung des Sodaliths überhaupt sehr fraglich. Es ist nämlich nicht zu verstehen, wie der Sodalith aus verdünnter Lösung gebildet werden kann, wenn er sonst unter diesen Umständen so leicht in seine Bestandtheile zu zerfallen pflegt. Wenn überhaupt, so wäre auf nassem Wege eher die Bildung saurer Sodalithe zu erwarten. Solche sind aber niemals beobachtet worden. Auch die oben (p. 578 ff.) mitgetheilten Versuche (Einwirkung von Calciumchlorid auf Sodalithe verschiedener Entstehung) sprechen gegen eine hydrogene Bildung derselben. Eine Anreicherung von Sodalith an Spalten und Rissen der Syenitgänge von Miask, Ditró u. a. schliesst eine primäre Entstehung desselben nicht aus, da die Risse einfach eine Folge der leichten Zersetzbarkeit des Sodaliths sein können.

Bei der Besprechung der Constitution der Feldspäthe habe ich in denselben Natrolith und Aluminate als nähere Bestandtheile vermuthet. Die wiederholt beobachtete Umwandlung von Orthoklas², ferner von Oligoklas³ in Natrolith und auch diejenige von Labrador⁴ in Skolecit widerspricht nicht dieser Annahme. Verständlich erscheint auch das Auftreten von Diaspor und Hydrargillit in der Reihe der Zersetzungsproducte der Feldspäthe. Diese Vorkommnisse sind gar nicht so selten, sie wurden aber häufig verwechselt mit

¹ BRÖGGER, l. c. 223.

² ROTH, Chem. Geol. (1879.) 1. 311, 312; v. ECKENBRECHER, TSCHERM. M. P. M. (1881.) 3. 33; BRÖGGER, l. c. 637; MOROZEWICZ, Pamiętnik fizyograficzny. 11. 157.

³ ROTH, l. c. 323.

⁴ KLOOS, Dies. Jahrb. (1885.) Beil.-Bd. 3. 34.

Kaolin¹. LACROIX² beobachtete den Diaspor in verwitterten Gneiss- und Granitwürfeln im Basaltuff der Haute-Loire, CROSS² fand denselben in den zersetzten Trachyten der Rosita Hills, hier zwar in Begleitung mit Alunit, was auf eine andere Entstehungsweise des Diaspors hinzuweisen scheint. LIEBRICH³ wies den Hydrargillit in den sehr verbreiteten Bauxiten des Vogelsberges nach. Ihm ist es auch gelungen, die Structur des ursprünglichen Doleritbasaltes im Bauxit wieder zu erkennen und so den genetischen Zusammenhang beider Gesteine zuerst klarzulegen. Ein Theil der Thonerde im Bauxit rührt wohl vom zersetzten Augit her, die Hauptmenge derselben lieferten aber die Feldspäthe⁴.

Die leichte Abspaltbarkeit der Thonerde aus den Silicaten machte ihre Gegenwart auch in Mineralquellen wahrscheinlich. In letzterer Zeit gelang es thatsächlich CARNOT⁵ und PARMENTIER⁶, Thonerde in mehreren Mineralquellen nachzuweisen, z. B. in der Duboisquelle von Vichy (Allier) sind nach PARMENTIER 15 g, in der Grand Source der Ponguesles-Eaux (Nièvre) 14 g Thonerde im Kubikmeter Wasser enthalten, jedenfalls nicht zu unterschätzende Mengen.

Was schliesslich die Endproducte der Zersetzung der Minerale der Sodalith- und Nephelingruppe, die Thone betrifft, so hielt man dieselben auf Grund ihrer äusseren Eigenschaften gewöhnlich für Kaolin⁷. Da jedoch chemische Analysen, der nothwendige Beleg, nicht beigefügt wurden, kann diese Annahme nicht für bewiesen gelten. Unmöglich aber ist sie durchaus nicht, wie aus den oben angeführten Versuchen No. 5 und No. 38 zu ersehen. Letztere sind auch insofern von Interesse, als sie ein tiefeingewurzelttes Vorurtheil, der Vorgang der Kaolinbildung, wie denn überhaupt die Abspal-

¹ ROSENBUSCH, Mikr. Phys. (1892.) 1. 698.

² ROSENBUSCH, l. c. 432.

³ Ber. oberhess. Gesellsch. Nat.- u. Heilk. (1891.), 57—98.

⁴ Hierher mag vielleicht gehören das von WICHMANN beobachtete Vorkommen von Korund im Feldspathgestein von Felling. Verhandl. d. k. geol. Reichsanst. (1884.) 150.

⁵ C. R. 111. 192.

⁶ C. R. (1892.) 115. 125.

⁷ ROTH, Chem. Geol. (1879.) 1. 351; BRÖGGER, l. c. 199 u. 238.

tung starker Basen aus den Silicaten mit der Wirkung der Kohlensäure eng verbunden sei, aufs Entschiedenste widerlegen. Die starken Basen, namentlich die aus den Alkali-alumosilicaten, vermag schon reines Wasser abzuspalten. Die Kohlensäure ist nur für Kalk- und Magnesiasilicate von Bedeutung.

Die nahen Beziehungen von Sodalith und Nephelin zu Natrolith, das Vorhandensein einer Kerngruppe $R_2Al_2Si_3O_{10}$ in denselben, machen allerdings die Bildung saurer Thone, wie z. B. $H_2Al_2Si_3O_{10} \cdot xH_2O$ mehr wahrscheinlich. Solche Thone sind auch thatsächlich von LEMBERG (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. (1883.) 559; (1877.) 492) beobachtet worden, und zwar einmal unter den Zersetzungsproducten des Phonoliths vom Marienfels bei Aussig, das andere Mal im Liebeneritporphyr von Boscampo bei Predazzo.

Dorpat. Mineralogisches Institut der Universität.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	554
I. 1. Natronnephelinhydrat. Seine Darstellung, Reactionen und Constitution	556
2. Natronanorthit	561
3. Kalinephelin und die Glimmergruppe	563
4. Die Sodalithgruppe	568
5. Metamerien innerhalb der Sodalithreihe	577
6. Nephelin und Eläolith	582
7. Kaolin	592
8. Sanidin und die Feldspathgruppe	596
9. Natrolith	598
10. Leucit und Analcim ?	601
II. Einfluss der Concentration der einwirkenden Lösungen auf den chemischen Umsatz bei den Silicaten	604
III. Anwendung der gewonnenen Resultate auf Geologie	609
Die Pseudomorphose von Natrolith nach Eläolith. Hydronephe- lith- und Natrolithspreusteine BRÖGGER's. Ranit	609
Synthese des Diaspors	615
Liebenerit und Gieseckit als Umwandlungsproducte des Nephelins	617
Pseudomorphose von Cancrinit nach Eläolith und Sodalith. .	618
Vermeintliche Umwandlung von Nephelin in Sodalith. Natro- lith, Diaspor und Hydrargillit, als Spaltungsproducte der Feldspäthe	621
Thone	622