

SEPARAT-ABDRUCK

AUS

JAHRESHEFTE

DES VEREINS FÜR VATERL. NATURKUNDE IN WÜRTTEMBERG.

Jahrg. 1900. Bd. 56.

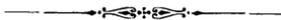
(Seite 1—46.)

Untersuchung des bunten Mergels der Keuper- formation auf seine chemischen und mineralogischen Bestandteile.

Von

E. A. Wülfing in Tübingen.

Gedruckt im August 1899.



Stuttgart.

Druck der K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Carl Grüniger).

1899.

Untersuchung des bunten Mergels der Keuper-formation auf seine chemischen und mineralogischen Bestandteile.

Von

E. A. Wülfing in Tübingen.

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung und historischer Rückblick	2
II. Makroskopische und mikroskopische Beschreibung. Bauschanalysen von vier Mergeln	6
III. Durch Salzsäure zersetzbarer Teil.	
a) Karbonate	14
b) Chloritisches Mineral	22
c) Thoniges Mineral	25
d) Löslicher Teil in seiner Gesamtheit	29
e) Leicht lösliche Thonerde. Bodenzeolithe oder Geolyte	30
IV. Durch Salzsäure nicht zersetzbarer Teil.	
a) Kaolin	36
b) Berechnung des unlöslichen Teils auf Quarz, Orthoklas, Kaolin und Muskovit	39
V. Zusammenfassung der wichtigsten Resultate	41
Anhang. Analytische Belege	45

I. Einleitung und historischer Rückblick.

Im Februar vergangenen Jahres gelangte an den Vorstand des hiesigen mineralogisch-geologischen Instituts, Herrn Prof. Dr. KOKEN, seitens des Besitzers von Schloss Roseck, Herrn GUOTH, die Anfrage, ob zur Verbesserung seines Ackerbodens der verwitterte oder der unverwitterte Keupermergel sich besser eigne.

Die Beantwortung dieser Frage war insofern schwierig, als eine auch nur einigermaßen exakte Kenntnis der Zusammensetzung der Schichten des bunten Keupers fehlte, und es daher zweifelhaft war, ob das Material durch die Verwitterung eine Verbesserung oder eine Verschlechterung der zur Ernährung der Pflanze wichtigen Stoffe erfahren hatte. Durch jene Mergeldüngung sollten die auf Stubensandstein liegenden Äcker hauptsächlich in ihrem Kalkgehalt aufgebessert werden. Da nun einige analytische Versuche, welche ich mit Zustimmung des Herrn Prof. Dr. KOKEN an den eingesandten Proben ausführte, nur einen sehr geringen Unterschied im Karbonatgehalt des frischen und des verwitterten Keupers erkennen liessen, war die Frage wohl zu gunsten des letzteren zu beantworten. Das als verwittert bezeichnete Gestein war in chemischer Hinsicht überhaupt nur sehr wenig verändert; es befand sich offenbar im ersten Stadium des Zerfalls und verdiente schon deshalb den Vorzug, weil es leichter gebrochen werden konnte und den Atmosphärien auch etwas leichter zugänglich war.

Als ich diese Versuche anstellte, wollte ich auch die Mineralien, welche die Hauptmasse des Mergels zusammensetzen, mittelst des Mikroskops bestimmen. Hierbei stiess ich aber infolge des ausserordentlich feinen Kornes auf unerwartete Hindernisse, die zu beseitigen mir aus mehrfachen Gründen wünschenswert schienen. Zunächst sind die Mergel des bunten Keupers von grosser agronomischer Bedeutung und daher kann ihre mineralogische und chemische Untersuchung schon von diesem rein praktischen Gesichtspunkt aus einiges

Interesse beanspruchen. Ferner aber dürften die pelitischen Sedimente überhaupt nur selten auf ihre mineralogische Zusammensetzung eingehender untersucht worden sein, obgleich man längst weiss, dass unter Bezeichnungen wie Thon, Mergel, Letten u. s. w. ausserordentlich mannigfaltig zusammengesetzte Dinge verstanden werden.

Meine hier mitgetheilten Beobachtungen und Experimente enthalten einige Angaben über die Zusammensetzung des bunten Keupermergels, wobei ich ausdrücklich hervorheben will, dass diese Untersuchungen keineswegs zum Abschluss gelangt sind. Besonders habe ich Bestimmungen nach der agrikulturchemischen Seite aus Mangel an geeigneten Apparaten nicht anstellen können.

Bevor ich nun auf meine eigenen Beobachtungen eingehe, möge eine kurze Besprechung der bisherigen Untersuchungen der bunten Keupermergel Württembergs eingeschaltet werden.

Auffallenderweise ist der in Württemberg so verbreitete Keuperboden nie auf seine mineralogischen Bestandteile geprüft worden, wie auch eine genauere chemische Analyse von frischem, anstehendem Material nicht vorhanden zu sein scheint.

1826 sind die ersten Analysen von Mergeln des schwäbischen Keupers durch CHR. G. GMELIN¹ ausgeführt worden. Er analysierte 1. „harte Mergel (Sandmergel)“ aus der Gegend von Tübingen und von der Steige bei Unterroth, zwischen Gschwend und Gaildorf. Sie entsprechen wohl den harten Steinmergeln, die sich ebenso wie die krystallisierten Sandsteine in den oberen Schichten der bunten Mergel eingelagert finden²; 2. „weiche Mergel (Thonmergel, Leberkies)“ vom Spitzberg bei Tübingen und von der Weinsteige bei Stuttgart, welche den Schichten der eigentlichen bunten Mergel, also genau dem von mir untersuchten Horizont entstammen. GMELIN hat seine Analysen in der Weise ausgeführt, dass er den in Salzsäure löslichen von dem in Salzsäure unlöslichen Teil trennte und den letzteren einfach als Thon oder Quarzsand ansprach. In der Lösung wurden Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd direkt und der Kohlensäuregehalt in den meisten Fällen indirekt bestimmt, indem man ihn aus den für Kalk und Magnesia gefundenen Zahlen

¹ Chr. G. Gmelin, Chemische Untersuchungen über die verschiedenen Kalkformationen Schwabens mit besonderer Rücksicht auf die darin vorkommenden Bitterkalke und die Verbreitung der Bittererde überhaupt. Naturwissensch. Abhandlungen, herausgegeben von einer Gesellschaft in Württemberg. Bd. 1 Heft 1. 1826. S. 153—210. Darin Untersuchung der Keupermergel, S. 176—181.

² Vergl. Quenstedt, Begleitworte zu Blatt Tübingen. 1865. S. 4.

berechnete. Da aber die Analysen nach dieser Berechnung zuweilen einen erheblichen Überschuss über 100%, nämlich bis zu 103,92% ergaben — ein Überschuss, der noch weit bedeutender ausgefallen wäre, wenn GMELIN die ganze Menge des hygroskopisch und chemisch gebundenen Wassers berücksichtigt hätte —, so weist GMELIN schon darauf hin, dass ein Teil der Magnesia dem Thon angehöre und nicht in Form eines Karbonats vorhanden sei. In der That ist ein erheblicher Teil der Magnesia in einem Silikat und zwar in einem leicht löslichen Silikat vorhanden. In einigen Fällen prüfte GMELIN auch auf Alkalien, von denen er aber keine Spur auffinden konnte.

1851 hat GRÄGER¹ verschiedene Keupermergel analysiert; seine Fundortsangaben sind aber so unbestimmt gehalten — es finden sich nur die Namen Weidensee, Rottelsen Graben, Pfaffenroder Grund, Schützenberg, Johannisthal, Thanberg und St. Daniel ohne weitere Bezeichnung —, dass man nicht ersehen kann, woher die Stücke stammen. ZIRKEL (l. c. S. 778) verlegt den Rottelser (GRÄGER schreibt Rottelsen) Graben nach Württemberg, indessen scheint hier im Lande eine solche Lokalität nicht bekannt zu sein.

1851 wurden von FEHLING und KURR² zahlreiche, von A. FAISST ausgeführte Analysen verschiedener Keupermergel veröffentlicht. Der Gang der Analyse ist genau beschrieben; auch hier wird das nach der Digestion mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade unlöslich bleibende Pulver als Thon angesprochen und nur der in Lösung gegangene Teil genauer analysiert. Es handelte sich bei dieser Arbeit darum, unter den Kalksteinen und Mergeln diejenigen herauszufinden, welche sich zu hydraulischen Mörteln besonders eignen. Obgleich aber die Herausgeber den französischen Forscher VICAT angreifen, indem sie hervorheben, dass für Mörtel die Zusammensetzung des im Kalkstein enthaltenen Thones wichtig sei, ist der eben als Thon angesprochene unlösliche Teil nur insofern zuweilen noch weiter untersucht worden, als man durch wiederholtes Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und Natronlauge seinen Gehalt an Sand ermittelte. Hier zeigt also die Arbeit keine wesentlichen Fortschritte gegenüber

¹ Gräger, Chemische Untersuchung einiger Gesteine aus der unteren Gruppe der Keuperformation. Ber. d. naturw. Ver. d. Harzes zu Blankenburg (Wernigerode 1851). S. 17—24.

² Fehling und Kurr, Untersuchung verschiedener württemb. Kalksteine; Jahresh. d. Vereins f. vaterländ. Naturkunde in Württemberg. Bd. 7. 1851. S. 107—110.

der GMELIN'schen Untersuchung. Dagegen gelang es FAISST zum ersten Male in den Mergeln einen Gehalt an Alkalien nachzuweisen, wenn auch die Zahlen, welche er hierfür mitteilt, ausserordentlich klein sind; er fand nur etwa $\frac{1}{10}$ ‰. Die von ihm angewandte Methode war freilich keineswegs dazu geeignet, den ganzen Alkaliengehalt zu bestimmen; sie bestand nämlich darin, dass er 50 g von dem gebrannten und feingepulverten Gestein längere Zeit und wiederholt mit Wasser erhitzte, die Lösung filtrierte und dann in dieser Lösung nach Abscheidung von Kalk und Magnesia die Alkalien als kohlen-säure Salze bestimmte. Durch das Brennen der Mergel, welches wohl nicht bei sehr hoher Temperatur erfolgte, hat nur ein teilweises Aufschliessen stattgefunden¹. Auch hätte die Masse, um wenigstens die im zersetzten Teil enthaltenen Alkalien in Lösung zu bringen, mit Säuren und nicht nur mit Wasser behandelt werden sollen; immerhin bleibt es von Interesse, dass FAISST überhaupt Kali (kein Natron) nachweisen konnte. FEHLING und KURR haben schon damals in diesem Kaligehalt des Keupers seine Bedeutung für die Verbesserung der Weinberge gefunden. In ihrem Schlusswort (S. 126) zu dem Text der FAISST'schen Analysen äussern sie sich folgendermassen: „Überblickt man die Analysen, so ist es zunächst „auffallend, dass in den Alkalien überall vorwaltend Kali und immer „weniger Natron gefunden wurde. Der Alkaligehalt steigt in der „Regel mit dem Thongehalt der Kalksteine und ist am beträcht- „lichsten in den thonreichen Zwischenschichten“ (eine Beobachtung, welche sich hier besonders auf die Mergel des Muschelkalks bezieht, sich aber nach meinen Untersuchungen auch auf die Mergel des bunten Keupers ausdehnen lässt). „Unter allen analysierten Ge- „steinen nehmen die thonigen Dolomite des Muschelkalks, die überall „in weit verbreiteten regelmässigen Bänken anstehen, sodann die „zwischen den einzelnen Bänken des Hauptmuschelkalks befind- „lichen thonigen Zwischenschichten und die Thonmergel der Keuper- „und Juraformation am meisten Teil an der Bildung des Acker- „bodens und liefern auch durchschnittlich einen sehr fruchtbaren „Boden. Die Keupermergel werden häufig zur Verbesserung sandiger „Bodenarten und zur Düngung der Weinberge benutzt und liefern „bei ihrer allmählichen Verwitterung eine reichhaltige Quelle von „Kalisalzen für die Pflanzenwelt.“

¹ Vergl. die Deville'sche Methode der Aufschliessung von Silikaten z. B. in Rose-Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, Bd. 2. 1871. S. 656.

FEHLING und KURR stützen sich also bei dieser letzten Behauptung nur auf den Nachweis von etwa $\frac{1}{10}$ % Kali. Wie viel mehr muss die Wichtigkeit der Keupermergel für die Landwirtschaft betont werden, wenn sich nachweisen lässt, dass diese Schichten bis nahezu 5 % Kali und zwar zum grösseren Teil in leicht löslicher Verbindung enthalten, wie das aus den später mitgeteilten Analysen zu ersehen ist.

E. WOLFF veröffentlichte 1863 seine Untersuchungen über sechs Hohenheimer Bodenarten, unter denen sich auch die Analyse eines Keupermergels befindet. Wenn auch das Gestein nach den Analysen WOLFF's mancherlei Ähnlichkeit mit meinen bunten Mergeln zu haben scheint, so muss ich diese WOLFF'schen Untersuchungen hier unberücksichtigt lassen, da dieselben sich auf Gesteine aus einem andern Horizont, nämlich auf die über dem Stubensandstein liegenden Knollenmergel beziehen. WOLFF hebt übrigens (ebenso wie THÜRACH in seinen Erläuterungen zu Blatt Sinsheim, 1895) auch den Kali-reichtum besonders hervor. Er fand 2,55 % Kali und 0,20 % Natron in einem etwa 12 % Karbonat enthaltenden Gestein.

II. Makroskopische und mikroskopische Beschreibung. Bauschanalyse von vier Mergeln.

Die untersuchten Gesteinsproben stammen von Schloss Roseck, Gem. Unter-Jesingen, 2 Stunden nordwestlich von Tübingen, wo sie an einer steilen aus sehr frischem Material sich aufbauenden Halde gesammelt worden sind. Probe IV, welche von Herrn Gutsbesitzer GUOTH eingeschickt wurde, enthält wenig Karbonate und baut sich hauptsächlich aus rotem Mergel, der von kleineren Lagen grünen Mergels durchsetzt ist, auf. Die übrigen drei Proben habe ich im Herbst 1898 selbst gesammelt und darauf geachtet, möglichst einheitliches Material aus den in Härte und Farbe am stärksten voneinander abweichenden Mergelbänken zu erhalten. Probe I stellt einen ausgesprochen schieferigen, dunkelbraunroten Mergel dar, der sich leicht in einzelne Platten von einigen Millimetern Dicke spalten lässt. Er tritt an der erwähnten Halde in mehreren Schichten von 10—20 cm Mächtigkeit auf. Probe II ist infolge des viel höheren Karbonatgehaltes (siehe Analyse S. 13) wesentlich härter; die schieferige Struktur ist vollständig verschwunden. Diese Bänke von hartem hellbraunroten Mergel wechsellagern vielfach mit dem Gestein von Probe I; ihre Mächtigkeit ist etwas grösser, als die der schieferigen Mergel. Das Ausgangsmaterial für die dritte Gesteinsprobe (III)

bilden die grünen Mergelbänke, welche ebenfalls mit den beiden ersten wechsellagern, aber an der Fundstelle und wohl auch anderwärts nie die Ausdehnung der roten Mergel erreichen, indem sie meistens schon nach ein oder zwei Metern Verlauf auszukeilen pflegen. Diese grünen Mergel schliessen sich in Bezug auf ihre Festigkeit mehr an die harten, als an die thonig-schieferigen Varietäten an, was sich hauptsächlich aus ihrem Karbonatreichtum erklären lässt (siehe Analyse III, S. 13); indessen werden sie gelegentlich recht karbonatarm, wobei sie dann auch mehr schieferigen Charakter annehmen.

Bei der Beobachtung mit blossem Auge oder mit der Lupe lassen sich in allen vier Proben kaum irgendwelche Mineralien mit Sicherheit erkennen, es sei denn, dass man hier und da ein Korn von etwa $\frac{1}{10}$ mm Grösse als Quarz ansprechen wollte. Nur auf den frisch hergestellten Teilungsflächen des schieferigen Mergels erkennt man zuweilen ein in sehr dünnen Lagen auftretendes glimmerndes Mineral, welches vielleicht Glimmer, möglicherweise aber auch Kaolin ist.

Nach der mikroskopischen Untersuchung der Dünnschliffe bestehen die grössten Gesteinsgemengteile von etwa 0,1 mm Ausdehnung aus unregelmässig begrenzten Quarzbruchstücken, die durchaus den Charakter der Tiefengesteinsquarze besitzen und gelegentlich auch Einschlüsse mit spontan beweglichen Libellen zeigen. Neubildungen von Quarz scheinen nicht stattgefunden zu haben, wenigstens lassen die eckigen Bruchstücke dieses Minerals keine Anwachszone erkennen. Orthoklas ist ebenfalls mit Sicherheit nachzuweisen. Hier und da wurde ein nach dem Albitgesetz verzwillingter, rechteckiger Plagioklas beobachtet. Farblose, ausgefaserte Blättchen können nach ihrem optischen Verhalten Muskovit sein. Der ausserordentlich wechselnde Karbonatgehalt tritt auch bei Untersuchung der Dünnschliffe deutlich hervor, obgleich man von vornherein nicht erwarten darf, dass die relativen Mengen der Bestandteile, wie sie in den analysierten Durchschnittsproben vorhanden sind, auch in dem einen oder andern Dünnschliff in genau der gleichen Verteilung auftreten. Die Analyse gibt die Durchschnittszusammensetzung von etwa 6 bis 10 kg Gestein einer mehr oder weniger homogen aussehenden Schicht wieder, wobei man nicht vergessen darf, dass diese Homogenität rein äusserlich sein kann und sich also auf den inneren Bau nicht zu erstrecken braucht.

Die Karbonate, welche, wie hier vorausgeschickt werden möge,

aus sehr magnesiareichen isomorphen Mischungen von CaCO_3 und MgCO_3 bestehen, treten in zwei verschiedenen Formen auf. Die eine Form besteht aus Grundrhomboëdern R, welche in den schieferigen Mergeln 0,04 mm, in den karbonatreicheren Gesteinen etwa die doppelte Ausdehnung erreichen. Die andere Form stellt sich in Gestalt äusserst feiner und feinsten Schüppchen und Pünktchen von höchstens 0,01 mm Grösse dar, welche bei ihren lebhaften Polarisationsfarben erster bis dritter Ordnung auf den ersten Blick wohl mit Glimmer verwechselt werden könnten, wenn man ihre ausserordentlich geringe Ausdehnung oder die angewandte Vergrösserung nicht kennt. Beide Ausbildungsformen finden sich in relativ grossen Mengen in den karbonatarmen Schichten, während die karbonatreicheren Gesteine fast nur Grundrhomboëder R erkennen lassen. Die weiter unten folgenden Analysen werden zeigen, dass die Karbonate in den schieferigen und harten Mergeln verschieden zusammengesetzt sind, woraus man wohl schliessen darf, dass die Karbonate jener beiden Ausbildungsformen verschiedene chemische Zusammensetzung haben.

Von Zwillingstreifung der Karbonatkrystalle ist in keinem der neun von allen vier Proben hergestellten Dünnschliffen auch nur die geringste Spur zu bemerken. Es fragt sich, wie weit man aus dieser Thatsache auf die Abwesenheit von reinem kohlen-sauren Kalk schliessen darf. v. INOSTRANZEFF¹ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, „dass beim reinen Kalksteine lauter Körner mit ausgezeichneter Zwillingstreifung, beim reinen Dolomit lauter Körner ohne eine solche zu beobachten sind und dass in den Präparaten der zwischenliegenden Kalksteine die Anzahl der Körner ohne Zwillingstreifung im Verhältnisse der durch die Analyse konstatierten Zunahme des Gehaltes an Dolomit wächst.“ Aber diese Schlussfolgerung giebt nur in grossen Zügen die Resultate seiner Beobachtung wieder. An dem körnigen Dolomit von Tiodia (Gouv. Olonetz) fand er in der ganzen Menge der untersuchten Präparate nirgends eine Zwillingstreifung und doch giebt die Analyse von A. STUCKENBERG neben 97,78 % Dolomit 2,22 % Calcit an. INOSTRANZEFF nennt dieses Gestein einen reinen Dolomit, als was er aber doch wohl nur annäherungsweise angesehen werden kann. Das Gestein scheint nach der Skizze eines Dünnschliffes sehr grobkörnig zu sein, so dass die

¹ v. Inostranzeff, Tschermak's Mineralog. Mittheilungen. 1872. S. 49 und Taf. III Fig. 8.

Einschränkung DOELTER's¹, wonach die Zwillingstreifung nur bei ausnahmsweise grobkörnigen Gesteinen auftritt, hier kaum als stichhaltiger Einwand gilt. Ein einfaches Übersehen von 2,22 % Calcit ist wohl nur dann möglich, wenn dieser Kalk in äusserst fein verteilter Form im Schliff auftritt, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man bedenkt, dass bei einem Gesichtsfeld mit dem scheinbaren Durchmesser von 10 cm der Calcit in einer Fläche zusammengehäuft gedacht einen Kreis von 1½ cm Durchmesser bilden würde.

Mein karbonatreichstes Gestein (Keuper II) könnte, wenn es nicht aus einer isomorphen Mischung von CaCO_3 und MgCO_3 besteht, neben 60 % Normaldolomit 4½ % Calcit enthalten. Diese Calcitmenge hätte, falls sie in grösseren Kryställchen aufträte und Zwillingstreifung besässe, noch viel weniger als die von INOSTRANZEFF im Dolomit von Tiodia nachgewiesene übersehen werden können; denn auf ein Gesichtsfeld von 10 cm scheinbarem Durchmesser würde für den Calcit ein Kreis von über 2 cm Durchmesser kommen. Da aber HIBSCH² gezeigt hat, dass in der That reiner Kalk auch frei von Zwillingstreifung sein kann, so ist dieses so charakteristische Merkmal eben leider in Bezug auf die Gegenwart oder Abwesenheit von Calcit nicht mehr zu verwerten. Es ist also diese Frage nicht auf mikroskopischem, sondern nur auf chemischem Wege s. w. u. Abschnitt IIIa S. 14 zu entscheiden.

Neben den Karbonaten und dem Quarz treten zwei weitere Mineralien in den Gesteinen in erheblicher Menge auf; ein Chlorit und ein thonartiges Mineral. Diese beiden Silikate finden sich natürlich am reichlichsten in den karbonatärmeren Gesteinsproben. Auf den ersten Blick hat es allerdings den Anschein, als wenn der Chlorit besonders häufig in dem grünen Mergel III auftrete, was aber wohl nur daran liegt, dass er hier in dem lichtgefärbten Gestein viel leichter erkannt wird. Das Mineral zeigt im frischen Zustand die charakteristischen Axenfarben in gelblichen, grünlichen und bläulichen Tönen, von denen die Strahlen, welche parallel der Spaltbarkeit schwingen, immer am stärksten absorbiert werden. Die Zersetzung des Chlorits scheint dadurch eingeleitet zu werden, dass in dem homogenen grünlichen Durchschnitt einige winzige dunkle Pünktchen entstehen (Vergrösserung 1000—1500), die bei grösserer Ausdehnung rot gefärbt sind

¹ Doelter, Verhandlungen der K. K. geol. Reichsanstalt. 1873. S. 167.

² J. E. Hibsich, Jahresber. K. K. Staatsrealschule Pilsen. 1880. S. 7.

und schliesslich das ganze Blättchen zusammenhängend erfüllen. Aus dem grünlichen Mineral ist dann ein dunkelrotbraunes geworden, welches häufig noch lebhaften Pleochroismus erkennen lässt und schon aus diesem Grunde, ferner aber auch wegen der grösseren Durchsichtigkeit, nicht mit Eisenglanz verwechselt werden kann. Daneben findet sich allerdings ein anderes rotbraunes Mineral, welches höchst wahrscheinlich aus Eisenglanz besteht. Für die genetischen Beziehungen der roten und grünen Schichten würde es wichtig sein zu erfahren, ob der Eisenglanz ein weiteres Zersetzungsstadium des Chlorites oder ob er ein ursprünglicher Bestandteil des Sedimentes ist. Nach dem mikroskopischen Verhalten der grünen Keuperschichten bin ich geneigt, das erstere anzunehmen, denn in diesen grünen Mergeln findet sich nicht das erste rote Zersetzungsprodukt des Chlorits und wie ich nun schliessen möchte, infolgedessen auch kein Eisenglanz. Wenn der Chlorit hier überhaupt eine Umwandlung erfahren hat, so macht diese sich nur in einem etwas stärkeren Pleochroismus, in welchem braune Töne hervortreten, bemerkbar.

Über die Entstehung des Eisenglanzes in den roten Schichten würde man nicht mehr im Zweifel sein, wenn man sich ein Urteil über die Entstehung der Karbonate gebildet hätte. Wenn man nämlich annehmen will, dass die Karbonate in der jetzt vorliegenden Form primäre Bildungen sind, so folgt daraus notwendig die nicht-primäre Natur des Eisenoxyds, da bei einem gleichzeitigen Absatz von Dolomit und Eisenoxyd aus der gleichen Lösung der Dolomit notwendigerweise Eisenglanzblättchen hätte umschliessen müssen, wovon aber nichts beobachtet wurde. Ist der Dolomit aber kein primäres Absatzgebilde, sondern vielleicht durch Umkrystallisieren entstanden, so lässt sich die Frage nach der primären oder sekundären Natur des Eisenoxyds nicht sicher entscheiden. Nach den Zersetzungserscheinungen der Chlorite spricht, wie gesagt, die grössere Wahrscheinlichkeit für seine sekundäre Entstehung, freilich komme ich dann in Bezug auf die genetischen Beziehungen zwischen grünem und rotem Mergel zu dem umgekehrten Resultat wie QUENSTEDT. Er sagt bei Besprechung des bunten Mergels¹: „Rot ist die allgemein vorherrschende Eisenoxydfarbe, durch dessen „Zerstörung das Berggrün an die Stelle tritt. Die Entfärbung geht „gewöhnlich von Fugen oder heterogenen Beimischungen aus. Da-

¹ Quenstedt, Begleitworte zu Atlas-Blatt Tübingen. Stuttgart. 1865, S. 4

„her pfl egt oben, wo der krystallisierte Sandstein und die harten „Steinmergel sich einlagern, das Grün ansehnlichere Ausbreitung zu „gewinnen, als unten, wo der rote Thon wohl 40' mächtig in geschlossen en Massen über dem Schilfsandstein auftritt.“ Nach QUENSTEDT's Auffassung sind also die grünen Mergel die ersten Umwandlungsprodukte, nach meiner Vermutung die letzten Reste des ursprünglichen Sediments. Eine sichere Entscheidung zu treffen, bin ich zur Zeit nicht in der Lage. Die Menge des als Eisenoxyd angesprochenen rotbraunen Minerals ist nicht gross, wenn dies auch beim Vergleich der roten und grünen Schichten auf den ersten Blick anders scheinen könnte. Bei Anwendung sehr starker Vergrösserungen¹ überzeugt man sich bald von den ausserordentlich geringen Dimensionen der den ganzen Schliff staubartig bedeckenden Einzelblättchen und -Schüppchen. Ihre Gesamtmenge beträgt vielleicht nicht einmal ein Prozent des ganzen Gesteins, dessen rote Farbe mehr durch das Zersetzung sprodukt des Chlorits hervorgerufen sein mag als durch den Eisenglanz.

. Ausser Dolomit, Quarz und Chlorit bildet die Hauptmasse der Gesteine ein farbloses Mineral ohne krystallographische Begrenzung. Seine Lichtbrechung entspricht ziemlich genau der des Kanada-Balsams oder ist wohl auch ein wenig höher; seine Doppelbrechung ist sehr gering und lässt sich fast immer erst bei Anwendung eines Gipsblattes vom Rot I. Ord. wahrnehmen. Bei der Beobachtung zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen hat es zuerst den Anschein, als wenn ein grosser Teil der Schliche isotrop wäre; genauere Beobachtungen lassen aber starke Zweifel auftauchen, ob überhaupt ein isotropes Mineral in solchen Mengen oder in solcher Verteilung vorhanden ist, dass es im Dünnschliff auffällt. Wo immer bei etwa 250facher Vergrösserung eine scheinbar isotrope Stelle zum Vorschein kam, wurde bei stärkerer (bis 1500facher) Vergrösserung und bei Anwendung des Gipsblattes schwache Doppelbrechung wahrgenommen. Wahrscheinlich haben wir in diesem reichlich vorhandenen, in sehr fein verteilter Form auftretenden Mineral jenes aus den analytischen Untersuchungen folgende wasserhaltige Thonerdesilikat zu suchen (cfr. S. 25). Echter Kaolin konnte in den Schliffen nur gelegentlich in nesterförmigen Anhäufungen beobachtet werden.

¹ Herr Prof. Blochmann war so liebenswürdig, mir zu diesen recht schwierigen Untersuchungen ein Zeiss'sches Mikroskop mit Apochromat-Objektiv zu leihen. Der Hauptvorteil dieses Instrumentes liegt in der Anwendung des sehr grossen und sehr lichtstarken Abbé'schen Beleuchtungsapparates.

Seine schuppigen Aggregate zeigen über eine grössere Strecke hin gleiche optische Orientierung, woraus man wohl auf sekundäre Entstehung schliessen darf.

Nächst den besprochenen Mineralien tritt farbloser Glimmer häufiger, dunkler Glimmer mit starkem Pleochroismus dagegen seltener auf. Schliesslich finden sich gelegentlich viele Mineralien — unter denen auch Zirkon-Kryställchen und Rutil in Form der sogenannten Thonschiefernädelchen bestimmt werden konnten — die aber alle nur einen sehr kleinen Bruchteil des Gesteins ausmachen.

Bei der ausserordentlichen Feinkörnigkeit des Gesteins hat die mikroskopische Untersuchung mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen, so dass die oben mitgeteilten Resultate erst durch analytische Belege grössere Sicherheit gewinnen können. Eine Trennung der einzelnen Mineralien mittelst schwerer Lösungen lässt sich höchst wahrscheinlich nur für Quarz und Feldspat mit Erfolg durchführen. Man muss daher in diesem Fall wieder auf die von GMELIN. eingeführte Partialanalyse zurückgreifen, um einige weitere Anhaltspunkte für die Natur der Mineralien und ihre relativen Mengen im Gestein zu erhalten. Es ist hinlänglich bekannt, dass bei diesen Partialanalysen und der daraus folgenden Berechnung der Mineralien kleine Fehler der Analysen, wie sie sonst ohne Bedeutung sind, grosse Fehler der Resultate verursachen können; um nun meine eigenen analytischen Arbeiten zu kontrollieren, sandte ich an Herrn Privatdocenten Dr. DITTRICH in Heidelberg einen Teil der bereits von mir fein gepulverten und zur Analyse fertig hergerichteten Durchschnittsproben mit der Bitte, je eine Bauschanalyse auszuführen. DITTRICH's Analysen sind im folgenden mit D, die meinigen mit W bezeichnet. Je zwei dieser Analysen beziehen sich also auf das absolut gleiche lufttrockene Pulver. Das Material der Analysen von I, II und III ist aus je 6 bis 10 kg Gestein gewonnen, indem diese Mengen systematisch zerkleinert, gemischt, ausgebreitet und geteilt wurden, bis schliesslich 50 bis 100 g übrig blieben, die nun genau der Durchschnittszusammensetzung jener Mergelbänke entsprechen dürften. Analysenmaterial IV entstammt einer etwas kleineren Menge.

Auf Baryum, Strontium, Lithium und Fluor wurde mit negativem Ergebnis geprüft. Schwefelsäure, Salzsäure und organische Substanz waren in sehr geringen Mengen vorhanden. Titansäure ist nach dem mikroskopischen Befund im Gestein enthalten, ihr

Gewicht ist aber zu gering, um analytisch bestimmt zu werden. Die Zusammensetzung der lufttrockenen Mergel, wie dieselbe von Dr. DITTRICH (D) und mir (W) gefunden wurde, ist in der folgenden Tabelle mitgeteilt. Viele dieser Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen. Einzelheiten und Diskussion der Analysen siehe Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 32. 1899. Septemberheft.

	Keuper I		Keuper IV		Keuper III		Keuper II	
	W	D	W	D	W	D	W	D
Si O ₂	47,93	47,59	46,72	46,57	43,46	43,48	19,37	19,35
Al ₂ O ₃	17,39	16,94	15,56	13,97	8,73	8,07	5,66	4,95
Fe ₂ O ₃	7,08	7,74	5,00	5,50	1,35	1,79	2,11	2,65
Fe O	1,45	1,20	1,30	0,96	0,66	0,80	0,66	0,48
Mn O	Spuren	—	—	—	0,06	—	0,06	—
Ca O	2,05	2,06	4,82	5,13	11,48	11,34	20,67	20,18
Mg O	6,94	6,86	6,95	7,06	10,15	10,64	15,88	15,77
K ₂ O	4,58	4,19	4,49	4,52	1,87	2,75	1,27	1,26
Na ₂ O	0,68	1,40	0,58	0,92	0,62	1,01	0,40	0,84
H ₂ O über 108° .	5,42	5,84	4,10	(4,22)	2,40	2,39	2,47	1,75
H ₂ O unter 108°	4,28	4,06	3,56	3,42	1,33	1,14	1,22	1,19
CO ₂	2,07	1,85	7,31	(7,43) ²	17,21	17,37	30,55	31,00
P ₂ O ₅	0,18	0,08	(0,06) ¹	— ²	0,09	0,06	0,07	0,10
Spec. Gew. ³ . . .	100,05	99,81	100,45	99,70	99,41	100,84	100,39	99,52
	2,556	—	—	—	2,686	—	2,753	—

Ich will nun den weiteren Betrachtungen meine Analysenzahlen und nicht die Mittelwerte aus je zwei Analysen zu Grunde legen, nicht etwa weil ich erstere für richtiger halte, sondern weil die später mitgeteilten nur von mir ausgeführten Teilanalysen mit diesen Bauschanalysen in vielfache Beziehungen gesetzt werden und es wohl besser ist, hierbei die Zahlen ein und desselben Analytikers zu verwenden. In der folgenden Tabelle sind meine Analysen auf 100% umgerechnet, nachdem vorher das unter 108° fortgehende Wasser, sowie auch die kleine Menge Phosphorsäure abgezogen und ferner die kleinen Mengen

¹ Wurde nur an etwa 1 g Substanz bestimmt und ist daher wenig zuverlässig; zu meinen anderen Bestimmungen diente die vier- bis fünffache Menge.

² Kohlensäure und Phosphorsäure sind hier nicht bestimmt worden; erstere wurde aus dem Glühverlust und anlehnend an meine Bestimmungen berechnet.

³ Das spezifische Gewicht wurde mittels Jodmethylen gefunden. Die Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen, welche bis zur Einheit der zweiten Decimale voneinander abweichen.

Mangan¹ und Magnesia vereinigt worden sind. Die ganze Menge des über 108° entweichenden Wassers wurde je nach der Temperatur bei der es entwich in vier Teile getrennt, was in der vorigen Tabelle wegen des Vergleichs mit den DITTRICH'schen Analysen nicht geschah,

	I	IV	III	II
SiO ₂	50,14	48,25	44,37	19,55
Al ₂ O ₃	18,19	16,07	8,91	5,71
Fe ₂ O ₃	7,41	5,16	1,38	2,13
FeO	1,52	1,34	0,67	0,67
CaO	2,14	4,98	11,72	20,87
MgO	7,26	7,18	10,39	16,06
K ₂ O	4,79	4,64	1,91	1,28
Na ₂ O	0,71	0,60	0,63	0,40
CO ₂	2,17	7,55	17,57	30,84
H ₂ O über 500°	3,74	} 4,23	1,45	1,89
H ₂ O 350°—500°	1,13		0,64	0,33
H ₂ O 250°—350°	0,17		0,09	0,07
H ₂ O 108°—250°	0,63		0,27	0,20
	100,00	100,00	100,00	100,00

Meine fernere Aufgabe soll nun darin bestehen, die Mineralien, welche nach der mikroskopischen Untersuchung mit einiger Wahrscheinlichkeit oder nur in allgemeinen Umrissen erkannt werden konnten, etwas sicherer zu charakterisieren. Auch will ich die relativen Mengen der sich am Aufbau der Mergel beteiligenden Mineralien wenigstens an einer und zwar der silikatreichsten Probe zu berechnen versuchen, und die andern Proben nur gelegentlich für die Ermittlung des einen oder andern Minerals weiteren Reaktionen unterwerfen.

III. Durch Salzsäure zersetzbarer Teil.

a) Karbonate.

Zunächst entsteht die Frage, in welcher Weise die Kohlensäure gebunden ist. Es zeigt sich, dass bei allen Proben die Kohlensäure nicht hinreicht, um Kalk und Magnesia zu binden und zwar um so weniger, je weniger Karbonate oder umgekehrt, je mehr Silikate das Gestein enthält. Es muss daher unter diesen Silikaten ein solches mit erheblichem Kalk- oder Magnesiagehalt vorhanden sein. Die Frage hat sich dahin beantworten lassen, dass aller Kalk und demnach nicht alle Magnesia an Kohlensäure gebunden ist.

¹ Mangan ist möglicherweise als Karbonat vorhanden, da der aus der salzsauren Lösung erhaltene Kalk ebenso bräunlich gefärbt war, wie der aus dem aufgeschlossenen Gestein gewonnene. Eisenoxydul ist höchst wahrscheinlich nicht als Karbonat vorhanden oder nur zu einem sehr kleinen Teil.

Ich habe diese Untersuchung nur an Keuper I und III ausgeführt und halte mich für berechtigt, anzunehmen, dass Keuper IV und II sich nicht wesentlich anders verhalten. Durch Erwärmung entweder des ursprünglichen lufttrockenen oder des vorher auf 500° erhitzten Pulvers mit etwa zehnpromentiger Salzsäure, soweit dies bei der Kohlensäurebestimmung im GEISSLER'Schen Apparat geschieht — also nicht etwa durch intensives und längeres Kochen —, gingen folgende Mengen Ca O, Mg O und Fe₂ O₃ (auf Fe O umgerechnet) in Lösung :

	Keuper I			Keuper III		
	Ca O	Mg O	Fe O	Ca O	Mg O	Fe O
Gesteinspulver nicht erhitzt	2,12	1,85	0,28			
Gesteinspulver vorher auf 500° erhitzt	2,05	4,94	1,84	11,52	9,26	0,80

Vergleicht man diese Zahlen mit denen auf voriger Seite, so sieht man, dass in der That die ganze Menge des Kalks gelöst wurde, während das für Magnesia besonders bei der ursprünglichen nicht auf 500° erwärmten Substanz keineswegs der Fall ist. Eisen scheint nicht als Eisenkarbonat vorzukommen, denn die aus dem nicht erhitzten Keuper I gelösten 0,28 % machen nur etwa den fünften Teil des im ganzen Gestein vorkommenden Eisenoxyduls aus. Ich lasse es dahingestellt, ob diese kleine Menge FeO in Form des kohlensauren Eisens oder in Form einer leicht löslichen Eisen-silikatverbindung auftritt. Berechnet man die der ganzen Menge Kalk entsprechende Kohlensäure und eine zu dem alsdann übrig bleibenden Rest Kohlensäure gehörende Meng Magnesia, so erhält man aus den Analysen auf voriger Seite für die Karbonate folgende Zahlen :

	I		IV		III		II	
Ca O	2,14%		4,98%		11,72%		20,87%	
CO ₂	1,68%	3,82%	3,91%	8,89%	9,21%	20,93%	16,40%	37,27%
CO ₂	0,49%	0,93%	3,64%	6,95%	8,36%	15,96%	14,44%	27,57%
Mg O	0,44%		3,31%		7,60%		13,13%	
Karbonate . .	4,75%		15,84%		36,89%		64,84%	

Verhältnis der Moleküle von
CaCO₃ zu MgCO₃

	I	IV	III	II
CaCO ₃	100	100	100	100
MgCO ₃	29,0	93,1	90,8	88,1

Hieran schliesst sich nun die weitere Frage, ob diese Karbonate als solche oder in isomorpher Mischung im Gestein vorhanden sind, oder ob ein Gemenge von Normaldolomit und Kalk vorliegt. Schon die drei letzten Verhältniszahlen lassen wenigstens bei den karbonatreicheren Schichten vermuten, dass es sich um isomorphe Mischungen handeln kann, in welchen 10 Moleküle CaCO_3 mit etwa 9 Molekülen MgCO_3 verbunden sind, und dass man es hier nicht mit einem Gemenge von reinem Kalkspat mit reinem Magnesitpat oder von Normaldolomit mit Kalkspat zu thun hat. Es wäre sonst schwer verständlich, dass in Gesteinen mit einem zwischen 16% und 65% schwankenden Karbonatgehalt jedesmal annähernd das gleiche Verhältnis der beiden Karbonate vorhanden sein sollte. Gegen das Auftreten der reinen Verbindungen sprechen aber auch noch andere Beobachtungen.

Zunächst lässt sich durch Erhitzungsversuche nachweisen, dass im Gestein kein freies MgCO_3 und FeCO_3 in irgend erheblichen Mengen auftritt, da diese Verbindungen beim Erhitzen auf 500° entweder einen grossen Teil oder auch alle Kohlensäure verlieren, während bei unserem Keuper kein Verlust an Kohlensäure eintritt. Diese Erhitzungsversuche, deren Resultate sich in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt finden, sind an den Keuperproben I, II und III und an folgenden Karbonaten ausgeführt worden¹:

1. Isländer Doppelspat.
2. Magnesitpat von St. Michael, Steiermark, durch BLATZ in Heidelberg erhalten. Spaltungsrhomboëder etwa 6 cm Durchmesser; besteht fast nur aus kohlenaurer Magnesia.
3. Eisenspat von Haueisen. Kleine Krystallgruppe von etwa 2 cm grossen Rhomboëdern von brauner Farbe. Enthält ausser Eisenkarbonat äusserst geringe Mengen an Kalk und etwas mehr Magnesia.

¹ Die Pulver der letzteren waren vorher alle bei 108° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden; der Gewichtsverlust bis dahin war unbedeutend. Das von mir benutzte Luftbad ist von Herrn Dr. C. Gilbert nach dem von Lothar Meyer angegebenen Prinzip (Ber. d. d. chem. Ges. 1883, S. 1087—1092) konstruiert worden. Eine Beschreibung mit Abbildung findet sich in der 1899 bei F. Pietzcker, Tübingen, erschienenen Broschüre: Dr. C. Gilbert, Methoden zur Bestimmung des Perchlorats im Chile-Salpeter etc. Die Temperatur wurde mittelst eines der aus Borosilikat hergestellten Thermometer, welche ganz neuerdings bis zu Temperaturen von 570° brauchbar sein sollen, abgelesen. Aus Sorge für mein Instrument habe ich die Temperatur nicht über 500° treiben wollen. Der Apparat wird von Edm. Bühler, Mechaniker in Tübingen, angefertigt.

4. Normaldolomit vom Zillerthal mit der Bezeichnung „Derber Bitterspat“ in der hiesigen Sammlung. Enthält viel Kalk, viel Magnesia und Spuren von Eisen. Der Spaltungswinkel wurde zu $73^{\circ} 44' \pm 3'$ gefunden und stimmt also mit Normaldolomit überein.
5. Braunspat von Schemnitz in Ungarn aus der hiesigen Sammlung. Sattelförmige Krystalle, auf welche die Beschreibung von ZEPHAROVICH passt¹. Enthält viel Kalk, viel Magnesia, deutliche Mengen von Eisen und auch etwas Mangan.
6. Dolomit von Blaubeuren aus Weiss-Jura ε. Handstück von gelblichweisser Farbe. Enthält viel Kalk, viel Magnesia, kein Eisen oder nur geringe Spuren, dagegen deutliche Mengen Thonerde und vermutlich auch Kieselsäure, worauf nicht geachtet wurde.
7. Keuper I.
8. „ III.
9. „ II.

	Gewichtsverlust bei Erhitzung auf 500°	Bemerkungen
1. Isländer Doppelspat CaCO_3	Bleibt nach dreistündiger Erhitzung absolut konstant.	
2. Magnesitpat von St. Michael MgCO_3	Nach 2 St. 4 St. 6 St. 23,34% 34,47% 37,31% 8 St. 12 St. 45,56% 49,12%	Gewichtsverlust nach 10 Minuten Glühen auf Gebläse 51,39%. Theorie verlangt für reines MgCO_3 52,38%.
3. Eisenspat von Haueisen FeCO_3	Nach 2 St. 31,71%	Gewichtsverlust nach 10 Minuten Glühen auf Gebläse 32,61%. Theorie verlangt für Übergang von FeCO_3 in Fe_2O_3 31,03%.
4. Normaldolomit vom Zillerthal $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Nach 2 St. 4 St. 0,36% 0,67%	Gewichtsverlust nach 10 Minuten Glühen auf Bunsenbrenner 45,75%, nach weiteren 10 Min. auf Gebläse 45,93%. Theorie verlangt für reines MgCO_3 CaCO_3 47,82%. Material enthielt wohl etwas Brauneisenerz.

¹ Mineralog. Lexikon für das Kaisertum Österreich. Bd. 1. 1859. S. 134.
Jahreshefte d. Vereins f. vaterl. Naturkunde in Württ. 1900.

	Gewichtsverlust bei Erhitzung auf 500°			Bemerkungen		
5. Braunspat von Schemnitz	Nach	2 St. 0,14 %	4 St. 0,18 %	Gewichtsverlust nach 10 Minuten Glühen auf Bunsenbrenner 43,72 %, nach weiteren 10 Min. auf Gebläse 43,99 %.		
6. Dolomit von Blaubeuren	Nach	2 St. 0,52 %	4 St. 1,17 %	Gewichtsverlust nach 10 Minuten Glühen auf Bunsenbrenner 36,76 %, nach weiteren 10 Min. auf Gebläse 36,87 %. Material ist also stark verunreinigt, vermutlich durch „Thon“.		
7. Keuper I	CO ₂ -Gehalt der 17 St. auf 500° erhitzten Pulver	1,96 % CO ₂	Ursprünglicher CO ₂ -Gehalt	2,07 % CO ₂	Die erhitzten Gesteinspulver zeigen eine kleine Abnahme des Kohlensäuregehaltes, welche durchaus innerhalb der Versuchsfehler liegt, so dass also nach dem Verhalten bei höherer Temperatur kein freier Magnesitpat und Eisenspat in diesen Keupermergeln anzunehmen ist.	
8. Keuper III		17,07 % CO ₂				17,21 % CO ₂
9. Keuper II		30,47 % CO ₂				30,55 % CO ₂

Die Erhitzungsversuche haben also dahin geführt, kein freies Magnesiumkarbonat im Keupermergel anzunehmen, so dass jetzt noch zu entscheiden bleibt, ob ein Gemenge von Normaldolomit und Kalkspat oder ob eine isomorphe Mischung von MgCO₃ und CaCO₃, also nicht eine Verbindung nach dem Verhältnis 1 : 1 vorhanden ist. Bei der ersteren Annahme berechnen sich aus den Analysen folgende Mengen für Kalkspat und Normaldolomit:

	I	IV	III	II
CaCO ₃	2,71	0,62	1,93	4,45
MgCO ₃ · CaCO ₃	2,04	15,22	34,96	60,39

Wenn wirklich solche Gemenge vorlägen, so würde also von den beiden Keupern I und III, um diese zunächst einmal herauszugreifen, der letztere weniger reinen kohlensauren Kalk enthalten, als der erstere. Die Gasentwicklung bei der Einwirkung von Essigsäure spricht dagegen, da Keuper III eine etwas lebhaftere Entwicklung von kleinen Kohlensäurebläschen erkennen lässt, als Keuper I. Dieser Versuch kann indessen wohl nicht als ausschlag-

gebend angesehen werden, denn die Unterschiede in dem vielleicht vorhandenen Kalkgehalt sind auf alle Fälle sehr gering, in dem Dolomitgehalt aber sehr gross, und die etwas lebhaftere Gasentwicklung bei III lässt sich leicht durch diesen grösseren Dolomitgehalt erklären. Echte Normaldolomite von verschiedenen Fundorten des Zillerthals werden von kalter Essigsäure ebenfalls langsam angegriffen, und die Gasentwicklung war hier sogar deutlicher als bei den drei Keuperproben. Bei diesen hielt sie gleichen Schritt mit der Konzentration der Karbonate im Gestein, so dass also II am lebhaftesten, I am wenigsten lebhaft Gasbläschen zur Entwicklung kommen liess.

Um nun weitere Stützpunkte für die Auffassung einer isomorphen Mischung oder eines Gemenges von Normaldolomit und Kalkspat zu erhalten, habe ich Keuper I, II und III je mit 2% fein gepulvertem Isländer Doppelspat gemischt und das Verhalten dieser Mischungen gegen Salzsäure, Essigsäure und Aluminiumchloridlösung mit dem Verhalten der reinen Keuperpulver gegen die gleichen Reagentien verglichen. Die LEMBERG'sche Färbemethode¹ im Dünnschliff ist hier nicht gut anzuwenden, weil wegen der leichten Zersetzlichkeit anderer Mineralien wohl ein grosser Teil des Dünnschliffs gefärbt würde. Bei Anwendung von 1 bis 5 g Pulver, wie es hier geschah, stellt man ausserdem die Beobachtung an der 20—100fachen Menge an, da ein grosser Dünnschliff höchstens 50 mg wiegt. Die Salzsäure wurde in einer 5prozentigen, die Essigsäure in einer 30prozentigen, das Aluminiumchlorid in einer 10prozentigen Lösung (auf kristallisiertes Aluminiumchlorid berechnet) angewandt. Die Versuchsanordnung war in allen Fällen genau die gleiche².

Die Einwirkung von Salzsäure auf Keuper I rein und auf Keuper I mit 2% Kalkspat gemischt, war bei dem letzten Pulver eine sehr viel lebhaftere gegenüber dem ersten, als dies bei einer Anreicherung des kohlensauren Kalks um nahezu das Doppelte erwartet werden konnte. Essigsäure und Aluminiumchloridlösung liessen den Unterschied noch deutlicher hervortreten. Bei Keuper II war mittelst Salzsäure kein Unterschied in der Kohlensäureentwicklung zu sehen, was sich sehr wohl dadurch erklärt, dass zwei Drittel der Pulver aus

¹ J. Lemberg, Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. 40. 1888. S. 357.

² Beiläufig möge hier erwähnt werden, dass bei meinen zahlreichen Lösungsversuchen die vielleicht nicht uninteressante Beobachtung gemacht wurde, dass Kalkspat von absoluter Essigsäure, sogenanntem Eisessig, auch bei Siedetemperatur nicht im geringsten angegriffen wird.

Karbonaten bestehen. Dieselben werden, von welcher Zusammensetzung sie auch sein mögen, so kräftig durch Salzsäure angegriffen, dass die Beimengung von 2⁰/₁₀ Kalkspat sich in der Gasentwicklung nicht bemerkbar machen kann. Dagegen liess die Verwendung von Essigsäure die Kohlensäureentwicklung infolge jener Beimengung viel deutlicher hervortreten, als man es erwarten sollte, wenn in diesem Pulver der kohlensaure Kalk von etwa 4¹/₂⁰/₁₀ nur auf etwa 6¹/₂⁰/₁₀ angereichert worden wäre. Bei der Anwendung von Aluminiumchloridlösung wurde für beide karbonatreiche Proben, also für Keuper II und für Keuper III, eine Entscheidung in dem gleichen Sinne wie oben herbeigeführt. Die schwache Gasentwicklung, welche auch durch dieses Reagens bei den reinen Gesteinspulvern stattfindet, steht nicht im Widerspruch mit der Annahme, dass kein freier kohlensaurer Kalk vorhanden sei. Selbst reiner Normaldolomit wird langsam angegriffen, wie dies schon LEMBERG erwähnte und wie auch ich mich durch meine Methode der Bläschenbeobachtung wiederholt überzeugt habe.

Alle diese Beobachtungen würden sich nur gezwungen erklären lassen, wenn man in den Mergeln neben Normaldolomit reinen kohlensauren Kalk annehmen wollte. Die grössere Wahrscheinlichkeit spricht überall für isomorphe Mischungen von CaCO₃ und MgCO₃, die in den drei karbonatreicheren Gesteinen etwa folgende Zusammensetzung haben:



RETGERS hat sich gegen derartige isomorphe Mischungen ausgesprochen, indem er sagt¹, dass die zahlreichen Analysen der Calcium- und Magnesiumkarbonate fast alle auf folgende drei Gruppen zurückzubringen sind:

1. Schwach Mg-haltige Kalkspate.
2. „ Ca-haltige Magnesite.
3. Dolomite, welche konstant aus gleichen Molekülen der beiden einfachen Karbonate bestehen.

Man darf aber nicht vergessen, dass RETGERS zu dieser Auffassung durch theoretische Betrachtungen und Analogieschlüsse gelangte und dass einige Dolomite, bei welchen das Verhältnis Ca : Mg stark von 1 : 1 abweicht, noch nicht als Gemenge von Normaldolomit und Kalkspat erwiesen sind. Solche Gemenge kommen ja unzweifelhaft sehr häufig in der Natur vor. Zu ihnen scheint z. B.

¹ Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. III. Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 6. 1890. S. 228, vergl. auch Retgers und Brauns, Neues Jahrb. f. Min. etc. 1892. I. S. 210.

der von PHILIPPI¹ untersuchte *Conchodon*-Dolomit zu gehören, sowie auch unter den oben untersuchten Karbonaten der Dolomit von Blaubeuren (nach seinem Verhalten bei 500⁰ und gegen Essigsäure). Dieses häufige Auftreten solcher Gemenge erklärt sich aber nach BRAUNS sehr wohl dadurch, „dass aus einer MgCO₃-reicheren Lösung von CaCO₃ oder einer CaCO₃-reicheren Lösung von MgCO₃, neben einem der fast reinen Endglieder, das Doppelsalz Dolomit „sich bildet, das ja viel schwerer löslich ist, als eines der beiden „Glieder.“ Das Auffinden reiner isomorpher Mischungen wird dadurch natürlich sehr erschwert, aber ihre Existenz von vornherein zu leugnen, dazu scheint mir das vorhandene Material nicht genügende Stützpunkte zu bieten; es sind doch wohl nur sehr wenige Karbonate chemisch und mineralogisch geprüft worden. A. CATHREIN² untersuchte einen Dolomit von Schwaz von mittlerer Korngrösse, welcher der Formel 5CaCO₃, 4MgCO₃ entsprach und von ihm als frei von Calcit angesehen wurde. Bei der Annahme eines Gemenges von Normaldolomit und Calcit sollte dieses Gestein zu etwa $\frac{1}{10}$ aus Calcit bestehen. Es war keine Spur von Zwillingsstreifung zu beobachten. Auch ich habe mich wenigstens an einem von zwei mir gütigst von Herrn CATHREIN übersandten Stücken Schwazer Dolomits von dem gänzlichen Mangel an Zwillingsstreifung überzeugen können. Wenn nun auch nach den Beobachtungen von HIBSCH (s. oben S. 9) dieser Mangel nicht entscheidend für die Abwesenheit von Calcit ist, so bedarf es doch weiterer Untersuchung, die ich baldigst anzustellen hoffe, ehe man den Schwazer Dolomit als ein Gemenge von Normaldolomit und Calcit anspricht³.

¹ Die Schlussbemerkung Philippi's, dass das Gemenge von Dolomit und Kalk, wie er es in dem *Conchodon*-Dolomit nachwies, auch mit den Forderungen der neueren kristallographischen Forschung übereinstimme, weil Dolomit und Kalkspat nicht isomorph sind, trifft wohl nicht den Kern dieser Frage. Wenn wirklich noch viele Forscher an der vermittelnden Ansicht einer Isomorphie zwischen Doppelsalzen und einfachen Salzen festgehalten haben sollten, wie das Retgers 1892 annimmt, so herrscht jetzt wohl darüber kein Zweifel mehr, dass Dolomit und Kalkspat sich nicht in jedem Verhältnis mischen können. Die Frage dreht sich schliesslich darum, ob neben dem eigentlichen Normaldolomit eine isomorphe Mischung von der gleichen Zusammensetzung existenzfähig ist. Isomorphe Mischungen von CaCO₃ und MgCO₃, mögen sie nun nach molekularen Mengen oder nach anderen Verhältnissen aufgebaut sein, würden natürlich nicht rhomboëdrisch-tetartoëdrisch krystallisieren.

² A. Cathrein, Jahrb. d. K. K. geol. Reichsanstalt. Bd. 30. 1880. S. 611.

³ Über weitere Arbeiten auf diesem Gebiet vergl. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie. Bd. 3. 1894. S. 492.

b) Chloritisches Mineral.

Die mikroskopische Untersuchung hat ergeben, dass diejenigen Silikate, welche in erheblicher Menge die Gesteine aufbauen, in geringer Zahl auftreten. Auch hat diese Untersuchung gezeigt, dass im grossen und ganzen in allen vier Gesteinsproben die gleichen Mineralien vorkommen. Der im grünen Mergel Keuper III fehlende Eisenglanz möge hier nicht zu hoch angeschlagen werden. Unter der Annahme einer beschränkten Zahl von Silikaten und ihres mehr oder weniger gleichzeitigen Auftretens in allen vier Gesteinsproben lässt sich aus dem Vergleich der Zusammensetzung der karbonatfreien Teile vielleicht schon eine Schlussfolgerung auf die Zusammensetzung eines der vorhandenen Silikate ziehen. In der folgenden Tabelle sind von den Bauschanalysen die Karbonate in Abzug gebracht und die Reste auf 100 % umgerechnet worden:

	I	IV	III	II
Si O ₂	52,64	57,33	70,31	55,60
Al ₂ O ₃	19,10	19,10	14,12	16,24
Fe ₂ O ₃	7,78	6,13	2,19	6,06
Fe O	1,60	1,59	1,06	1,91
Mg O	7,16	4,60	4,42	8,33
K ₂ O	5,03	5,51	3,03	3,64
Na ₂ O	0,74	0,71	1,00	1,14
H ₂ O über 500°	3,92	} 5,03	2,30	5,37
H ₂ O 350°—500°	1,19		1,01	0,94
H ₂ O 250°—350°	0,18		0,14	0,20
H ₂ O 108°—250°	0,66		0,42	0,57
	100,00	100,00	100,00	100,00

Es zeigt sich hier deutlich der Parallelismus in den Zahlen für Wasser und Magnesia. Mit diesen beiden Gemengteilen scheint auch der Gehalt an Eisen und Thonerde wenigstens ungefähr gleichen Schritt zu halten, so dass man hiernach geneigt sein kann, auf ein wasserhaltiges Magnesia-Alumo-Silikat, in welchem ein Teil der Thonerde durch Eisenoxyd vertreten ist, zu schliessen. Vielfach tastende Versuche haben dahin geführt, dass man aus Keuper I und III (Keuper IV und II wurden nicht näher geprüft) ein derartiges Silikat durch nur schwach erwärmte Salzsäure in Lösung bringen kann, während durch kochende Salzsäure mindestens noch ein zweites Silikat von anderer Zusammensetzung gelöst wird. Man erhält nämlich infolge dieses verschieden starken Säureeingriffs Lösungen, in denen die Oxyde in ausserordentlich stark voneinander abweichenden Verhältnissen auftreten. Mögen nun zwei oder mehr lösliche Silikate von

handen sein, jedenfalls lassen sich dieselben ziemlich scharf und schnell von dem in Salzsäure nicht löslichen Teil trennen. Nach einstündigem Kochen gingen von Keuper I 53,70% — CO₂ und H₂O nicht mitgerechnet — in Lösung; weiteres 14stündiges Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbad vermochte nur noch 2,28% in Lösung zu bringen. Für die folgenden Berechnungen vereinige ich diese zweite kleine Portion mit der ersten, schon weil die bei dem unlöslichen Pulver verbleibende Kieselsäure nur einmal, also nach einstündigem Kochen und 14stündigem Erhitzen bestimmt wurde, und diese Kieselsäure zum Teil auch der kleinen Portion angehört.

In der folgenden Tabelle ist unter c der ganze durch kochende Salzsäure in Lösung gegangene Teil von Keuper I angegeben. Unter a findet sich die Zusammensetzung des in nur mässig erwärmter Salzsäure löslichen Teils, wie derselbe sich aus dem ursprünglichen Pulver ausziehen liess, während die Zahlen unter b und d an einem vorher auf 500° erhitzten Pulver erhalten wurden.

Der Vergleich der Zahlen unter a und b lässt wiederum erkennen, dass in dem Gestein ein wasserhaltiges Magnesia-Alumo-Silikat vorhanden sein muss. Ich schliesse dies eben daraus, dass das auf 500° erhitzte Gestein bei genau der gleichen Behandlung viel kräftiger angegriffen wurde als das nicht erhitzte Gestein; es gingen — abgesehen von den Karbonaten — 18,43% gegenüber 4,35% in Lösung.

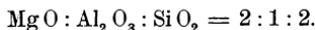
	Keuper I			Keuper III
	Ursprüngliches Pulver, lauwarme Salzsäure a	Auf 500° erwärmtes Pulver, lauwarme Salzsäure b	Ursprüngliches Pulver, kochende Salzsäure c	Auf 500° erwärmtes Pulver, lauwarme Salzsäure d
SiO ₂ . .	1,21%	6,55%	24,44%	2,77%
Al ₂ O ₃ . .	1,06	4,34	11,85	2,10
Fe ₂ O ₃ . .	0,31	2,04	7,77	0,89
CaO . .	2,12	2,05	2,09	11,52
MgO . .	1,85	4,94	6,81	9,26
K ₂ O . .	0,34	0,82	2,72	0,42
Na ₂ O . .	0,04	0,25	0,30	0,30
	6,93%	20,99%	55,98%	27,26%

Zieht man von den obigen Zahlen die ganze Menge CaO und eine der überschüssigen Kohlensäure (cf. S. 14) entsprechende Menge

MgO ab, berechnet den Rest auf 100% und auf Molekularproportionen, so erhält man folgende Verhältnisse. Unter A sind die Prozentzahlen, unter B die Molekularproportionen mitgeteilt; unter C sind die Molekularproportionen für die Sesquioxyde und die Alkalien je vereinigt.

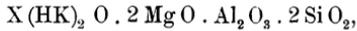
	A				B				C				
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	
Si O ₂	27,8	35,5	45,76	34,7	0,463	0,592	0,763	0,578	}	0,463	0,592	0,763	0,578
Al ₂ O ₃	24,4	23,6	22,19	26,3	0,239	0,231	0,217	0,258		0,283	0,300	0,308	0,327
Fe ₂ O ₃	7,1	11,1	14,55	11,1	0,044	0,069	0,091	0,069	}	0,800	0,600	0,296	0,475
MgO	32,0	24,0	11,85	19,0	0,800	0,600	0,296	0,475		0,097	0,069	0,063	0,115
K ₂ O	7,8	4,5	5,09	5,2	0,083	0,048	0,054	0,055	}	0,014	0,021	0,009	0,060
Na ₂ O	0,9	1,3	0,56	3,7	0,014	0,021	0,009	0,060		100,0	100,0	100,00	100,0

Bei der Diskussion dieser Zahlen muss man bedenken, dass zu ihrer Ermittlung teilweise nur sehr geringe Mengen Substanz analysiert worden sind. So dienten zu den Analysen unter a und d schliesslich nur 76 mg und 96 mg, zu denen unter b und c etwa $\frac{1}{3}$ g und 1 g. Wenn man überhaupt die Annahme für berechtigt hält, dass die Säure die Silikate vollständig und nicht etwa in Bezug auf die verschiedenen Bestandteile verschieden gelöst habe, so darf man nur dort den gelösten Teil nach stöchiometrischen Gesetzen aufgebaut erwarten, wo der Angriff möglichst gelinde erfolgte, weil hier die Chancen für eine fraktionierte Lösung verschiedener Mineralien am günstigsten liegen. Hiernach darf man also von den Zahlen unter c — ganz abgesehen von den Alkalien — nicht erwarten, dass sie einfache Verhältnisse ausdrücken. Denn der leicht lösliche Teil der Silikate hat eine ganz andere Zusammensetzung als der durch kochende Säure in Lösung gehende. Wenn die Zahlen unter a und b nicht unbedeutend voneinander abweichen, so erklärt sich dieses recht wohl durch die zur Analyse bei a verwandte geringe Substanzmenge; und es ist wohl kein Zufall, dass die Zahlen unter b, die bei der Analyse von etwa $\frac{1}{3}$ g Substanz gewonnen wurden, auf folgende einfache Verhältnisse hinweisen:



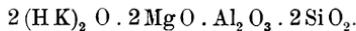
Dagegen muss es als Zufall bezeichnet werden, dass die Zahl für die Summe der Sesquioxyde genau halb so gross gefunden wurde,

wie diejenige für MgO , da höchst wahrscheinlich ein geringer Teil des Eisenoxyds als Eisenoxydul zu verrechnen ist, wodurch jenes Verhältnis eine kleine Störung erfährt. Ferner enthält dieses Silikat Alkalien und sicherlich auch chemisch gebundenes Wasser, so dass seine Formel lauten kann:



worin ein kleiner Teil von Thonerde und Magnesia durch Eisenoxyd oder Eisenoxydul ersetzt ist. Ein Mineral von dieser Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Wenn man sich nun erinnert, dass der Silikatteil aller dieser Gesteine reich an Chlorit ist und dass TSCHERMAK bei seinen Leptochloriten ein Molekül annahm, welches mit dem obigen bis auf dessen unbekanntem Wassergehalt übereinstimmt; wenn man ferner die später (S. 29) noch zu besprechende Ähnlichkeit der Zusammensetzung des löslichen Teils mit Gieseckit, also einem sich zum Teil wenigstens aus Chlorit aufbauenden Mineralgemenge berücksichtigt, so wird man wohl schliessen dürfen, jenes durch mässig erwärmte Salzsäure in Lösung gegangene Mineral sei ein Chlorit. Um die ganze Formel dieses Chlorites zu erhalten, müsste man noch seinen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser kennen, worüber sich aber keine andern als die bereits oben mitgeteilten Angaben machen lassen. Wegen der sonstigen Ähnlichkeit mit der Formel des Strigovit will ich annehmen, dass der im Keuper auftretende Chlorit die Formel habe:



Der wichtigste Einwand, der gegen diese Auffassung gemacht werden kann, betrifft den hohen Alkaliengehalt, doch hat man schon in manchen Chloriten zwischen 1 % und 2 % Alkalien nachgewiesen.

c) Thoniges Mineral.

Ausser dem Chlorit enthält der lösliche Teil von Keuper I mindestens noch ein zweites Silikat in erheblicher Menge, über dessen Zusammensetzung ein Vergleich der Zahlen unter b und c S. 24 vermuten lässt, dass es ein magnesiafreies, aber wohl alkalihaltiges Thoneresilikat von wesentlich saurerem Charakter als der Chlorit ist. Zu einer weiteren Vorstellung der Zusammensetzung kann man gelangen, wenn man von den Zahlen, die sich auf den ganzen löslichen Teil beziehen, die chloritische Substanz nach der eben ermittelten Formel in Abzug bringt. Der Wassergehalt jenes löslichen

Teils lässt sich aus dem Wassergehalt des ganzen Gesteins und des unlöslichen Teils berechnen. In Bezug auf die Oxydationsstufe des Eisens ist noch eine Korrektur anzubringen. Im löslichen Teil sind auf getrocknete und karbonatfreie Substanz berechnet 8,16 % Fe_2O_3 bestimmt worden, während das ganze Gestein überhaupt nur 7,78 % Fe_2O_3 , daneben aber 1,60 % FeO enthält (cfr. S. 22). Es muss also notwendig ein Teil des durch Salzsäure gelösten Eisens aus einer Eisenoxydulverbindung hervorgegangen sein. Sicherlich ist man berechtigt, diesen Teil auf die gefundene Differenz zu veranschlagen, also in dem löslichen Teil 0,38 % FeO anzunehmen. Wenn man das thut, so ergeben weitere Rechnungen ein vollständiges Manko an Glimmer im unlöslichen Teil. Dieser unlösliche Teil enthält aber, wenn auch nicht erhebliche, so doch immerhin deutlich wahrnehmbare Mengen dieses Minerals und baut sich ausserdem aus Feldspat, Quarz und Kaolin, also aus lauter eisenoxydulfreien Mineralien auf. Man wird daher wohl der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man den ganzen Eisenoxydulgehalt dem löslichen Teil zuspricht. Diese Korrektur ist in der Tabelle S. 27 angebracht, die unter I die Zusammensetzung von Keuper I auf getrocknete und karbonatfreie Substanz berechnet, unter Ia und Ib die Zusammensetzung dieser Teile ebenfalls auf getrocknetes und karbonatfreies Material berechnet enthält. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind bestimmt, die andern durch Differenz gefunden worden.

Berechnet man den löslichen Teil auf Molekularproportionen (1 c), und bringt eine den Monoxyden entsprechende Menge Chlorit in Abzug (1 d), so bleibt ein sehr saures wasserhaltiges Alumo-Silikat übrig, dessen Zusammensetzung etwa der Formel $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ oder $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (1 e) entspricht. Die erstere Formel passt auf den Pyrophyllit, gegen dessen Vorkommen hier aber seine Schwerlöslichkeit in Säuren geltend zu machen ist. Schwefelsäure soll ihn nur unvollkommen zersetzen, Salzsäure wird ihn also vermutlich gar nicht angreifen. Man könnte nun daran denken, dass hier ein Mineral auftrete, welches sich zum Pyrophyllit so verhält, wie der Halloysit zum Kaolin, welches sich also vom Pyrophyllit durch einen Gehalt an hygroskopischem Wasser unterscheidet. Eine derartige Verbindung ist der Montmorillonit, dem LE CHATELIER¹ die Formel giebt: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{aqu}$. Über

¹ Le Chatelier, Über die Konstitution der Thone. Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 1. 1887. S. 399.

	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O über 500°	H ₂ O 350–500°	H ₂ O 250–350°	H ₂ O 108–250°	
I. Keuper I bei 108° getrocknet, frei von Karbonaten	52,64	19,10	7,78	1,60	7,16	5,03	0,74	3,92	1,19	0,18	0,66	100,00 %
Ia. Löslicher Teil von Keuper I	25,66	12,44	6,38	1,60	6,65	2,85	0,31	(3,23)	(0,82)	(0,09)	(0,51)	60,54 %
Ib. Unlöslicher Teil von Keuper I	(26,98)	(6,66)	(1,40)	—	(0,51)	(2,18)	(0,43)	0,69	0,37	0,09	0,15	39,46 % ¹
1c. Molekularproportionen des lös- lichen Teils	0,428	0,122	0,040	0,022	0,166	0,030	0,005	0,257				
1d. Chlorit 2(HK) ₂ O . 2(MgFe)O . (AlFe) ₂ O ₃ . 2SiO ₂	0,188	0,062	0,032	0,022	0,166	0,030	0,005	0,153			36,87 %	
1e. „Thon“ 2H ₂ O . Al ₂ O ₃ . 4SiO ₂	0,240	0,060						0,120			22,68 %	
Rest	+ 1,28 % Fe ₂ O ₃							— 0,29 % H ₂ O				

¹ Gefunden wurden 39,19 %.

die Löslichkeitsverhältnisse des Montmorillonit habe ich keine Angaben finden können, vermute aber, dass bei den Mineralien Montmorillonit und Pyrophyllit ähnliche Unterschiede herrschen wie bei Halloysit und Kaolin, von welchen der eine durch Säuren leicht zersetzt, der andere nur sehr schwer angegriffen wird¹. Der Annahme von Montmorillonit in den Mergeln stellt sich indessen die Tatsache entgegen, dass in diesen Gesteinen nach mikroskopischer Untersuchung keine amorphen Verbindungen in erheblichen Mengen vorkommen, während von dem Montmorillonit gerade der amorphe Charakter hervorgehoben wird. Ein Mineral aber, welches im wesentlichen aus Wasser, Thonerde und Kieselsäure besteht², ferner in Säuren löslich und nicht amorph ist, scheint im GÜMBEL'schen Pilolith vorzuliegen, auf welchen Herr Landesgeologe Dr. THÜRACH³ die Freundlichkeit hatte, mich aufmerksam zu machen.

Dieser Pilolith GÜMBEL's⁴, der sich von dem auch als Pilolith bezeichneten Bergleder weniger nach seinem Habitus, als nach seiner chemischen Zusammensetzung unterscheidet, wurde in den Lehrberg-schichten des Fränkischen Keupers, also in genau dem gleichen geologischen Horizont angetroffen, in welchem die von mir untersuchten Mergel auftreten. Seine Zusammensetzung nach GÜMBEL ist unter 1 mitgeteilt, während unter 2 die Zusammensetzung meines nach Abzug des Chlorites vom löslichen Teil übrigbleibenden Restes auf 100 % berechnet angegeben ist. Eine Verbindung von der Formel $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ hat die unter 3, eine solche von der Formel $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ die unter 4 angegebene Zusammensetzung.

	1.	2.	3.	4.
Si O ₂	62,0	62,0	66,7	63,5
Al ₂ O ₃	26,3	29,9	28,3	27,0
H ₂ O	11,7	8,1	5,0	9,5

Wenn der Thon im Mergel wirklich die Zusammensetzung $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ haben sollte, so ist der Überschuss an Sesquioxid (vergl. die Zahlen unter 2 und 4) ganz in der Ordnung, da der gelöste Teil noch den Eisenglanz des Gesteins, sowie auch eine

¹ Sh. Kasai, Die wasserhaltigen Aluminiumsilikate. Inaug.-Dissert. München 1896. S. 19.

² In meinem errechneten Mineral ist sicherlich ein Teil des Wassers durch Alkalien vertreten, was aber bei manchen Thonen vorkommen dürfte. Schlösing fand Thone mit 2%—4% Alkalien. C. R. Bd. 78. 1874. S. 1439.

³ Thürach, Übersicht über die Gliederung des Keupers etc. Geognostische Jahreshefte. Bd. 1. 1888. S. 158.

⁴ GümbeI, Geologie von Bayern, in zwei Teilen. Bd. 2. 1894. S. 756. Anm.

äusserst leicht lösliche, wahrscheinlich kieselsäurefreie Thonerdeverbindung (s. Abschnitt e S. 30) enthalten muss.

Eine Probe des GÜMBEL'schen Minerals verdanke ich der Güte des Herrn Oberbergamtsassessors Dr. v. AMMON. Nach der Untersuchung im Dünnschliff besteht es aus ungeheuer fein verfilzten, doppelbrechenden Nadeln und ausgefranzten Blättchen mit gerader Auslöschung, soweit sich das an diesen wenig scharf begrenzten Gebilden ermitteln liess. Die Richtung der grössten Ausdehnung läuft parallel der kleinsten optischen Elasticität. Das Mineral wird durch Salzsäure stark angegriffen.

Nimmt man an, dass der lösliche Teil der Silikate von Keuper I sich im wesentlichen aus einem Chlorit und einem „Thon“ von den angegebenen Zusammensetzungen aufbaut, so berechnen sich auf getrocknetes und karbonatfreies Gestein bezogen die Mengen dieser beiden Mineralien zu etwa 37⁰/₁₀ und 23⁰/₁₀. Es fehlt dann nur an $\frac{1}{3}$ ⁰/₁₀ H₂O, während etwas mehr als 1⁰/₁₀ Fe₂O₃ übrig bleibt (s. Tabelle S. 27). Das mikroskopische Bild enthält in Bezug auf die Menge des Thons nichts Widerspruchsvolles, doch hätte man weniger Chlorit erwartet, wenn man das noch unzersetzte also in grünen Farben auftretende Mineral berücksichtigt. Meine oben (S. 11) mitgeteilte Beobachtung, dass die rote Farbe des Mergels mehr durch ein Umwandlungsprodukt des Chlorites, als durch reines Eisenoxyd hervorgerufen zu sein schein, mag in dieser Abweichung eine Bestätigung finden.

Die Untersuchung des kieselsäurereichen „Thons“ halte ich ebensowenig für abgeschlossen, als diejenige der chloritischen Substanz. Um sie wirksam zu fördern, bedarf es ausgedehnter Partialanalysen der Thone im weitesten Sinne des Wortes, die um so mehr geboten sein werden, je mehr man in Zukunft auf die petrographische Untersuchung der Sedimente eingeht.

d) Löslicher Teil in seiner Gesamtheit.

Es ist schon oben (S. 25) einmal darauf hingewiesen worden, dass der in Salzsäure lösliche Teil der Silikate in seiner Gesamtheit eine auffallende Ähnlichkeit mit der Zusammensetzung jener Mineralgemenge besitzt, die man als Pinit, Gieseckit, Liebenerit u. s. w. bezeichnet. Diese Gemenge werden zum Teil als dichter Muskovit, zum Teil als ein Gemenge von Muskovit und Chlorit oder Chlorit und Talk beschrieben. Die Bestimmung des Chlorits wird wohl die relativ sicherste sein, während dichter Muskovit und Talk von thon-

artigen Silikaten¹ unter dem Mikroskop nicht ganz leicht zu unterscheiden sind. In der Ähnlichkeit der nachfolgenden Zahlen wird man also einen neuen Anhalt für die Richtigkeit der Berechnung des löslichen Teils erblicken können. Die folgende Tabelle enthält unter

- I die Zusammensetzung der durch Salzsäure zersetzbaren Silikate von Keuper I, aus den Zahlen der Tabelle S. 27 auf 100⁰/₀ berechnet;
- II eine Analyse des Gieseckit von Grönland. HAUER, Jahrb. geol. Reichsanst. Bd. 5. 1854. S. 56; nach DANA, System, 6. Aufl. 1892. S. 622;
- Ia und IIa die gleichen Analysen wie I und II nach Zusammenfassung der Sesquioxide, Monoxyde und Alkalien, sowie neue Berechnung auf 100⁰/₀.

	I	II	Ia	IIa
SiO ₂	42,39	45,88	44,70	47,87
Al ₂ O ₃	20,55	26,93	28,75	28,10
Fe ₂ O ₃	10,54	—	—	—
FeO	2,64	6,30	—	—
MgO	10,98	7,87	13,13	11,86
K ₂ O	4,71	4,84	5,32	5,05
Na ₂ O	0,51	—	—	—
H ₂ O	7,68	6,82	8,10	7,12
	100,00	98,64	100,00	100,00

e) Leichtlösliche Thonerde, Bodenzeolithe oder Geolyte.

Je nachdem man das lufttrockene Pulver von Keuper I mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure kürzere oder längere Zeit behandelt, ändert sich in dem zersetzten Teil das Verhältnis von Kieselsäure und Thonerde. In der folgenden Tabelle sind die Mengen angegeben, welche nach halbstündiger Einwirkung von kalter (Ia), nach vierstündiger Einwirkung von warmer (Ib) und nach 15stündiger Einwirkung von heisser Salzsäure (Ic) in Lösung gingen. Die Behandlung mit kalter Salzsäure erfolgte so gelinde, dass die Kar-

¹ Thugutt sagt (Neues Jahrb. für Min. etc. Beil.-Bd. IX. 1895. S. 623), dass Lemberg in den Zersetzungsprodukten des Phonoliths von Marienfels bei Aussig und des Liebeneritporphyrs von Boscampo bei Predazzo einen sauren Thon, wie z. B. H₂O . Al₂O₃ . 3SiO₂ + aqu. nachgewiesen habe. Von diesem Beweis konnte ich zwar an den angeführten Stellen (Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1877, S. 492 und 1883, S. 559) nichts finden, aber die Bemerkung ist wichtig genug, um sie hier zu erwähnen.

bonate noch nicht einmal vollständig zersetzt waren, und dass nur Spuren von Eisenoxyd in Lösung gingen. In allen drei Fällen ist die Kieselsäure, welche sich aus dem unveränderten, lufttrockenen Gestein durch NaKCO_3 ausziehen lässt, in Abzug gebracht worden, denn von dieser Kieselsäure wird man wohl annehmen dürfen, dass sie nicht in Form eines Thonerdesilikates auftritt.

	Ia	Ib	Ic	Ia	Ib	Ic
	Molekularproportionen					
SiO_2 . . .	0,14	1,08	24,31	1	1	1
Al_2O_3 . . .	0,38	1,06	11,85	1,6	0,6	0,3

Man sieht, dass das Verhältnis von Kieselsäure zu Thonerde sich um so mehr zu gunsten der letzteren verschiebt, je weniger energisch die Säure eingewirkt hat. Eine der leichtlöslichsten Verbindungen des Keuper I ist also ausserordentlich reich an Thonerde, ist vielleicht sogar eine kieselsäurefreie Thonerdeverbindung. Wenn dieses der Fall sein sollte, so fragt es sich, ob man die Verbindung als ein krystallisiertes, wasserhaltiges Aluminiumoxyd ansprechen darf, oder ob es sich um eine amorphe, vielleicht gar kolloidale Thonerde handelt.

Die Thatsache, dass man aus dem intensiv rot gefärbten Gestein eine so gut wie eisenfreie Thonerde ausziehen kann, hatte beim Beginn der Untersuchungen etwas um so überraschenderes, als ich damals noch in der irrthümlichen Meinung befangen war, das Gestein enthalte wasserhaltige, also sehr leicht lösliche Eisenoxyde, wie z. B. Hydrohämait (Turjit) oder Goethit¹. Dass aber Verbindungen in der Natur vorkommen, welche in der Hauptsache aus Thonerde bestehen und leichter löslich sind, als selbst das wasserreichste Eisenoxyd, der Xanthosiderit, zeigen die Untersuchungen von HENATSCH² und LIEBRICH³ über Beauxite. Nun ist es allgemein bekannt, dass

¹ Dass in dem Gestein kein Brauneisenerz vorkommt, zeigt schon seine Farbe. Erhitzungsversuche beweisen die Abwesenheit von Brauneisenerz sowohl wie von Goethit. Brauneisenerz von Neuenbürg verliert von 108°—250° 8½%, also etwa ⅓ seines Wassers, Goethit von Lostwithiel, Cornwall, erleidet bis 250° keinen, von 250°—350° etwa 9% Gewichtsverlust, verliert also beinahe den ganzen Wassergehalt. Auch das Verhalten gegen Essigsäure zeigt deutlich die Abwesenheit von Brauneisenerz. Es wird kein Eisen gelöst und die Flüssigkeit bleibt vollständig klar. Brauneisenerz von Neuenbürg mit Essigsäure gekocht, giebt eine trübe, gelblichbraun gefärbte Flüssigkeit, welche durch kein Filter geklärt wird.

² Henatsch, Über Beauxite und ihre Verarbeitung. Inaug.-Dissert. Breslau 1879.

³ Liebrich, Beitrag zur Kenntnis des Beauxits vom Vogelsberge, Inaug.-Dissert. Zürich 1891.

die Thonerde und ihre Verbindungen erheblich schwerer löslich sind, als die entsprechenden Verbindungen des Eisens. Dieser Unterschied zeigt sich z. B. sehr deutlich bei der Analyse der beiden Oxyde. Thonerde wird vor dem Eisenoxyd gefällt und umgekehrt nach dem Eisenoxyd wieder aufgelöst. Geglühte Thonerde ist überhaupt kaum durch Säuren in Lösung zu bringen, wovon sich jeder Analytiker zu seinem Leidwesen überzeugt haben wird, während die Lösung auch des geglühten Eisenoxyds keine allzugrossen Schwierigkeiten bietet. Ferner ist:

Korund Al_2O_3 schwerer löslich als Eisenglanz Fe_2O_3 ,
 Diaspor $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ schwerer löslich als Goethit $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$,
 Hydrargillit $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ schwerer löslich als Brauneisenerz $3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ¹,
 Kaolin $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ schwerer löslich als Nontronit $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ².

Wenn also aus dem sehr wasserreichen Beauxit eine so gut wie eisenfreie Thonerde sich ausziehen lässt, wie ich mich durch eigene Versuche überzeugen konnte, so ist es wahrscheinlich, dass man es nicht nur mit einer amorphen, sondern mit einer kolloidalen Thonerde zu thun hat.

Die Gegenwart eines solchen kolloidalen Körpers in dem Beauxit scheint auch aus einer auffallenden physikalischen Eigenschaft dieses Gesteins hervorzugehen. Zerreibt man ein etwa erbsengrosses Stück des Vorkommens von Vallon de l'Escaubre bei Aubagne und Camoins les Bains, Bouches du Rhône in einer Achatschale mit Wasser zu einer breiigen Masse, so ist es nachher nicht möglich, die Schale mittelst eines feuchten Tuchs oder Schwamms vom anhaftenden Beauxit zu reinigen, da dieser eine schmierige Beschaffenheit angenommen hat, die erst

¹ Hydrargillit und Brauneisenerz lassen sich eigentlich nicht direkt miteinander vergleichen und mögen nur insofern hier angeführt werden, als die wasserreichere Thonerdeverbindung die wasserärmere Eisenverbindung an Schwerlöslichkeit erheblich übertrifft.

² Nach Weinschenk (Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 28. 1897. S. 156) soll der Nontronit von der Kropfmühle im Passauer Graphitdistrikt ein Eisenkaolin sein. Zirkel sagt (Elemente 13. Aufl. 1898. S. 755): „Chem. Zus. der ganz reinen Substanz nach Weinschenk $\text{H}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ “. Das trifft jedoch nicht ganz zu, denn selbst nach öfterem Schlämmen enthielt das Material noch etwa 20% Hornblende. Wenn auch eine einzige auf ein sehr unreines Vorkommen sich beziehende Analyse meines Erachtens nicht hinreicht, um die Formel eines Minerals von $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ in $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ umzuwandeln, so ist doch die Leichtlöslichkeit dieses Eisensilikats, wie sie von Weinschenk beobachtet wurde, bemerkenswert.

nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure verschwindet. Vergleicht man diese sehr auffallende Eigenschaft des feuchten Beauzit mit dem Zustand unserer im Keupergebiet liegenden Strassen bei feuchtem Wetter, so kann man in der Ansicht nur bestärkt werden, dass im Keuper ebenfalls eine kolloidale Verbindung vorkommt. Die obigen Partialanalysen deuten auf ein Thonerdehydrat hin, doch mag es nicht ausgeschlossen sein, dass in diesem Körper auch etwas kolloidale Kieselsäure enthalten ist und wir also hier lockere Verbindungen antreffen, wie sie auch GROTH in seiner tabellarischen Übersicht etc. 4. Aufl. 1898. S. 112 erwähnt¹.

Verfolgt man die Untersuchungen der Agrikulturchemiker und Agronomen in Bezug auf die im Boden vorhandenen leicht löslichen Stoffe, so begegnet man hier gar nicht selten der Vorstellung, dass in der Natur kolloidale Verbindungen auftreten, denen sogar eine ausserordentlich wichtige Rolle bei der Ernährung der Pflanzen zugeschrieben wird. Diese eigentümlichen Körper scheinen einen Teil dessen auszumachen, was man unter Bodenzeolithen versteht, und es möge mir daher hier gestattet sein, über diesen Begriff, der nach meiner flüchtigen Orientierung in agronomischen Schriften sehr häufig gebraucht wird, einige Worte einzuschalten. Die eben berührten Verbindungen können natürlich nicht als Zeolithe im gewöhnlichen mineralogischen Sinn bezeichnet werden. Ob aber überhaupt unter diesen sogenannten Bodenzeolithen echte Zeolithe vorkommen, ist höchst zweifelhaft. Die Definition, welche GRUNER in seinem Grundriss der Gesteins- und Bodenkunde (Berlin 1896, S. 208) giebt, lautet folgendermassen:

„Die bei der Behandlung der Ackererden mittelst Salzsäure und „kohlen säurehaltigem Wasser in Lösung übergeführten Silikate dürften „Zeolithen angehören, welche den Pflanzen die Nährstoffe in leicht

¹ Der Ansicht Schloesing's, dass die Plasticität der Thone auf die Beimengung eines kolloidalen Thonerdehydrats zurückzuführen sei (C. R. Bd. 78. 1874. S. 1440) hat Kasai widersprochen (Dissert. München 1896. S. 20), indem er sagt, dass der Nakrit von Freiberg, der unter dem Polarisationsmikroskop sich als vollständig krystallinisch erwiesen habe, um so plastischer werde, je feiner man ihn pulverisire. Diese Beobachtung ist aber vielleicht doch nicht ganz stichhaltig, denn die vermutlich in sehr feinen Häuten die Krystalle umgebende kolloidale Thonerde kann bei der mikroskopischen Untersuchung sehr wohl übersehen worden sein. Kasai hat selbst in dem plastischen Kaolin von Zettlitz das Auftreten einer derartigen Thonerde nachgewiesen, ihre Menge beträgt nur wenige Prozent und daher kann zur Hervorrufung der Plasticität wohl ein feines Korn erforderlich sein.

„aufnahmefähiger Form zu bieten im stande sind; ihre Entstehung
 „ist auf die Zersetzung von Silikaten unter Wasseraufnahme zurück-
 „zuführen.“

Wenn hiernach die Zeolithe den Pflanzen die Nährstoffe zu-
 führen sollen, so kann das für einen wichtigen Stoff nämlich für
 die Magnesia nicht zutreffen, weil wir keinen Magnesiazeolith kennen.
 Um zu begreifen, wie eine derartige Definition überhaupt auftauchen
 konnte, muss man auf den Schöpfer dieses Begriffs, nämlich auf
 G. J. MULDER — wie ich AD. MAYER's Lehrbuch der Agrikulturchemie
 Bd. II. 1. S. 98 entnehme — zurückgehen. Er widmet diesen merk-
 würdigen Verbindungen, die, wie es scheint, mehr vermutet als
 sicher erkannt worden sind, in seiner Chemie der Ackerkrume
 (Deutsche Übersetzung Bd. I. 1861. S. 384) ein längeres Kapitel,
 in welchem die Zeolithe nächst dem Quarz und anderen unlöslichen
 Mineralien als Hauptbestandteile des Bodens genannt werden; es
 heisst dort:

„Unter diesem Namen verstehen wir hier und in der Folge
 „die Kieselsäure-Hydrat-Verbindungen des Bodens, in Wasser sehr
 „wenig auflöslich und durch Salzsäure aus dem Boden in Auflösung
 „zu bringen. Gesetzt, eine Ackererde ist mit Wasser ausgezogen,
 „dann sind Salze der Alkalien und Erden, die durch diese Flüssig-
 „keit entfernt werden, ausgetrieben. Wenn nun darauf diese Acker-
 „erde mit verdünnter Salzsäure digeriert wird, wird eine ansehnliche
 „Menge Thonerde, Kieselsäure und auch Kalk, Magnesia, Eisenoxyd
 „entfernt und löst man zugleich Alkalien auf. Diese Substanzen zu-
 „sammen — das Eisenoxyd teilweise, auch teilweise nicht, der Kalk
 „und die Magnesia ebenfalls teilweise oder zum Teil nicht, da diese
 „auch mit Kohlensäure und Phosphorsäure oder Schwefelsäure ge-
 „bunden waren — bilden ein oder mehr Zeolithen, in jeder Erdart
 „anders, aber immer sogenannte in Wasser unauflösliche Körper von
 „der Formel $m\text{SiO}^3 \cdot n\text{RO} + o\text{SiO}^3 \cdot p\text{R}^2\text{O}^3$ und von der Formel
 „ $m\text{SiO}^3 \cdot n\text{RO}$. Die Zeolithen sind die vorzüglich wichtigen Be-
 „standteile des Bodens, welche im Chemismus eine Hauptrolle spielen,
 „im Hydratzustande nicht allein, sondern im gallertartigen Zustande
 „sich befindend, für leichte Zerlegung, Umbildung und Bildung
 „empfindlich sind. Die erste der beiden genannten Verbindungen
 „kommt vorzüglich im Thonerde-reichen Boden, die letztere vorzüg-
 „lich im Thonerde-armen vor, aber in jedem guten Ackerboden beide;
 „darin liegt das wesentliche der Tauglichkeit eines Bodens, denn in
 „ihnen wird aufgenommen und durch sie abgegeben und da sie

„gelatinös, sind es gerade die Substanzen, wodurch der Boden eine „solch ansehnliche Flächenanziehung auf alles ausüben kann, was „mit ihm in Berührung kommt. Wo die Menge gallertartige Kieselsäure in einem Boden geringe ist, füllt die Thonerde die Stelle der Kieselsäure aus und bildet ein Aluminat, welches unauflöslich in Wasser ist, wie die genannten Silikate.“

Die MULDER'schen Zeolithe sind, wie man hieraus sieht, ein Sammelbegriff, welcher mit den eigentlichen Zeolithen nichts weiter gemein hat, als dass er sich auf wasserhaltige, in Säuren leicht lösliche Verbindungen bezieht. Diese Verbindungen können aus Silikaten und Aluminaten bestehen, sie können in krystallisierter oder amorpher oder gar kolloidaler Form auftreten. Man sieht hieraus, dass der Unterschied doch wohl grösser ist, als ihn AD. MAYER und mit ihm vielleicht mancher Agrikulturchemiker auffasst, wenn er (l. c. S. 98) nur von einem etwas abweichenden Sprachgebrauch bei MULDER redet. Die MULDER'schen Bodenzeolithe unterscheiden sich grundsätzlich von den Zeolithen der Mineralogen und der Autor jener Bezeichnung ist bei der Wahl des Namens wohl deswegen nicht glücklich gewesen, weil er eine Gruppe von wenig bekannten Verbindungen mit dem Sammelnamen wohl definierter Mineralien belegte und weil dabei leicht die Vorstellung Raum gewinnt, man wisse nun wirklich, was eigentlich unter Bodenzeolithen zu verstehen sei.

Da es sich aber bei diesen merkwürdigen Körpern um Dinge von grosser Wichtigkeit für die Ernährung der Pflanzen handelt, wovon sich auch der Laie bei der Lektüre agronomischer Schriften bald überzeugen wird, so ist eine eigene Bezeichnung wohl wünschenswert. Ich schlage daher vor, in Zukunft nicht mehr von Bodenzeolithen, sondern von Geolyten ($\gamma\tilde{\iota}$ Erde, $\lambda\acute{\upsilon}\epsilon\iota\nu$ lösen) zu reden, welcher Name auf die Leichtlöslichkeit der Erdbestandteile anspielen soll. Der Name wäre meines Erachtens nur auf jene Verbindungen anzuwenden, welche mineralogisch nicht zu identifizieren sind. Glaubt man also z. B. nach den vorangegangenen Mitteilungen nicht an die Natur des Chlorites $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ oder des Thones $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ oder des kolloidalen Thonerdehydrats, so wären diese Mineralien einzeln oder in ihrer Gesamtheit als Geolyt zu bezeichnen. Hält man sich von der Existenz der einen oder andern dieser Verbindungen überzeugt, so fällt für sie der Name Geolyt fort. Das Wort soll also in genau dem gleichen Umfang wie Bodenzeolith gebraucht werden. Möchten unsere Kenntnisse über

die Bestandteile des Bodens solche Fortschritte machen, dass dieses neue Wort ebenso wie sein altes Synonym bald als überflüssig zu bezeichnen ist.

IV. Durch Salzsäure nicht zersetzbarer Teil.

a) Kaolin.

Da es sich um die Untersuchung von Mergel handelt, so wird es von Interesse sein, zu erfahren, ob wirklich echter Kaolin von der Zusammensetzung $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ vorhanden ist. Dieses Mineral hat sich zwar mit einiger Sicherheit unter dem Mikroskop erkennen lassen, doch ist es gerade bei solchen kryptokrystallinen Aggregaten immer erwünscht, ihre Gegenwart durch analytische Angaben stützen zu können. Die Methode des HerauslöSENS durch kochende Schwefelsäure halte ich für sehr mangelhaft, weil einerseits echter Kaolin ausserordentlich schwer zersetzt wird, anderseits viele Mineralien bei diesem energischen Eingriff in Lösung gebracht werden können, so dass man also hiernach weder sichere Maximal- noch Minimalzahlen für den Kaolin erhält. Ich habe nun gefunden, dass der Kaolin bei der Erhitzung von 350° — 500° von seinen zwei Molekülen Wasser anderthalb Moleküle verliert und benutze daher den innerhalb jener Temperatur beobachteten Gewichtsverlust des ursprünglichen oder des von seinen löslichen Teilen befreiten Gesteins zur Berechnung der Kaolinmenge. Auf diese Weise erhalte ich wenigstens eine nach oben sicher abgegrenzte Zahl und kann also angeben, dass unmöglich mehr als die berechnete Menge Kaolin in dem Gestein vorkommt¹. Diese Maximalzahlen fallen aber für die vorliegenden Mergel ausserordentlich niedrig aus und sind von grösserem Interesse, weil sie zeigen, dass es typische Mergel mit einem sehr geringen Gehalt an echtem Kaolin giebt.

Die Resultate der an vier Kaolinen ausgeführten Erhitzungsversuche sind in der untenstehenden Tabelle mitgeteilt und beziehen sich auf folgende Vorkommen:

¹ Unterhalb 350° ist der Gewichtsverlust beim Kaolin unbedeutend, was mit den Beobachtungen Frenzel's und Hillebrand's übereinstimmt. Ersterer sagt (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 5. 1872. S. 401—404. Ref. Neues Jahrb. f. Min. etc. 1872. S. 949), dass bei der Erhitzung von 100° bis zu einer dem Siedepunkt des Quecksilbers nahekommenen Temperatur kein Gewichtsverlust eintrete. Letzterer (Bull. U. S. Geol. Surv. Nr. 20. 1885. S. 98) setzt die Grenztemperatur auf 330° .

1. Kaolin von Znaym bei Brenditz in Mähren. Eine bereits geschlämmt vorliegende Probe dieses Vorkommens befindet sich in der hiesigen Sammlung. Schneeweisses Pulver. Herr Prof. KOKEN gestattete mir, einen Teil zu benutzen.
2. Kaolin von „China“, geschlämmt; von KRANTZ in Bonn bezogen. Pulver weiss mit einem gelben Stich, nach dem Brennen schneeweiss.
3. Kaolin von Passau, Bayern; in der ursprünglichen Form des Vorkommens von KRANTZ erhalten. Durch Schlämmen von den reichlichen Beimengungen, die aus Quarz bestehen, getrennt. Schneeweisses Pulver.
4. Steinmark von Rochlitz, Sachsen; von KRANTZ erhalten. Zu den Versuchen diente ein zart rosa bis weiss gefärbtes, durchaus homogenes Stück von Nussgrösse. Nach dem Brennen wurde das Pulver schneeweiss.

Gewichtsverlust	Kaolin von				Mittel- werte
	Znaym	China	Passau	Rochlitz	
bis 108°	0,93 %	0,47 %	1,30 %	0,85 %	0,89 %
von 108°—250°	0,22 %	0,21 %	1,01 %	0,28 %	0,43 %
„ 250°—350°	0,24 %	0,27 %	0,85 %	0,34 %	0,43 %
„ 350°—500°	9,75 %	11,19 %	9,92 %	12,07 %	10,73 %
über 500°	1,97 %	1,70 %	1,74 %	1,59 %	1,75 %
von 108° bis zum Glühen	12,18 %	13,37 %	13,52 %	14,28 %	13,34 %

Nach der Formel $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ entsprechen:

1 H_2O	6,98 %
1½ H_2O	10,46 %
2 H_2O	13,95 %

Benutzt man nun die Gewichtsverluste, welche die Keuper bei der Erhitzung von 350°—500° erleiden (cf. S. 14 und 22) zur Berechnung der vielleicht vorhandenen Kaolinmengen im getrockneten oder im karbonatfreien Gestein, so erhält man für die Keuperproben I, II und III folgende Zahlen als erstes Maximum:

	I	III	II
Im getrockneten Gestein	11 %	6 %	3 %
„ karbonatfreien „	11 %	10 %	9 %

So gering diese Zahlen ausfallen, so wüsste ich doch nicht, wie man sie vergrössern könnte, ohne den Boden begründeter Thatsachen

zu verlassen. Es ist sogar wahrscheinlich, dass der Gehalt an Kaolin nicht einmal jene Zahlen erreicht, denn neben diesem Silikat ist ein anderes stark wasserhaltiges vorhanden, welches einen Teil seines Wassers erst bei Erhitzung über 500° verliert. Dieses Silikat mag sehr wohl einige Zehntel Prozent Wasser schon unterhalb 500° entweichen lassen, wodurch dann die Kaolinzahlen um etwa das Zehnfache dieses Betrages erhöht würden, so dass die obigen Werte sehr wohl um einige Prozent zu hoch gefunden sein können. Diese Vermutung ist sogar höchst wahrscheinlich richtig, wenn man Erhitzungsversuche berücksichtigt, welche an dem durch kochende Salzsäure nicht zersetzten Teil von Keuper I ausgeführt wurden. Dieser also in kochender Salzsäure und kohlensaurem Natronkali unlösliche Teil von Keuper I zeigt bei der Erhitzung folgende Gewichtsverluste. Die Zahlen unter Ia beziehen sich auf getrocknetes, die unter Ib auf ausserdem karbonatfreies Pulver.

		Ia	Ib
Gewichtsverlust von	108°—250°	0,14 %	0,15 %
„ „	250°—350°	0,09 %	0,09 %
„ „	350°—500°	0,35 %	0,37 %
„ über	500°	0,66 %	0,69 %

Man sieht nämlich aus diesen Zahlen, dass die unlöslichen Silikate, welche unzweifelhaft allen echten Kaolin enthalten¹, bei der Erhitzung von 350°—500° einen etwa dreimal geringeren Gewichtsverlust erlitten haben, als dies bei dem noch nicht von den löslichen Silikaten befreiten Pulver der Fall war. Der Kaolingehalt wird also in Keuper I vielleicht noch dreimal geringer sein, als dies vorher angegeben wurde und nur etwa 4% betragen. Die Berechnung aus der Analyse des unlöslichen Teils ergibt, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, etwa 7% Kaolin. Diese Zahl steht mit der vorher erwähnten in nicht allzu grossem Widerspruch, da bei derartigen Bestimmungen die Fehlergrenzen nicht zu klein angenommen werden dürfen. In Keuper II und III sind die obigen Zahlen möglicherweise ähnlich zu verkleinern; ich habe dies nicht weiter untersucht.

Man könnte schliesslich glauben, dass bei so kleinen, grössten-

¹ Kontrollversuche zeigten, dass auch nach längerer Erhitzung auf 500° Kaolin nur sehr wenig von heisser Salzsäure angegriffen wird. Nach 36stündigem Erhitzen mit 10prozentiger Salzsäure gingen bei dem Kaolin von Rochlitz neben Spuren von Kieselsäure nur 1½% Thonerde in Lösung; bei dem Kaolin von China war die nach einstündigem Kochen mit 10prozentiger Salzsäure in Lösung gegangene Menge viel geringer.

teils errechneten Mengen in diesen Mergeln überhaupt kein Kaolin vorkomme, dagegen aber spricht die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe, in denen sich doch gelegentlich Kaolin, allerdings in geringen Mengen, hat nachweisen lassen.

b) Berechnung des unlöslichen Teils auf Quarz, Orthoklas, Kaolin und Muskovit.

Die Zusammensetzung der unlöslichen Silikate von Keuper I ist bereits S. 27 mitgeteilt. In Bezug auf den als Wasser angenommenen Gewichtsverlust bei der Erhitzung über 500° möge bemerkt werden, dass 0,69 % vielleicht etwas zu niedrig sind. Der Rückstand enthält Quarz, Feldspat, Kaolin und Glimmer und konnte nicht geschmolzen werden; es ist daher nicht ausgeschlossen, dass ein Teil des im Glimmer vorhandenen Wassers zurückgehalten wurde. Da es sich aber, wie die folgende Rechnung und auch die mikroskopische Untersuchung ergibt, nur um wenig Glimmer handelt, so kann der Fehler nicht sehr ins Gewicht fallen.

Angenommen, dieser unlösliche Teil bestehe aus jenen eben genannten Mineralien, so lassen sich die relativen Mengen derselben berechnen, vorausgesetzt, dass man von dieser Rechnung nicht mehr als eine näherungsweise Orientierung über die Verteilung dieser Mineralien erwartet. Es seien vorhanden:

a	Moleküle Kaolin	$2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
b	„ Muskovit	$2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
c	„ Orthoklas	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
d	„ Quarz	SiO_2

Man erhält dann aus den Molekularproportionen (s. nachstehende Tabelle) folgendes System von Gleichungen:

$$\begin{aligned} a + 3b + c &= 0,074 (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \\ b + c &= 0,030 (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \\ 2a + 2b &= 0,072 \text{H}_2\text{O} \\ 2a + 6b + 6c + d &= 0,450 \text{SiO}_2, \end{aligned}$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} a &= 0,028 \\ b &= 0,008 \\ c &= 0,022 \\ d &= 0,214 \end{aligned}$$

Diese Werte sind im nachfolgenden Schema zur Ermittlung der relativen Mengen jener vier Mineralien verwendet worden. Die rechts angegebenen Zahlen beziehen sich wie diejenigen für Chlorit und Thon in der Tabelle S. 27 auf getrocknetes und karbonatfreies Gestein.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O über 500°	H ₂ O 350–500°	H ₂ O 250–350°	H ₂ O 108–250°	
Unlöslicher Teil von Keuper I . .	26,98	6,66	1,40	0,51	2,18	0,43	0,69	0,37	0,09	0,15	39,46 %
Molekularproportionen	0,450	0,065	0,009	0,013	0,023	0,007	0,072				
Kaolin	0,056	0,028	—	—	—	—	0,056				7,24 %
Muskovit	0,048	0,015	0,009	—	0,008	—	0,016				6,87
Orthoklas	0,132	0,022	—	—	0,015	0,007					12,01
Quarz	0,214	—	—	—	—	—					12,83
Rest	+ 0,51 % MgO										0,51 %

V. Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

Die vorstehende Untersuchung bezieht sich auf einige typisch ausgebildete Mergel des bunten Keupers von Schloss Roseck bei Tübingen. Ihr Zweck war, nicht nur über die chemische, sondern auch über die mineralogische Zusammensetzung dieser pelitischen Sedimente einigen Aufschluss zu erhalten.

Die Gesteine unseres Keuperhorizontes pflegen gewöhnlich als dolomitische Mergel bezeichnet zu werden; wie wenig sie aber auf die landläufige Definition eines Mergels als eines Gemenges von Karbonat und Thon — letzterer gar nicht selten als Kaolin aufgefasst — passen, zeigten gleich die ersten analytischen Versuche. Die Gesteine sind nämlich ausserordentlich reich an Alkali und enthalten chemisch gebundenes Wasser, welches zum grösseren Teil erst oberhalb 500° entweicht, während echter Kaolin wenigstens dreiviertel seines Wassers unterhalb dieser Temperatur verliert. Weitere Untersuchungen haben nachgewiesen, dass diese Mergel in der That nur sehr wenig Kaolin enthalten.

Mikroskopische Studien führen bei so feinkörnigen Gesteinen, wie es die vorliegenden sind, meistens zu wenig befriedigenden Resultaten; doch haben sie hier wenigstens erkennen lassen, dass alle Gesteinsproben, mögen sie nun 5% oder 65% Karbonate enthalten, sich im wesentlichen aus den gleichen Mineralien aufbauen¹. Da aber die Mischung dieser Mineralien, ganz abgesehen von den Karbonaten, in den verschiedenen Proben eine verschiedene ist, so war es möglich, aus dem Verlauf der Veränderungen in den analytischen Zahlen der auf karbonatfreie Substanz umgerechneten Gesteine auf die Zusammensetzung eines Gemengteiles unter den Silikaten zu schliessen. Eine solche vergleichende Betrachtung der Analysen (S. 22) hat zuerst dahin geführt, in den Mergeln ein wasserhaltiges Magnesia-Alumo-Silikat anzunehmen, welches dann auch durch fraktionierte Lösung aus dem Gestein isoliert worden ist. Die Formel dieses Silikats liess sich für MgO , Al_2O_3 und SiO_2 nicht aber für H_2O und K_2O ermitteln. In Bezug auf die ersten drei Bestandteile erhielt ich Verhältnisse, wie sie im Strigovit vorkommen, wobei nur an Stelle des Eisenoxyduls Magnesia zu setzen ist; aber auch in Bezug auf H_2O und K_2O wage ich diese Strigovitformel

¹ Eine Ausnahme macht für den grünen Mergel der Eisenglanz, doch scheint dieser in allen Gesteinsproben, auch in den intensiv rot gefärbten, nicht sehr reichlich vertreten zu sein.

hier anzuwenden, weil die darauf basierende weitere Rechnung zu durchaus wahrscheinlichen Resultaten führt. Der im Mergel vorkommende Chlorit hat alsdann die Zusammensetzung des von TSCHERMAK zur Erklärung der Leptochlorite angenommenen Moleküls $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Ein kleiner Teil der Magnesia ist durch Eisenoxydul, ein grösserer Teil der Thonerde durch Eisenoxyd und ein nicht unerheblicher Teil des Wassers besonders durch Kali, weniger durch Natron vertreten.

Bei diesem stark alkalihaltigen Chlorit könnte man an Glaukonit erinnert werden, auf welchen früher einmal QUENSTEDT die Farbe des grünen Keupermergels zurückgeführt hat¹. Wenn man freilich den Glaukonit nicht anders als einen erdigen, durch Beimengungen verunreinigten Chlorit auffasst, so lässt sich jene Äusserung QUENSTEDT'S allenfalls verteidigen. Da aber die Zusammensetzung des chloritischen Teils recht erheblich von typischen Glaukonitanalysen abweicht und sich auch in keiner meiner Gesteinsproben irgend eine Andeutung jener dem Glaukonit eigentümlichen Ausbildungsform gezeigt hat², so wird man wohl besser thun, den unbestimmten Begriff Glaukonit hier nicht anzuwenden, sondern einfach von Chlorit zu sprechen, für dessen Gegenwart ausser der mikroskopischen Diagnose auch einige analytische Angaben sprechen.

Nächst dem Chlorit, welcher in der silikatreichsten Probe etwa ein Drittel des Gesteins ausmacht, findet sich in dem durch kochende Salzsäure leicht in Lösung zu bringenden Teil des Mergels, ausser Eisenglanz und etwas kolloidaler Thonerde noch ein wasserhaltiges Thonerdesilikat, dem vielleicht die Formel $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ zukommt. Dieses etwa den fünften Teil der silikatreichsten Mergel bildende Mineral gehört also zur grossen Gruppe der Thone; es unterscheidet sich vom eigentlichen Kaolin durch seine viel höhere Acidität und seine Löslichkeit in Salzsäure. Die auf indirektem Wege ermittelte Formel findet eine Stütze in der Zusammensetzung des GÜMBEL'Schen Pilolith, welcher in einem den Rosecker Mergeln genau entsprechenden geologischen Horizont des fränkischen Keuper vorkommt.

Der in Salzsäure unlösliche, etwa zwei Fünftel der karbonatärmsten Schichten ausmachende Teil der Mergel lässt sich ohne

¹ Quenstedt, Handbuch der Mineralogie. 3. Aufl. 1877. S. 295.

² Herr Geh. Bergrat Rosenbusch hatte die Freundlichkeit, mir einige typische Glaukonitschliffe zum Vergleich mit meinen Gesteinen zu zeigen. Auch hat er selbst die Abwesenheit von Glaukonit in meinen Schliffen bestätigt.

Widerspruch mit der mikroskopischen Untersuchung auf Quarz, Orthoklas, Kaolin und Muskovit deuten. Hervorgehoben mag hier nochmals werden, dass echter Kaolin nur einen kleinen Teil der Mergel und zwar sicherlich nicht 11 %, vielleicht 7 %, möglicherweise aber auch noch weniger von der Durchschnittszusammensetzung beträgt.

Die Kohlensäure reicht in keinem der Gesteine aus, um Kalk und Magnesia zu binden. Die ganze Menge des im Gestein vorkommenden Calciumoxyds und infolgedessen nicht die ganze Menge der Magnesia ist an Kohlensäure gebunden. Alle Gesteinsproben enthalten auf ein Molekül kohlensauren Kalk etwas weniger als ein Molekül kohlensaure Magnesia. Nach diesen drei Beobachtungen kann es sich bei der Frage, wie die Karbonate im Gestein auftreten, um folgende Möglichkeiten handeln:

1. Es tritt reiner kohlensaurer Kalk neben reiner kohlensaurer Magnesia auf;
2. es tritt Normaldolomit neben reinem kohlensauren Kalk auf;
3. die beiden Karbonate von Calcium und Magnesium bilden eine isomorphe Mischung, in welcher die beiden Komponenten nicht im Verhältnis 1 : 1 enthalten sind.

Zunächst hat sich mit Sicherheit auf quantitativem Wege nachweisen lassen, dass keine reine kohlensaure Magnesia vorhanden ist; denn nach zweimal achtstündigem Erhitzen des Gesteins auf 500° blieb dessen Kohlensäuregehalt konstant, während reiner Magnesitpat schon nach 4 Stunden mehr als die Hälfte seiner Kohlensäure verliert. Die erste Möglichkeit ist also hiermit ausgeschlossen. Nicht mit der gleichen Sicherheit ist der Nachweis geführt worden, dass kein reiner kohlensaurer Kalk in den Mergeln vorkommt. Immerhin ist nach vergleichenden Beobachtungen der Kohlensäureentwicklung, welche verdünnte Salzsäure oder Essigsäure oder Aluminiumchlorid an den ursprünglichen oder den mit etwas Kalkspat künstlich gemischten Gesteinspulvern hervorruft, die Abwesenheit des reinen kohlensauren Kalks wahrscheinlicher als seine Anwesenheit. Hiernach bleibt für die Form, in welcher die Karbonate auftreten, nur die dritte Möglichkeit, nämlich die einer isomorphen Mischung von CaCO_3 und MgCO_3 abweichend von dem Verhältnis 1 : 1, übrig. In den karbonatreicheren Proben enthält diese Mischung auf 10 Moleküle CaCO_3 etwa 9 Moleküle MgCO_3 , in dem karbonatärmsten Gestein verschiebt sich das Verhältnis noch mehr zu gunsten des kohlensauren Kalks, der aber selbst hier nicht als solcher im Mergel vorhanden zu sein scheint.

Die Zusammensetzung der silikatreichsten Gesteinsprobe, also

des braunroten, schiefrigen Mergels, lässt sich etwa folgendermassen angeben:

Chlorit	33,7 %
Pilolith, GÜMBEL	20,7 %
Eisenglanz	1,2 %
Kaolin	6,6 %
Muskovit	6,3 %
Orthoklas	10,9 %
Quarz	11,6 %
Karbonate	4,7 %
Wasser unter 108°	4,3 %
	100,0 %

Was die Bedeutung der Mergel für die Ernährung der Pflanzen betrifft, so ist an erster Stelle der aussergewöhnliche Reichtum an Kali hervorzuheben, steigt doch der Gehalt an diesem wertvollen Gemengteil in den karbonatärmeren Gesteinen auf nicht weniger als $4\frac{1}{2}\%$ K_2O . Die Fruchtbarkeit dieser Keuperböden wird aber nicht so sehr durch diesen hohen Gehalt, als vielmehr durch die Form, in welcher das Kali auftritt, verursacht. Nur etwa 2% Kali sind an schwer aufschliessbare Mineralien wie Feldspat und Glimmer gebunden, und der Rest, also mehr als die Hälfte der Gesamtmenge, befindet sich in leicht löslichen chloritischen und thonigen Verbindungen. Welch enormen Vorrat der Keuperboden in Bezug auf diesen wichtigen Pflanzennährstoff enthält, ergiebt sich aus einer Berechnung, wonach ein Acker, der nur zum fünften Teil aus den silikatreicheren Mergelschichten gebildet wird, bis zur Tiefe von 30 cm auf ein Hektar nicht weniger als 400 Doppelcentner Kali in leicht löslicher Form enthält. Der Gehalt an Phosphorsäure berechnet sich nach den besseren d. h. an reichlicherem Material ausgeführten Bestimmungen im karbonatfreien Gestein auf $0,17 \pm 0,03\%$ P_2O_5 . Je nach den Karbonatbeimengungen schwankt der Gehalt zwischen $0,07\%$ und $0,18\%$. Diese Zahlen sind nach M. MÄRCKER als mässig bis sehr hoch zu bezeichnen, wobei allerdings hinzugefügt werden muss, dass es noch nicht feststeht, ob der ganze Gehalt an Phosphorsäure in leicht löslicher Form auftritt, also etwa durch Citronensäure in Lösung zu bringen ist. Weitere Untersuchungen der Mergel in Bezug auf ihre agronomische Bedeutung insbesondere ein Studium ihrer physikalischen Eigenschaften musste wegen Mangel an geeigneten Apparaten unterbleiben.

Tübingen, den 5. Juli 1899.

Anhang.

Analytische Belege¹.

1) Analyse des in warmer (nicht kochender) 10prozentiger Salzsäure löslichen Teils von Keuper I.

1,8198 g Substanz (entsprechend 1,7419 g getrocknete Substanz) gaben 0,0073 g SiO₂, 0,0184 g Al₂O₃, 0,0054 g Fe₂O₃, 0,0369 g CaO, 0,0323 g MgO, 0,0110 g Chloralkalien. Die Alkalien wurden wegen der geringen Menge nicht weiter getrennt; die oben S. 23 mitgeteilten Zahlen sind Schätzungswerte, welche sich innerhalb zulässiger Fehlergrenzen nicht von der Wahrheit entfernen. Aus dem ungelösten Rückstand wurden durch Soda-Pottaschelösung 0,0138 g SiO₂ ausgezogen.

2) Analyse des in warmer (nicht kochender) 10prozentiger Salzsäure gelösten Teils von Keuper I, welcher letzterer vor der Lösung auf 500° erhitzt worden war.

1,8104 g Substanz (entsprechend 1,7329 g getrocknete Substanz) gaben 0,0156 g SiO₂, 0,0753 g Al₂O₃, 0,0354 g Fe₂O₃, 0,0356 g CaO, 0,0857 g MgO, 0,0308 g Chloralkalien, 0,0741 g K₂PtCl₆. Aus dem ungelösten Rückstand wurden durch Soda-Pottaschelösung 0,0980 g SiO₂ ausgezogen.

3) Analyse des in kochender 10prozentiger Salzsäure löslichen Teils von Keuper I.

2,1139 g Substanz (entsprechend 2,0234 g getrocknete Substanz, entsprechend 1,9273 g getrocknete und karbonatfreie Substanz) gaben nach einstündigem Kochen in Lösung: 0,0041 g SiO₂, 0,2121 g Al₂O₃ (und P₂O₅), 0,1572 g Fe₂O₃, 0,0423 g CaO, 0,1326 g MgO, 0,0863 g Chloralkalien, 0,2415 g K₂PtCl₆. Die Alkalien enthielten noch 0,0025 g MgCl₂. Nach weiterem 14stündigen Erhitzen auf dem Wasserbad ebenfalls mit 10prozentiger Salzsäure gingen in Lösung: 0,0012 g SiO₂, 0,0315 g Al₂O₃ (mit sehr wenig F₂O₃), 0,0043 g MgO, 0,0150 g Chloralkalien. Letztere wurden proportional den in der ersten Lösung gefundenen Mengen der Einzelalkalien verteilt. Aus dem ungelösten Rückstand wurden durch Soda-Pottaschelösung 0,4892 g SiO₂ ausgezogen.

Gewicht des unzersetzten Teils nach Erhitzung auf 108° 0,7554 g.

Gewichtsverlust nach		2stünd. Erhitzen von 108—250°		
				0,0026 g
"	"	weiterem 2	" " "	108—250 0,0003 "
"	"	2	" " "	250—350 0,0018 "
"	"	weiterem 2	" " "	250—350 0,0000 "
"	"	2	" " "	350—500 0,0065 "
"	"	weiterem 2	" " "	350—500 0,0006 "
"	"	20 Minuten Glühen auf Gebläse		0,0134 "
"	"	weiteren 10 Minuten Glühen auf Gebläse		0,0000 "

4) Analyse des in warmer (nicht kochender) 10prozentiger Salzsäure löslichen Teils von Keuper III, welcher letzterer vor der Lösung auf 500° erhitzt worden war.

1,1842 g Substanz (entsprechend 1,1685 g getrocknete Substanz) gaben 0,0062 g SiO₂, 0,0246 g Al₂O₃, 0,0104 g Fe₂O₃, 0,1346 g CaO (die erste Fällung ergab 0,1394 g, die zweite verunglückte und ist analog einer anderen ganz ähn-

¹ Die analytischen Belege zu den vier Bauschanalysen sind in den Berichten d. d. chem. Ges. Bd. 32. 1899, Sept.-Heft abgedruckt.

lichen Bestimmung aus der ersten berechnet worden), 0,0144 g Chloralkalien, 0,0256 g K_2PtCl_6 . Aus dem ungelösten Rückstand wurden durch Soda-Pottaschelösung 0,0262 g SiO_2 ausgezogen.

5) Leichtlösliche Thonerde in Keuper I.

8,8512 g Substanz eine halbe Stunde lang mit kalter 6prozentiger Salzsäure behandelt, gaben in Lösung 0,0128 g SiO_2 und 0,0340 g Al_2O_3 , welche auch nach dem Glühen nur gelblich gefärbt war und daher nur Spuren von Eisen enthielt. Aus dem Rückstand 0,0087 g Kieselsäure (0,10 %) durch $NaKCO_3$ -Lösung ausgezogen. Diese letztere Kieselsäure war wohl nicht als Silikat vorhanden, weil sich aus dem ursprünglichen Keuperpulver durch $NaKCO_3$ etwa die gleiche Menge Kieselsäure ausziehen lässt. 1,2638 g Substanz gaben auf diese Weise 0,0016 g SiO_2 oder 0,13%. Die erste Zahl 0,10% halte ich für die richtige, wegen der grösseren angewandten Menge (die kleinen Verunreinigungen der Soda-Pottasche waren berücksichtigt).
