Aus dem physikalisch-chemischen Institut der
Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

Beiträge zur Kenntnis der hydrothermalen Silikate.

Von

MAX SCHLÄPFER.

(Als Manuskript eingegangen 3. April 1914.)

Hiezu Tafel I.

Einleitung.

Zur Untersuchung der Bildungsbedingungen der natürlichen Mineralien und Gesteine sind zwei Wege betreten worden, welche sich gegenseitig ergänzen müssen. Die eine Methode, welche man die statistische nennen könnte, bezweckt, die Minerallagerstätten und die Gesteine genau zu beschreiben und daraus wichtige Schlüsse über die gegenseitigen Beziehungen der Mineralien zueinander zu ziehen. Die experimentelle Methode sucht diese Hypothesen durch den Versuch zu bestätigen.

Die Erstarrungsgesteine denkt man sich, wie schon der Name lehrt, durch Erstarren einer flüssigen Silikatschmelze, des sog. Magmas entstanden. Wir müssen annehmen, dass in diesen flüssigen Gesteinsmagmen erhebliche Mengen flüchtiger Bestandteile (Gasmineralisatoren) vorhanden sind. Zu dieser Auffassung führen die Untersuchungen der vulkanischen Exhalationen, der im Eruptivgestein okkludierten Gase, sowie der Mineralien, die flüchtige Bestandteile chemisch gebunden enthalten, wie z. B. Biotit, Turmalin, Flusspat, Apatit und viele andere. Wie neueste Untersuchungen von Day und Shepherd[1]) lehren, welchen es gelang, die flüchtigen Bestandteile direkt aus dem flüssigen Magma eines kleinen Kraters am Lavasee von Kilauea in Hawai zu entnehmen, ist das Wasser, im Gegensatz zu den Befunden von Brun[2]) wenigstens dort an erste Stelle zu setzen. Andere im Magma gelöste Gase sind vorwiegend H_2, N_2, O_2, CO_2, CO, H_2S, SO_2, HCl, Cl_2, CH_4, HF.

Denken wir uns einen abgeschlossenen Magmaherd im Erdinnern, der sich stetig abkühlt, so werden nach und nach, in der

[1]) Compte rendu 1913 II (157), S. 958 und 1028, sowie Bull. geol. Soc. Am 24,573 (1913).

[2]) Brun. Les recherches modernes sur le Volcanisme. Verh. der Schw. Naturf. Ges. 1911, 1, p. 162.

Reihenfolge ihrer Löslichkeit, in der verbleibenden Schmelze die Bestandteile als Mineralien auskrystallisieren. Es reichert sich die Schmelze fortwährend an flüchtigen Komponenten an. Sie verliert dadurch an Viskosität, was die Ausscheidung grösserer Krystalle ermöglicht (Pegmatitstruktur). Zuletzt können die flüchtigen Bestandteile, vorwiegend Wasser, in Hohlräumen zurückbleiben und bei weiterer Abkühlung Mineraldrusen abscheiden.

Durch die statistische Untersuchung findet diese Annahme weitgehende Bestätigung. Besonders im oberen Teil granitischer Lakkolithen finden sich häufig Mineraldrusen. Das dieselben umgebende Gestein zeigt oft Pegmatitstruktur, die weiterhin allmählich in die granitische übergeht. In der die Drusen umgebenden, pegmatitischen Ausbildung vieler Granite (z. B. Ural, Elba, Baveno) finden sich folgende Mineralien[1]): Biotit, Hornblende, Erze, Orthit, und zu innerst, d. h. in unmittelbarer Nähe der Druse, Kalifeldspat (als Mikroklin) und Quarz. Allmählich geht dieser Pegmatit in die eigentliche Druse über, welche die Mineralien in gesetzmässiger Aufeinanderfolge enthält. Von aussen nach innen findet man in vielen Drusen: zuerst (1) Adular, Albit, Quarz und Epidot, dann (2) Fluor- und Bormineralien, wie Turmalin, Axinit, Zinnwaldit, Topas und andere, sowie Beryll; weiter (3) Fluorit, Apatit, Calcit, Chlorite, Epidot und zuletzt (4) Zeolithe.

Je nachdem der Quarz unter- oder oberhalb 576° in stabiler Form auskristallisiert, besitzt er trapezoëdrische Tetartoëdrie (α Quarz) oder Hemiedrie (β Quarz). Da dieser Umwandlungspunkt sehr scharf ist und einmal gebildeter β Quarz beim Abkühlen seine äussere Form beibehält, diente diese Eigenschaft nach Wright und Larsen[2]) dazu, den Quarz als geologisches Thermometer zu benützen. Da festgestellt wurde, dass der Drusenquarz meist der α-Form angehört, können wir annehmen, dass er und die mit ihm gleichzeitig ausgeschiedenen Mineralien unterhalb 576° gebildet wurden, während die die Drusen umgebenden Pegmatite bei etwas höherer Temperatur entstanden sein dürften.

Auch die vulkanischen Eruptionen sind wohl vielfach eine Folge des Gehaltes der Magmen an flüchtigen Bestandteilen.[3]) Um sich über die betreffenden Verhältnisse zu orientieren, muss man von den Komplikationen, die in einem magmatischen System sehr gross sind, absehen und das Wesentliche daran herauszuschälen suchen. Ein wichtiges Charakteristikum für ein Magma ist sicher der Umstand,

[1]) Königsberger, Jahrb. f. Min. **14**. Beil. Bd. S. 118.
[2]) Zt. anorg. Chem. **68** (1910) 338.
[3]) Baur, Chemische Kosmographie S. 85.

dass darin einesteils sehr leicht flüchtige, andernteils sehr schwer schmelzbare Bestandteile ineinander gelöst sind. Man wird daher vor allem die unter solchen Verhältnissen wirksamen physikalisch-chemischen Gesetze untersuchen müssen.

Betrachten wir zu diesem Zwecke die Dampfspannung eines binären Systems, bei dem die Komponente A leicht, die andere B schwer flüchtig, und letztere in ersterer, bei mit der Temperatur steigender Löslichkeit, ziemlich leicht löslich ist. Dies ist z. B. bei dem System Silbernitrat-Wasser der Fall. Da aber bei diesem System infolge Auftretens eines Umwandlungspunktes zwischen rhombischen und hexagonal rhomboedrischem Silbernitrat Komplikationen auftreten, deren Berücksichtigung in unserer Betrachtung nur stören könnte, ziehe ich es vor, den Fall an einem schematisierten Beispiel zu erläutern.

Untersuchen wir ein solches System bei einem hohen Drucke, der wenigstens immer höher als seine Dampftension sein muss, so haben wir eine Lösungskurve, die sich von den bekannten Schmelzkurven, z. B. zweier Metalle ineinander, in keinem wesentlichen Punkte unterscheidet. In der schematischen Figur 1*a* (Schnitt durch die Raumfigur beim Druck p_1), bedeutet jeder Punkt der Linie $A_s' E'$ die Konzentration der Lösung, die bei festem A bei der durch seine T-Coordinate gegebenen Temperatur koexistiert; ebenso jeder Punkt von $B_s' E'$ die Zusammensetzung derjenigen flüssigen Phase, welche mit festem B bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht ist. A^v ist der Schmelzpunkt von A, B_s' derjenige von B, beim Drucke p_1. Bei der durch den Punkt E' bestimmten Temperatur und Konzentration der Lösung koexistieren mit dieser beim Druck p_1, sowohl festes A als auch festes B (Eutektikum). Lassen wir jetzt die mit festem Bodenkörper im Gleichgewicht befindliche Lösung unter ihrem eigenen Dampfdruck stehen, so tritt in der TX-Projektion (Fig. 1*b*) die Kurve $A_s E_2 B_s$ an Stelle von $A'_s E' B'_s$. Sie ist von dieser wenig verschieden, da der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit ein geringer ist. In Fig. 1*b* stellt $A_s E_2 B_s$ schematisch die TX-Projektion der mit Dampf koexistierenden Löslichkeitskurve (Dreiphasenlinie) aller Gemische von A und B dar. A_s zeigt wieder den Schmelzpunkt von A, aber jetzt unter seinem eigenen Dampfdruck, B_s denjenigen von B. E_2 bedeutet den eutektischen oder kryohydratischen Punkt. Die mit der gesättigten Lösung koexistierende Dampfphase besteht praktisch immer aus fast reinem A, da der Dampfdruck von geschmolzenem B sehr klein gewählt ist. Ihre Zusammensetzung wird in Fig. 1*b* durch die gestrichelte Linie $A_s E_1 B_s$ dargestellt. Wie Fig. 1*c* zeigt, sind die Dampfdrucke für

A_s und B_s gering. Bei Zusatz von B sinkt die Dampfspannung des Systems A fest — Lösung noch mehr, bis zum kryohydratischen Punkt E, wo sie mit der Temperatur zugleich ein Minimum erreicht. Lässt man nun A als Bodenkörper verschwinden und an seine Stelle

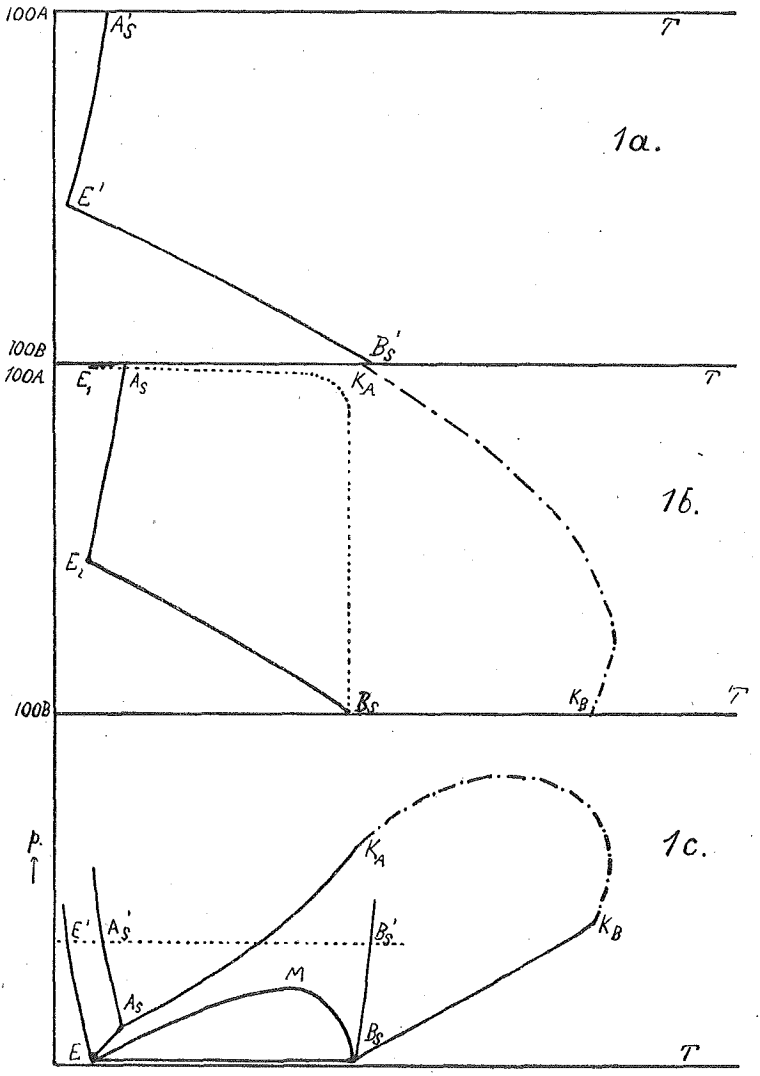

Fig. 1.

festes B treten, so steigt mit zunehmender Temperatur und Konzentration von B in der Lösung der Dampfdruck derselben zuerst bis zu einem Maximum M, um dann bei weiter abnehmender Konzentration von A auf den verschwindend kleinen Betrag von reinem, schmelzendem B zu fallen. Es gibt also ein Gebiet hoher Salzkon-

zentration zwischen B_s und M, wo bei fallender Temperatur, während Salz auskristallisiert, der Dampfdruck steigt. Diese Eigenschaft wurde von E. Baur[1]) zu einem Versuche benützt, die vulkanischen Eruptionen als eine Folge der Zunahme des Dampfdruckes im Magma beim Abkühlen zu erklären.

Jetzt bleibt in Fig. 1 noch die kritische Kurve K_a K_b zu diskutieren, welche in folgendem von Bedeutung sein wird.

Schon 1879 stellten sich Hannay und Hogarth die Frage, ob die Eigenschaft der Flüssigkeiten, feste Körper aufzulösen, nur diesen zukomme oder ob die von van der Waals bewiesene Kontinuität der flüssigen und gasförmigen Phase sich auch auf diese Eigenschaft erstrecke. Ihre Untersuchungen bewiesen eindeutig, dass eine Reihe fester Körper in verschiedenen Lösungsmitteln auch oberhalb des kritischen Punktes gelöst bleiben. Zur Veranschaulichung sei folgender Versuch erwähnt: Wird in einem zugeschmolzenen Rohr eine verdünnte Lösung von wasserfreiem Kobaltchlorid in Aethylalkohol (blaue Lösung) erwärmt, so sieht man in der Nähe der kritischen Temperatur, wie sich die Dampfphase allmählich färbt und bei der kritischen Temperatur genau gleich intensiv blau erscheint wie die Lösung. Diese Farbe behält die fluide Phase auch bei weiterem Erhitzen bei.

Diese Eigenschaft der fluiden Phase, feste Stoffe aufzulösen, erscheint im ersten Moment merkwürdig, weil doch der feste Stoff bei der betreffenden Temperatur noch einen verschwindend kleinen Dampfdruck hat und daher seine Konzentration in der Gasphase ebenfalls sehr klein sein sollte. Es ist dazu zu bemerken, dass wir es hier mit stark komprimierten Gasen zu tun haben, während das Gesetz von Dalton nur für verdünnte gilt.

Wie Centnerszwer[2]) zeigte, wird durch einen gelösten Stoff die kritische Temperatur erhöht, und zwar gilt für sehr verdünnte Lösungen dasselbe Gesetz, das Raoult für die Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung aufgestellt hat. Es ist danach die Erhöhung der kritischen Temperatur der Konzentration der Lösung proportional:

$$\Delta t = K \cdot \frac{s}{M \cdot L}$$

wobei K eine für das Lösungsmittel charakteristische Konstante, L die Menge Lösungsmittel in Gramm, s die Menge des darin gelösten Stoffes in Gramm und M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bedeutet. In der Figur 1 *b* stellen K_A die kritische Temperatur

[1]) Chemische Kosmographie S. 85.

[2]) Zeitschrift f. phys. Chemie **46** (1903), 427.

von A, K_B diejenige von B und jeder Punkt der Kurve $K_A\ K_B$ diejenige einer Lösung von A und B ineinander dar. Nach dem Gesetz von Centnerszwer müsste die Kurve sowohl von K_A als auch von K_B aus aufsteigen. In der PT-Projektion $1c$ sind durch die Kurve $K_A\ K_B$ die zugehörigen kritischen Drucke gegeben.

In dem oben betrachteten Fall ist die Löslichkeit der schwer flüchtigen Komponente bei hoher Temperatur so gross, dass kritische Erscheinungen nur an ungesättigten Lösungen auftreten können. Das steht in Zusammenhang damit, dass die kritische Temperatur des leicht flüchtigen Bestandteils nicht viel unterhalb des Schmelzpunktes des anderen liegt. Paul Niggli[1]) wies zuerst darauf hin, dass für magmatische Verhältnisse ein anderer, zuerst von Smits gefundener Typus in Betracht kommt. Die kritischen Temperaturen der flüchtigen Magmakomponenten liegen nämlich zum grössten Teil unter 200°, die des Wassers, als des wenigst flüchtigen bei 360°, während die übrigen Bestandteils etwa 1000° höher schmelzen. Um für diesen Fall die Verhältnisse überblicken zu können, vereinfachen wir ihn dahin, dass wir wieder ein binäres System betrachten, in welchem die Löslichkeit von B bei der kritischen Temperatur von A relativ gering ist. Dies wird nämlich meist dann der Fall sein, wenn die kritische Temperatur von A weit unter dem Schmelzpunkt von B liegt. Unter diesen Umständen werden sich die Dreiphasenlinie und die kritische Kurve in zwei Punkten schneiden. Dieser Fall wird schematisch dargestellt durch Figur 2. Wie in Figur 1 sind hier von der Raumfigur die TX- und PT-Projektion gezeichnet. Die Kurve $A_s\ E_2\ B_s$ stellt wieder die Dreiphasenlinie dar, wo fest, flüssig und gasförmig nebeneinander beständig sind. Im kryohydratischen Punkt E_2 sind neben der flüssigen und gasförmigen Phase A und B in fester Form stabil. Die Dreiphasenlinie wird auf der Strecke zwischen p und q, den Schnittpunkten mit der kritischen Kurve, unterbrochen. In diesen beiden Punkten treten die kritischen Erscheinungen nämlich an der gesättigten Lösung auf. Zwischen diesen beiden Punkten ist nur fest mit der überkritischen Gasphase (fluide Phase) beständig.

Kühlen wir z. B. ein fluides Gemisch von A und B ab, wobei sich auch der Dampfdruck stetig ändere, so tritt beim Erreichen des Schnittpunktes c mit der kritischen Kurve bei dem entsprechenden kritischen Druck (p_c in Figur $2b$) ein Meniskus auf. Bei weiterem Abkühlen existieren nebeneinander eine ungesättigte Lösung und eine Gasphase bis zu dem Momente, wo die Dreiphasenlinie im Punkte d beim Drucke p_d erreicht ist. In diesem Punkte können festes B,

[1]) Zentralblatt für Min. 1912, S. 321.

Lösung d und Dampf e koexistieren. Bei weiterem Erkalten scheidet sich festes B aus. Die Konzentrationen von B in Lösung und Dampf nehmen längs dq und eq ab. Wie Figur 2*b* zeigt, steigt dabei der Dampfdruck längs dq; gegen q hin nähern sich Lösung und Dampf in ihrer Zusammensetzung gegenseitig und werden in diesem Punkte identisch. Dabei verschwindet der Meniskus wieder. Wir haben nur noch eine fluide Phase neben festem B. Hier existiert nach der Phasenregel keine Zweiphasenlinie mehr, sondern eine Zweiphasen-

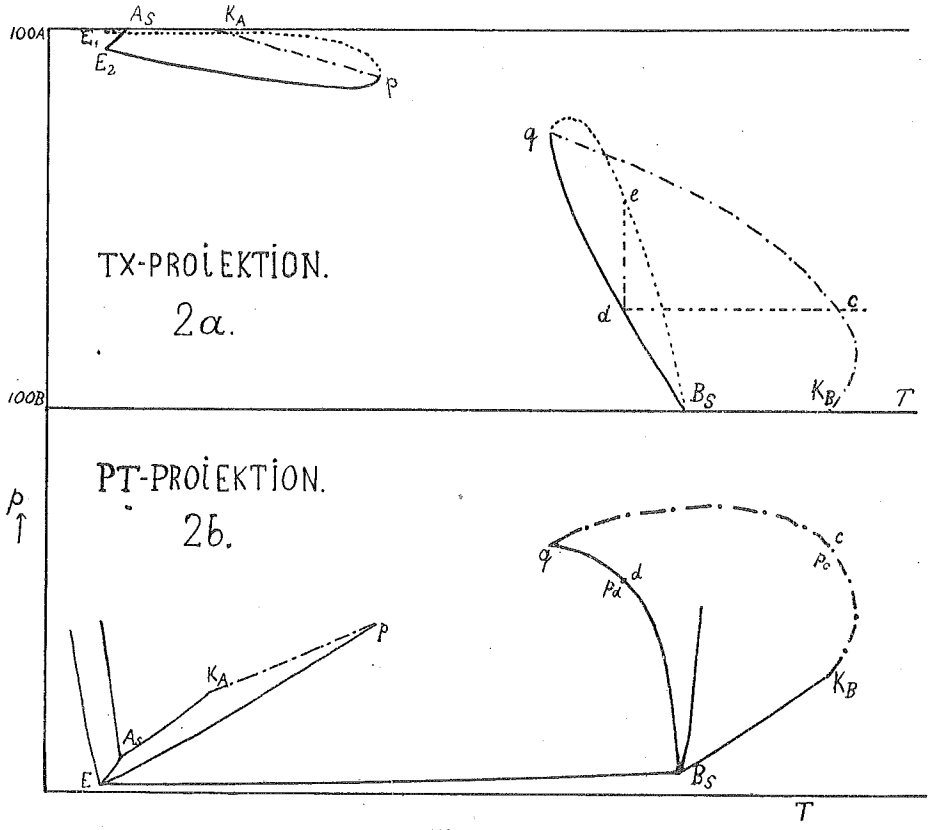

Fig. 2.

fläche im Raum, d. h. bei gegebener Zusammensetzung muss noch ein zweiter Parameter (z. B. Temperatur oder Druck) festgesetzt werden, damit der Zustand des Systems eindeutig bestimmt ist. Da die fluide Phase sehr geringe Viskosität zeigt, können sich aus derselben bei weiterem Abkühlen besonders grosse B-Kristalle bilden. Niggli wies zuerst darauf hin, dass bei Pegmatit- und Drusenbildung Ausscheidung aus fluider Phase eine wichtige Rolle gespielt haben dürfte. Haben wir so den Punkt p erreicht, treten wieder Nebel

auf, es erscheint wieder eine Flüssigkeit neben Dampf und Bodenkörper. In dieser nimmt beim Abkühlen die Löslichkeit kurze Zeit zu unter teilweiser Resorption von B. Beim Dampf findet das Gegenteil statt, so dass beide in ihrer Zusammensetzung rasch divergieren. Bald aber beginnt wieder B sich auszuscheiden bis zum kryohydratischen Punkt E_2. Die mit gesättigter Lösung zwischen p und E koexistierende Dampfphase wird durch pE_1 dargestellt.

Gehen wir jetzt zu den experimentellen Untersuchungsmethoden über. Diese haben den Zweck, die Bildungsbedingungen und Stabilitätsverhältnisse der natürlichen Mineralien an Hand von Laboratoriumsversuchen zu erforschen. Dazu dienen in der Hauptsache zwei Methoden. Die eine arbeitet bei hohen Temperaturen mit Schmelzflüssen in offenen Gefässen; sie kommt für solche Mineralien in Betracht, die aus der Schmelze direkt auskristallisieren können. Nach dieser Art wurden bisher die meisten Mineralsynthesen ausgeführt. Viele Mineralien, wie Orthoklas und Quarz, deren Schmelzen glasig erstarren, sowie solche, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, können nach dieser Methode nicht dargestellt werden. Für ihre Bildung ist die Anwesenheit von Gasmineralisatoren wesentlich. Es lag nahe, zunächst das Wasser, das jederzeit als ein Hauptbestandteil der flüchtigen Magmakomponenten betrachtet wurde, in die zu untersuchenden Systeme einzuführen. So entstand die hydrothermale Synthese, bei welcher die festen Komponenten mit Wasser zusammen in geschlossenen Gefässen auf Temperaturen von 100° an aufwärts bis über die kritische des Wassers hinaus erhitzt werden.

Die ersten Arbeiten über hydrothermale Synthesen, welche hauptsächlich aus den Laboratorien französischer Forscher, wie Sénarmont, Daubrée, Friedel, Sarasin, Chrustschoff u. a.[1]) stammen, begnügten sich damit, die Möglichkeit der Herstellung gewisser Mineralien auf diesem Wege darzutun. Es wurden dabei als Ausgangsmaterialien häufig natürliche Mineralien von oft unbekannter Zusammensetzung benützt oder so komplizierte (physikalisch-chemische) Systeme verwendet, dass sich in bezug auf die Existenzbedingungen der erhaltenen Mineralien kaum Schlüsse ziehen lassen. Auch auf die Kontrolle der Untersuchungsbedingungen wurde dabei gewöhnlich wenig Wert gelegt. E. Baur gebührt das Verdienst, zuerst den Versuch gemacht zu haben, die Lehren der physi-

[1]) Da neulich eine vollständige Bibliographie über hydrothermale Silikatbildung von Paul Niggli und George W. Morey (Zeitschrift f. anorg. Chemie **83** S. 369) erschienen ist, konnte ich es hier unterlassen, einen ausführlichen geschichtlichen Überblick zu geben.

kalischen Chemie auf die hydrothermale Synthese anzuwenden. In seinen beiden Arbeiten über hydrothermale Silikate[1]) stellte er sich die Aufgabe, nach Art der vant'Hoff'schen Untersuchungen über Salzablagerungen Existenzgebiete für die Systeme $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - CaO$ und $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - CaO$ abzugrenzen. Seine Arbeitsmethode bestand darin, dass die festen Komponenten in möglichst amorpher Form mit Wasser zusammen in einer Stahlbombe 12 bis 20 Stunden auf eine Temperatur von 450° erhitzt wurden. Dabei wurde der Bodenkörper meist grösstenteils in feinkristalline Form übergeführt, so dass sich darin bei der mikroskopischen Untersuchung je nach der quantitativen Zusammensetzung des Systems verschiedene Mineralien bestimmen liessen. Baur nahm dabei an, dass auch bei der Temperatur von 450°, bei der er arbeitete, d. h. ca. 100° über dem kritischen Punkt des Wassers, bei allen Zusammensetzungen des Systems Dampf, Lösung und Bodenkörper koexistieren können. Wie aus den weiter oben besprochenen Diagrammen (Fig. 1 und 2) hervorgeht, ist dies nach den Arbeiten von Smits und Niggli nur dann der Fall, wenn die Bodenkörper bei der betreffenden Temperatur in Wasser leicht löslich sind. Dies gilt in den von Baur untersuchten Systemen für reine Alkalien, ihre Aluminate und Silikate. Für kieselsäure- und tonerdereiche Verbindungen, wie Quarz, Feldspat, Korund u. a. trifft dies aber keineswegs zu. Wie Versuche von Königsberger und Müller[2]), welche mit einer besondern Filtriervorrichtung in Wassersilikatsystemen bei Temperaturen von 360° und 420° gesättigte Lösung und Bodenkörper trennten, lehren, ist bei diesen Temperaturen die Löslichkeit vieler Silikate noch sehr gering. In solchen Fällen haben wir es daher mit dem $p\,q$-Typus zu tun, wo bei einer gewissen Temperatur kritische Erscheinungen an gesättigter Lösung auftreten. Je geringer die Löslichkeit des Silikats ist, desto näher rückt diese Temperatur (p in Fig. 2) an die kritische des reinen Wassers heran. Der Punkt q (Fig. 2), wo Dampf und gesättigte Lösung wieder auftreten, dürfte wohl bei höheren Temperaturen liegen, als sie für hydrothermale Synthesen vorläufig in Betracht kommen. Bei Gleichgewicht würde daher in Systemen, wie sie von E. Baur[3]) untersucht wurden, bei den Temperaturen, bei denen er arbeitete, in den alkalireichen Gebieten gesättigte Lösung und Dampf auftreten; dort aber, wo schwer lösliche Bodenkörper entstehen, dürfte neben fester nur eine fluide Phase existieren.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **42** (1903), S. 567 u. Zeitschr. f. anorg. Chemie **72**, S. 119.

[2]) Zentralbl. Min. 1906, S. 339—348 u. 353—372.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **72**, S. 119.

Niggli[1]) hat diese Verhältnisse an Hand eines schematisierten Diagramms für einen idealen Fall erläutert. Es ist leicht einzusehen, dass beim Auftreten von Dampf neben gesättigter Lösung die Menge des zugesetzten Wassers in weiten Grenzen variieren kann, ohne dass sich an der Zusammensetzung einer der drei Phasen etwas ändert. Bei Anwesenheit von viel Wasser wird eben viel, andernfalls wenig gesättigte Lösung entstehen. Anders liegt der Fall, wenn neben fest nur eine fluide Phase auftritt. Dann ändert sich mit der Menge des zugesetzten Wassers auch die Konzentration desselben in der fluiden Lösung und zugleich der Druck derselben, wobei die Möglichkeit gegeben ist, dass sich auch die Art des damit koexistierenden Bodenkörpers ändert.

In seiner Arbeit über hydrothermale Silikate zog Baur[2]) seine Versuche in ein, wie er ausdrücklich bemerkt, provisorisches Löslichkeitsdiagramm zusammen, indem er vorerst annahm, dass sich bei den Versuchen ein stabiler Zustand einstellte. Meine Aufgabe bestand vor allem darin, an Hand von weitern Experimenten die Frage nach dem Einfluss metastabiler Bildungen zu behandeln und wenn möglich an dem System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$ die Grenzen der Existenzfelder auszuwerten. Dies hat selbstredend nur dann einen Sinn, wenn das betrachtete Endsystem völlig im Gleichgewicht ist. Nun liegen, wie meine Versuche zeigen, die Verhältnisse in dem betrachteten Fall zur Bildung eines Gleichgewichts ziemlich ungünstig. Die amorphen Ausgangsmaterialien sind gewöhnlich bei der Versuchstemperatur noch schwer löslich, so dass der Bodenumsatz langsam von statten geht und selbst nach tagelangem Erhitzen noch bedeutende Reste amorpher Substanz zurückbleiben. Dabei können auch metastabile, aber relativ haltbare Verbindungen entstehen, was offenbar daraus zu schliessen ist, dass man oft bei derselben Bruttozusammensetzung des Ausgangsmaterials, von verschiedenen Stoffen ausgehend, ganz verschiedene Endprodukte erhält. Königsberger[3]) hat auf diesen Umstand zuerst hingewiesen. Er glaubte dieses Hindernis umgehen zu können, indem er in seinen Versuchen mit einer besondern Filtriervorrichtung bei der hohen Temperatur (er arbeitete bei 360° und 420°) gesättigte Lösung und Bodenkörper trennte, was ihm erlaubte, die sich daraus ausscheidenden Kristalle gesondert zu untersuchen, von denen er voraussetzt, dass sie die stabilste Phase bilden. Diese Annahme a priori zu machen, scheint mir ebenso unberechtigt wie vorauszusetzen, dass sich die eingeführten

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **84**, S. 38.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **72**, S. 119.
[3]) Zentralbl. Min. 1906, S. 339—348 und 353—372.

amorphen Ausgangssubstanzen durch Bodenkörperreaktion immer direkt in beständige kristallisierte Verbindungen umlagern.

Für die Frage nach der Bildung der Minerallagerstätten sind aber auch die metastabilen Phasen von Bedeutung. Beispielsweise haben neueste Untersuchungen von Allen und seinen Mitarbeitern[1]) gezeigt, dass, obwohl Markasit gegen Pyrit und Wurzit gegen Zinkblende bei den in Betracht kommenden Temperaturen unbeständig sind, in sauren Lösungen von Ferro- resp. Zinksalzen und bei relativ tiefen Temperaturen durch Schwefelwasserstoff die Ausfällung der Metallsulfide in der metastabilen Phase begünstigt wird, während in alkalischer Lösung immer die stabile Phase entsteht. Diese Befunde lassen interessante Schlüsse bezüglich der Entstehung der Erzablagerungen zu.

Nachdem die Unmöglichkeit der Abgrenzung von stabilen Existenzfeldern in hydrothermalen Silikatsystemen, wenigstens bei der bisher gebrauchten Versuchsanordnung, durch meine Arbeit als sichergestellt betrachtet werden kann, wird die Aufgabe der nächsten Zukunft sein, die Bedeutung der verschiedenen Einflüsse, wie Wahl der primären Bodenkörper und Anwesenheit geringer Beimengungen fremder Komponenten, zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Arbeitsverfahren.

Die von mir benutzte Apparatur schliesst sich eng an diejenige an, die von E. Baur in der schon mehrfach zitierten Arbeit[2]) verwendet wurde. Für die Untersuchung der Systeme $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O$ und $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - CaO$ wurden Autoklaven verwendet, wie sie in Fig. 3 dargestellt sind. Die Masszahlen sind aus dieser Abbildung herauszulesen.

Zur Abdichtung benützte ich Kupferplättchen, die vor dem Gebrauch ausgeglüht und blank geschmirgelt wurden. Diese wurden auf dem ebenfalls blank geputzten ringförmigen und mit Rillen versehenen Absatz *AA* der Bombe aufgesetzt und durch den aufgeschraubten Deckel, dessen untere Fläche aussen ebenfalls gerillt war, fest auf denselben aufgepresst. Dazu musste der Autoklav im Schraubstock eingespannt und die Schraube des Deckels mittelst eines mit langem Hebelarm versehenen Schlüssels fest angezogen werden. Wenn die Beschickung mit Wasser nicht zu gross war, hielt dieser Verschluss

[1]) Zeitschr. für anorg. Chemie **79**, S. 125.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **72**, S. 119.

gut. Wenn aber 5 oder mehr cm^3 Wasser eingefüllt wurden, kam es vor, besonders wenn die Bombe schon längere Zeit in Betrieb war, dass alles Wasser, oder oft nur ein Teil desselben, zwischen Bombe und Dichtung entwich. In solchen Fällen wurde der Versuch immer wiederholt. Das Gewinde des Deckels wurde, um ein Fressen der Schraube, wie es besonders bei neuen Bomben leicht vorkommt, zu verhindern, sorgfältig mit Graphit geschmiert. Wie Baur und Niggli fand auch ich, dass bei mineralsäurefreier Beschickung der Stahl der Bombe nur unmerklich angegriffen wurde, da ein anfangs entstehender und nur langsam wachsender Überzug der Höhlung aus Eisenoxydoxydul einen weiteren Angriff derselben durch das überhitzte Wasser verhinderte. Wenn ich mich für diese Versuche eines in die Höhlung hineingepassten Silbertiegels bediente, der die Beschickung aufzunehmen hatte, diente dies ausschliesslich dem Zweck, ein bequemeres Einfüllen und Entleeren derselben zu gestatten.

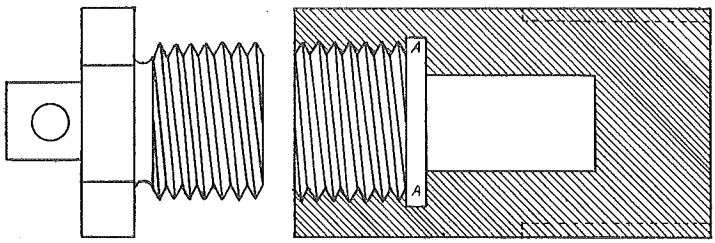

Fig. 3, Masstab ca. 1 : 3
(genaue Angaben eines ähnlichen Autoklaven siehe E. Baur, Zeitschrift f. anorg. Chemie **72**, 121, 1911).

Bei den Versuchen, in welchen ein Zusatz von Chlorcalcium verwendet wurde, genügte dieser Magnetitüberzug nicht mehr, um die Bombenwandung vor Korrosion zu schützen. Die Beschickung wurde durch Eisen verunreinigt, da durch Hydrolyse von Chlorcalcium salzsäurehaltige Dämpfe entstanden, welche die Bombenwandungen stark angriffen. Auch wenn ich den Silbereinsatz mit einem aufstülpbaren Deckel versah und einen Teil des Beschickungswassers direkt in die Höhlung der Bombe brachte, liess sich wohl die Verunreinigung der Präparate mit Eisen zurückdrängen, ein Angreifen der Bombe konnte aber dadurch nicht verhindert werden. Nachdem Versuche, die mit Wasser gefüllten Büchsen mit Silberlot zuzulöten, ein negatives Resultat ergeben hatten — infolge der grossen Wärmeleitfähigkeit des Silbers liess sich, bei gleichzeitiger Kühlung des unteren Drittels, der obere Teil der Büchse selbst in Sauerstoffgebläse nicht genügend erhitzen, — liess sich schliesslich durch folgende Vorrichtung ein Ausweg finden. Die Höhlung der Bombe

wurde etwas konisch ausgedreht und eine Einlage aus 1 mm starkem Feinsilber in dieselbe hineingepasst, welche oben mit einem flanschenartigen Falz versehen war, dessen Durchmesser gleich dem der Kupferplättchen gewählt wurde. Beim Zuschrauben des Deckels wurde das Kupferplättchen fest auf den Silberfalz gepresst, was eine vorzügliche Dichtung bewirkte, wenn die Schraube genügend angezogen wurde. Der einzige Nachteil dieser Methode ist der Umstand, dass das Kupferplättchen am Ende des Versuchs so dicht auf der Einlage haftet, dass es nur sehr schwierig wieder entfernt werden kann. Da der Flansch des Silbertiegels durch das Pressen bei jedem Versuch dünner wird, kann eine solche Einlage höchstens dreimal gebraucht werden.

Zur Heizung der Bombe benützte ich zwei elektrische Öfen. Der eine war ein Heräus-, der andere ein selbstkonstruierter Nickeldrahtofen. Beide hatten ein 6,5 cm weites, senkrechtes Heizrohr, in dessen mittlerem Drittel die Bombe auf einer Sandschicht ruhte. Den oberen Teil füllte ich mit losen Asbestfasern an. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement, welches neben die Bombe in den Ofen gestellt wurde, gemessen und die Stromstärke so reguliert, dass sich im Ofen eine Temperatur von 470° einstellte, was zirka 8—10 Stunden in Anspruch nahm, wenn die kalte Bombe in den bereits heissen Ofen gestellt wurde. Da die Temperatur bei konstantem Strom sich innerhalb 460° und 480° konstant erwies, war es nicht notwendig, das Thermoelement immer im Ofen zu lassen. Es genügte, von Zeit zu Zeit eine Kontrollmessung zu machen.

Die Bomben wurden meist etwa 22 Stunden erhitzt. Sie waren also unter Berücksichtigung der Zeit des Anheizens zirka 12—14 Stunden der konstanten Maximaltemperatur ausgesetzt. Den Befund von Friedel und Baur, dass diese Zeit zur Einstellung eines relativ haltbaren Zustandes des Systems genügt, kann auch ich bestätigen. Es liess sich gewöhnlich kein merkbarer Unterschied wahrnehmen, wenn ein Versuch auf 48 Stunden oder mehr ausgedehnt wurde. Selbstverständlich ist dadurch nicht gesagt, dass nach dieser kurzen Zeit der stabile Zustand des Systems eingetreten ist. Nachdem aber einmal verhältnismässig haltbare schwerlösliche Stoffe entstanden sind, wandeln sich diese, sofern sie metastabil sind, nur sehr langsam in die stabilen um, ebenso wie auch aus den gebildeten kleinen Kristallen nur sehr langsam, durch Wachsen der einen auf Kosten der andern, grössere entstehen.

Als Ausgangsmaterialien wurden nur amorphe Stoffe gewählt. In folgendem gebe ich eine Zusammenstellung derselben mit ihren Analysen in Prozenten.

Tabelle 1.

Angewandte Substanz	Abkürzung	Glühverlust (H_2O)	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CO_2	CaO	Fe_2O_3
Kieselsäure von Merck . . .	A	17,22	80,30	2,48 (1 Spur CaO MgO, Fe_2O_3)	—	—	—	—
Kieselsäure aus SiF_4 selbst dargestellt; geringe Mengen HF enthaltend	B_1	11,88	88,12	—	—	—	—	—
	B_2	12,02	87,98	—	—	—	—	—
Kaliumaluminat v. Kahlbaum	C	15,69 davon bei 110° 9,24	—	33,35	51,01	—	—	—
Aluminiumhydroxyd v. Merck	D_1	35,80	—	64,20	—	—	—	—
In kochender KOH-Lösung schwerlöslich	D_2	36,36	—	63,64	—	—	—	—
Selbst hergestelltes Aluminiumhydroxyd	E_1	35,50	—	64,50	—	—	—	—
In kochender Kalilauge leicht löslich	E_2	33,55	—	66,45	—	—	—	—
Kaliumhydroxyd mit Alkohol gereinigt von Kahlbaum . .	F	21,75 H_2O	—	—	75,15	3,10	—	—
Kaliumkarbonat zur Analyse von Kahlbaum	G	0,93	—	—	67,5	31,5	—	—
Calciumoxyd zur Analyse von Kahlbaum. Zum Gebrauch nochmals geglüht	H	—	—	—	—	—	100	—
Eisenhydroxyd von Kahlbaum	J	22,47	—	—	—	—	—	77,53

Daneben wurden als Zusätze im dritten Teil der Arbeit verwendet:

K. Blumendraht, d. i. sehr reines, metallisches Eisen.

L. gekörntes Chlorcalcium „zur Analyse“ von Kahlbaum.

M. sublimiertes Ferrichlorid.

Die Kieselsäure B wurde durch Einleiten von Fluorsilicium in destilliertes Wasser hergestellt. Das Präparat wurde sorgfältig gewaschen, indem es in einem Filtrierstutzen jeweilen mit destilliertem Wasser längere Zeit digeriert und darauf mit einem Ballonfilter von demselben befreit wurde. Dies wurde solange fortgesetzt, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte. Dennoch wurden noch geringe Mengen Flussäure festgehalten, welche sich dadurch nach-

weisen liessen, dass eine Probe des getrockneten Präparats in einem feuchten Luftstrome geglüht wurde. Dieser strich nachher über ein Stück blaues Lackmuspapier, welches sich nach kurzer Zeit rötete. Das Aluminiumhydroxyd E wurde aus einer Lösung von Kahlbaumschem Aluminiumnitrat, II. Kristallisation mit Ammoniak, gefällt und (bis es sich kolloidal zu lösen begann) durch Dekantation mit destilliertem Wasser, dann noch einigemal mit ganz verdünntem Ammonacetat, gewaschen. Das erhaltene Gel liess sich am besten mit einem Ballonfilter von der Flüssigkeit trennen und im Dampftrockenschrank trocknen. Das Waschen mit Ammonacetat war deshalb notwendig, weil das Ammoniumnitrat, das, ohne kolloidale Lösung des Gels zu bewirken, durch destilliertes Wasser aus demselben nicht zu entfernen war, sich beim Erhitzen des Tonerdehydrats mit Wasser in der Bombe zu Stickoxyden zersetzte, welche die Bombenwandungen und die Silbereinlage erheblich angriffen. Eine geringe Verunreinigung des Tonerdehydrats durch Ammoniumacetat erwies sich in dieser Beziehung als unschädlich.

Die auf Milligramm genau abgewogenen Ausgangsstoffe wurden, sofern sie im Wasser schwer löslich waren, in der Reibschale sorgfältig zu einer möglichst gleichmässigen Mischung zerrieben und nachher in der Silbereinlage mit der Lösung des löslichen Bestandteils (wie Kaliumaluminat, Kaliumhydroxyd und Chlorcalcium) zu einem Brei angerührt. Die nach Beendigung des Versuchs dem Ofen entnommene Bombe wurde mit kaltem Wasser plötzlich abgekühlt, um den bei der hohen Temperatur eingestellten Zustand zu fixieren. Wie schon Baur konstatierte, ist allerdings das Resultat meist auch dasselbe, wenn man die Bombe langsam erkalten lässt, was bei der geringen Löslichkeit der Stoffe nicht verwundert.

Die erhaltenen Produkte waren meist Gemische mikroskopisch kleiner Kristalle untereinander mit mehr oder weniger amorpher Substanz. Die allzugrosse Kleinheit der Individuen machte eine analysenreine Trennung einer Kristallart von andern, gleichzeitig vorhandenen und von amorphen Resten nach der Schwebemethode unmöglich, so dass ich ebensowenig wie Baur, Königsberger und Niggli daran denken konnte, die Resultate der mikroskopischen Untersuchung durch quantitative chemische Analysen zu stützen.

Von den optischen Bestimmungen liess sich am besten, selbst noch an sehr kleinen Kristallen, diejenige des Brechungskoeffizienten bewerkstelligen. Diese Bestimmung erfolgt leicht nach der Einbettungsmethode, wie sie speziell von Schröder van der Kolk für Mikrokristalle ausgearbeitet wurde. Die Kristalle wurden dazu in Flüssigkeiten mit verschiedenem Brechungsindex untersucht. Um zu

wissen, ob der Kristall oder das flüssige Medium stärker bricht, braucht man nur den Lichtsaum (Beckesche Linie) zu beobachten, welcher an den Grenzen des Kristalls auftritt und welcher beim Heben des Tubus immer nach der Seite geht, wo die grössere Lichtbrechung vorhanden ist.[1]) Als Einbettungsflüssigkeiten benützte ich folgende Verbindungen:

Glyzerin . .	n = 1,4625	Anilin	n = 1,5843
Olivenöl . .	n = 1,4660	Bromoform . . .	n = 1,5919
Rizinusöl . .	n = 1,4759	Chinaldin	n = 1,6090
Xylol . . .	n = 1,4951	Chinolin	n = 1,6229
Benzol . . .	n = 1,4995	Schwefelkohlenstoff	n = 1,6275
Zedernöl . .	n = 1,5035	Monochlornaphtalin	n = 1,6312
Monochlorbenzol	n = 1,5230	Monobromnaphtalin	n = 1,6570
Nelkenöl . .	n = 1,5355	Thouletsche Lösung	n = 1,715
Anisöl . . .	n = 1,5500	Jodmethylen . . .	n = 1,76
Toluidin . .	n = 1,5692		

Die angegebenen Brechungskoeffizienten dieser Lösungen wurden mit einem Appéschen Refraktometer bestimmt; nur die beiden höchsten Brechungsindices sind der Tabelle[2]) von Weinschenk entnommen.

Feinere Abstufungen liessen sich durch Vermischen dieser Indikatoren erreichen.

Als weitere Konstanten wurden bestimmt: Flächenwinkel, Art der Auslöschung, Auslöschungsschiefen und optischer Charakter in der Längsrichtung der Kristalle. Die Stärke der Doppelbrechung liess sich oft aus der Interferenzfarbe bei gekreuzten Nicols, welche sich mit dem Quarzkeil annähernd bestimmen liess, und der Dicke des Kristalls schätzen. Achsenbilder konnten wegen der Kleinheit der Kristalle nur in wenigen Fällen erhalten werden. Durch die Untersuchung der Löslichkeit der Kristalle in Mineralsäuren liessen sich weitere Anhaltspunkte für die Bestimmung derselben gewinnen.

Spezieller Teil.

1. Versuche am System.

$K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$.

Die in diesen Versuchen erhaltenen Kristallarten werden hier zuerst der Reihe nach beschrieben.

1. α Quarz SiO_2 (vergl. Tafel 1, Fig. 1, 2 u. 3) Hexag. trapezoedr. tetartoedrisch.

[1]) Vergl. Weinschenk, Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskopes S. 38.

[2]) loc. cit.

Die optische Untersuchung liess diese Kriställchen als doppelbrechend, einachsig, mit positivem Charakter der Doppelbrechung erkennen. Die Stärke der Doppelbrechung wurde zu 0,009 geschätzt. Die Lichtbrechung des ausserordentlichen Strahls ist wenig höher als Anisöl (n = 1,5500), erheblich tiefer als Toluidin (n = 1,5692), was mit den Angaben für Quarz, $\varepsilon = 1{,}553$, sehr gut übereinstimmt. Die Kristalle zeigen meist folgende Flächen: Hexagonales Prisma erster Art $(10\bar{1}0)$ und die beiden Rhomboeder $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$, welche meist an beiden Enden des Kristalls und oft ungleich ausgebildet sind, was auf primäre Bildung von trapezoedrisch tetartoedrischem α-Quarz schliessen lässt. Diese Annahme wird dadurch bestärkt dass an einem Kristall von Versuch 57 die Rhombenfläche $(11\bar{2}1)$ und die Trapezfläche $(51\bar{6}1)$ beobachtet werden konnten. Es war dies also ein α-Rechtsquarz. Besonders in den Versuchen 49, 56 und 57, wo die Individuen am besten ausgebildet sind, kommen oft Durchwachsungen vor, an denen sich folgende Zwillingsgesetze [1]) nachweisen lassen: 1. Das Japanergesetz (vergl. Tafel 1, Fig. 2). Unter diesem Namen sind Durchkreuzungen bekannt, bei welchen die beiden Kristallindividuen je eine Prismafläche gemeinsam haben, während ihre Hauptachsen je einen Winkel von 84°33′ miteinander einschliessen. An etwa zwölf Zwillingen konnte dieser Winkel mit Abweichungen von 30′ bis 1° gemessen werden. 2. Das Zwickauergesetz (vergl. Tafel 1, Fig. 3). Dieses erzeugt Zwillinge, bei denen die Ebene der Hauptachsen ebenfalls parallel je einer Prismenfläche, bei denen aber der Winkel, den die Hauptachsen miteinander bilden, 42°17′ beträgt. Auch dieser Winkel wurde mit der oben angegebenen Genauigkeit in acht Fällen gemessen. Sehr häufig waren auch Durchwachsungen parallel der Hauptachse (vergl. Tafel 1, Fig. 1). Rechtwinklige Durchkreuzungen, wie sie an den künstlichen Kristallen Friedels [2]) auftraten, konnte ich bei den meinigen nicht mit Sicherheit nachweisen.

2. Tridymit SiO_2 (vergl. Tafel 1, Fig. 4 u. 5) pseudohexagonal. In Wirklichkeit wahrscheinlich rhombisch.

Die von mir erhaltenen Kristalle traten meist in Form dünner, sechsseitiger Blättchen auf, deren Kanten Winkel von 120° miteinander bilden. Eine sehr schwache Doppelbrechung der auf der Tafelfläche liegenden Kristalle, die man mit Hilfe des Rots erster Ordnung deutlich nachweisen kann, liess dieselben als pseudohexagonale Zwillingsbildungen erkennen. Dabei schien die Auslöschung mit der positiven Richtung parallel einer Kante zu sein oder nur

[1]) Vergl. Zyndel. Über Quarzzwillinge mit nichtparallelen Hauptachsen. Zeitschrift für Kristallographie **53**, S. 15, 1913.

[2]) Bull. soc. min. Paris 1888, **11**, 19.

einen kleinen Winkel mit ihr zu bilden. Sichere Angaben lassen sich wegen der schwachen Doppelbrechung und der Dünne der Kristalle nicht machen. Bei manchen Individuen liess sich mit Hilfe des Rots erster Ordnung auch deutliche Felderteilung erkennen, wobei die Abgrenzungslinien der Felder zu den Kanten des Kristalls parallel zu sein schienen. Hochkant gestellte Blättchen zeigen stärkere Doppelbrechung mit c senkrecht zur Plattenebene.

Die Kriställchen verschwinden beinahe in Rizinusöl vom Brechungsindex 1,4759, was mit den Angaben für Tridymit $\alpha = 1{,}476$ gut übereinstimmt. Oft sind mehrere dieser Schüppchen dachziegelartig übereinander gelagert. Auch Durchkreuzungszwillinge und kugelige Aggregate wurden beobachtet, doch war es der unregelmässigen Lagerung und der Kleinheit der Kristalle wegen unmöglich, Verwachsungswinkel zu messen. Alle diese Beobachtungen stimmen mit den Angaben über Tridymit sehr gut überein, so dass die Identität meiner Kristalle mit diesem Mineral als zweifellos betrachtet werden kann, zumal dieselben nach der Versuchsanlage ausser Kieselsäure keinen andern Bestandteil enthalten können.

3. Hieratit, Kaliumsiliziumfluorid $K_2(SiF_6)$ (vgl. Tafel 1, Fig. 6).

In den Versuchen 49, 57 und 58 wurden vereinzelt reguläre, neben Quarz sehr scharf ausgebildete, isotrope Kristalle erhalten, welche besonders Oktaeder (111) und Würfel (100), daneben auch das Rhombendodekaeder (110) miteinander kombiniert zeigen. Es deutet dies auf reguläre Holoedrie. Die Farbe zeigt einen Stich ins Violette, wie dies bei Fluormineralien oft beobachtet wird. In einer Mischung von Wasser und Glyzerin vom Brechungsindex 1,394 zeigten sie noch deutliches Relief, während sie in Wasser beinahe unsichtbar waren. Ihr Brechungskoeffizient beträgt also 1,33—1,34. Mit Kieselfluorkalium, welches durch Eindampfen von verdünnter Kieselflussäure, die mit Kalilauge neutralisiert war, erhalten worden war, zeigten sich die Kristalle in Form, Farbe und Lichtbrechung völlig identisch. Das zu ihrer Bildung nötige Fluor war von geringen Verunreinigungen meiner Kieselsäure mit Kieselfluorwasserstoffsäure geliefert worden. Auffallend ist die Ähnlichkeit, welche diese Kristalle mit dem unbekannten Mineral zeigen, welches Baur in seinen Versuchen ziemlich häufig erhielt und welches Becke als ein faujasitähnliches Kaliumtonerdesilikat betrachtete. Da die von Baur verwendete Kieselsäure wie die meinige aus Fluorsilizium hergestellt, von der Flussäure aber nur durch Erhitzen in einer Platinschale befreit worden war, muss der Glühverlust von 9,8 %, welchen ich nachträglich an diesem Kieselsäurepräparate fand, vorwiegend aus Kiesel-

fluorwasserstoffsäure bestanden haben, welche ich auch qualitativ darin nachwies. Beim Vergleichen von Baurs Kristallen aus den Versuchen 12, 15, 16, 19 mit den meinigen fand ich an den kleinen, wohlausgebildeten Kaliumfaujasit genannten Oktaedern dieselbe violette Nuance wie bei meinem Hieratit. Die Lichtbrechung bestimmte ich daran wie Becke zu 1,39, d. h. ein wenig zu hoch, was sich leicht durch geringe isomorphe Beimischung von Tonerde in Baurs Kristallen erklären liesse. Diese Annahme scheint mir um so mehr berechtigt, als W. Bruhns[1]), welcher gepulverten Mikroklin mit wässeriger Flussäure 53 Stunden auf 300° erhitzte, angibt neben Tridymit ebenfalls ein isotropes, im Wasser unlösliches Mineral mit vorwaltendem Oktaeder und Würfel erhalten zu haben, in welchem er Kalium, Fluor und Kieselsäure nebst etwas Tonerde nachweisen konnte. Vermutlich war auch dieses Mineral ein aluminiumhaltiger Hieratit.

In meinem Versuche mit tonerdehaltiger Beschickung konnte ich Hieratit ebenfalls in mehreren Fällen nachweisen. Auch hier zeigte sich dieselbe Erhöhung des Brechungsexponenten wie in Baurs Präparaten. Die geringere Häufigkeit des Auftretens dieser Kristalle bei meinen Versuchen lässt sich leicht durch geringeren Fluorgehalt meiner Kieselsäure erklären. Auch der Umstand, dass sowohl von mir als auch von P. Niggli mit Merckscher Kieselsäure Kaliumfaujasit nie auftrat, scheint mir eine Stütze für die Annahme seiner Identität mit Hieratit zu sein. Demnach wäre der Name Kaliumfaujasit aus der Literatur zu streichen.

4. Korund Al_2O_3 (vergl. Tafel 1 Fig. 7) hexagonal rhomboedrisch hemiedrisch.

Sechsseitige Tafeln oder kurze Säulchen von sehr hoher Lichtbrechung. Die Kristalle verschwinden beinahe im Methylenjodid (n = ca. 1,76), was mit den Angaben für Korund ($\varepsilon = 1{,}760$ und $\omega = 1{,}768$) gut im Einklang steht. Sie zeigen den kleineren Brechungsindex in der Richtung der Hauptachse, sind also optisch negativ. Die Doppelbrechung dürfte auf 0,009 zu schätzen sein. In Salzsäure sind die Kristalle unlöslich. In Versuch 23 kam zu dem Prisma zweiter Stellung und der Basis, welche in den übrigen Versuchen allein auftraten, noch die Rhomboederfläche $(10\bar{1}1)$ hinzu, welche die Kristalle als hemiedrisch erkennen liess. Besonders bei dünntafeligem Auftreten waren oft mehrere Individuen zu fächerförmiger Durchwachsung vereinigt. Am Präparat 61, das aus ungetrockneter Aluminiumhydroxydpaste hergestellt worden war, wurde der Glühverlust

[1]) Neues Jahrb. Min. (1889) (II) 62—65.

bestimmt. Er betrug 0,5 %, wodurch sichergestellt ist, dass kein Hydrat vorliegt. Die Identität ist also zweifellos.

5. Orthoklas $KAlSi_3O_8$, Monoklin holoedrisch.

Die von mir dargestellten Kristalle wurden mit dem, von E. Baur erhaltenen und von F. Becke bestimmten, Orthoklas beim Vergleich identisch befunden. Sie zeigen c in Richtung der längeren Diagonale des Rhombus von ca. 116° Seitenwinkel und verschwinden in Chlorbenzol (n = 1,523), wenn die Schwingungsrichtung des Nicols in die längere Diagonale fällt. Diese Eigenschaften lassen die Identität mit Kalifeldspat als sicher betrachten.

6. Kalinephelin $KAlSiO_4$ (vergl. Tafel 1, Fig. 8 Hexagonal.

Die Kristalle, die bei hydrothermalen Synthesen im System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ am häufigsten vorkommen, sind von E. Baur Kalinephelinhydrat genannt worden. Sie traten auch in meinen Versuchen in vielen Fällen auf. Die von mir erhaltenen Kristalle kommen meist in Form sechsseitiger Blättchen oder auch in mehr oder weniger säuligem Habitus vor. In Versuch 79 und 84 trat neben Basis (0001) und Prisma $(10\bar{1}0)$ auch eine Pyramide $(10\bar{1}1)$ (vergl. Tafel 2, Fig. 2) in Kombinationen auf. Auf der Basis liegend, erscheinen die Kristalle isotrop, parallel den Prismenkanten zeigen sie gerade Auslöschung mit der grösseren Elastizität parallel der Hauptachse. Sie sind also hexagonal und optisch negativ. Der grössere Brechungsexponent liegt wenig über demjenigen von Chlorbenzol (n = 1,523) und unterhalb desjenigen von Nelkenöl (n = 1,535), was gut mit der von Becke an Baurs Präparaten bestimmten Zahl 1,526 übereinstimmt. Die Doppelbrechung ist gering und beträgt zirka 0,005. Die Kristalle sind in Salzsäure leicht löslich. Ein Vergleich meiner Präparate mit dem von E. Baur erhaltenen und von ihm Kalinephelinhydrat genannten Kristallen lässt die Identität beider als gesichert erscheinen. Auch die Identifikation mit den von Lemberg dargestellten und analysierten Kristallen von Kalinephelinzusammensetzung, die später von Weyberg optisch untersucht worden sind, scheint gewagt werden zu dürfen. Jene Kristalle enthielten noch 0,5—1,5 % Wasser. Ob dasselbe chemisch gebunden oder nur untergeordnet als feste Lösung vorhanden war, ist unbekannt. Wir glauben aber nicht, dass das Wasser hier eine bedeutende Rolle spielt; schon der ziemlich hohe Brechungskoeffizient spricht gegen diese Annahme. Nichts spricht vorläufig gegen eine Identität mit Phacellit, dem in der Natur vorkommenden Kalinephelin von der Formel $KalSiO_4$. Ich nenne dieses Mineral daher in dieser Arbeit Kalinephelin.

7. Pyrophyllit (?) $HAlSiO_4$ rhombisch. Die meist kleinen Individuen sind gewöhnlich zu garbenartigen und rosettigen Aggregaten vereinigt. Sie zeigen gerade Auslöschung mit positiver Hauptzone und hohe Doppelbrechung. In Anilin vom Brechungsindex 1,5843 verschwinden sie beinahe. Isolierte Schüppchen zeigen auf der Fläche liegend keine deutlichen Umrisse. Mit dem von Baur erhaltenen und von Becke Pyrophyllit genannten Kristallen zeigen die meinen in allen Beziehungen dieselben Eigenschaften.

8. Zunyitähnliches Mineral (vergl. Tafel 1, Fig. 9) regulär (tetraedrisch).

In verschiedenen Versuchen des Systems $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ traten bei etwa gleichem molprozentualem Verhältnis der Kieselsäure zur Tonerde isotrope Kristalle auf, welche meist die Kristallform des Tetraeders mit schwach angedeuteten Gegentetraeder- und Würfelflächen kombiniert zeigen. Ihre Lichtbrechung ist wenig tiefer als die des Anisöls und wurde auf zirka 1,545—1,547 geschätzt. In Salzsäure sind die Kristalle unlöslich. Nach der Versuchsanordnung können sie nur Tonerde und Kieselsäure, eventuell etwas Fluor enthalten. Die Vermutung liegt sehr nahe, dass man es mit einer ähnlichen Substanz wie Zunyit zu tun hat, deren Analyse von Hillebrand ausgeführt, 24,33 % SiO_2; 57,88 % Al_2O_3; 10,89 % H_2O; 5,61 % F; 2,91 % Cl; nebst etwas Fe_2O_3, K_2O, Na_2O und P_2O_5 ergab. Auch dieses Mineral kristallisiert regulär mit Tetraeder, Gegentetraeder und Würfel und ist in Säuren unlöslich. Der Brechungsindex des natürlichen Minerals ist leider nicht bekannt. Ob in unserem Falle Fluor vorhanden oder durch Hydroxyl ersetzt ist, wissen wir nicht.

9. Unbekanntes Aluminiumsilikat (vergl. Tafel 1, Fig. 10) rhombisch.

Auch diese Kristallart entsteht schon im kalifreien System, und zwar bei hohem Gehalt an Tonerde. Es sind nadelförmige Kristalle, die sich oft zu büschelförmigen Aggregaten vereinigen und gerade Auslöschung mit positivem Charakter der Hauptzone zeigen. Sie verschwinden mit ihrem grösseren Brechungsindex in Chinolin ($n = 1{,}6229$). Man würde der Ausbildung nach zuerst an Sillimanit denken, aber Brechungskoeffizient und Doppelbrechung sind bei diesem Mineral bedeutend höher als bei meinen Kristallen. Allerdings geben Shepperd, Rankin und Wright[1]) an, bei künstlichem Sillimanit, den sie aus dem Schmelzfluss dargestellt hatten, die Brechungsindices $\alpha = 1{,}638$; $\beta = 1{,}642$ und $\gamma = 1{,}653$ gefunden zu haben, welche tiefer sind als die des natürlichen Minerals: $\alpha = 1{,}656$; $\beta = 1{,}658$;

[1]) Am. Journ. Science **28**, 293 (1909).

$\gamma = 1{,}677$; doch liegen auch diese Daten noch beträchtlich höher als die von mir an meinen Nadeln gefundenen. Auch mit der Beschreibung eines Aluminiumhydroxydes stehen die an meinen Kristallen gefundenen Eigenschaften in keinem Einklang, vielleicht gelingt es später einmal diese Widersprüche zu lösen.

10. Kleine packartige Aggregate, aus vielen aufeinander gelagerten Schüppchen bestehend. Letztere zeigen scheinbar gerade Auslöschung und positiven Charakter der Hauptzone. Sie verschwinden in Bromnaphtalin ($n = 1{,}657$). Dem Auftreten nach wären sie für ein Kaliumaluminiumsilikat zu halten, doch lassen sie sich mit keinem bekannten Mineral identifizieren.

11. Monokline Nadeln.

In Versuch 84 traten neben Kalinephelin untergeordnet nadelförmige Kristalle auf. Sie zeigen bald gerade Auslöschung mit a in

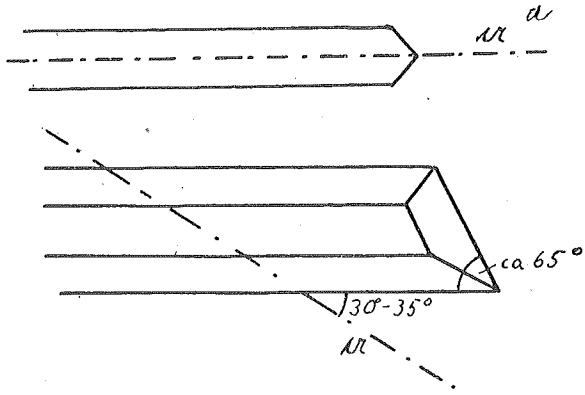

Fig. 4.

der Längsrichtung und sind dann zur Auslöschungsrichtung symmetrisch (Fig. 4a), bald löschen sie schief aus und zeigen dann den in 4b dargestellten Habitus. Wenn die Kristalle auf der Symmetrieebene liegen, bildet a mit der Längsrichtung der Nadeln den maximalen Winkel von 30—35°. Der grössere Brechungsindex verschwindet in Chlorbenzol ($n = 1{,}523$). Die Kristalle lassen sich mit keinem natürlichen Mineral identifizieren.

Die folgenden Tabellen 2 und 3 geben einen Überblick über die Versuche, welche ich mit verschiedenen Zusammensetzungen im System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ausführte. Tabelle 2 enthält diejenigen, welche mit Merckschen Kieselsäure und Tonerdepräparaten ausgeführt wurden, während bei den in Tabelle 3 verzeichneten Versuchen selbst hergestellte Ausgangsmaterialien angewandt wurden. Die Einrichtung der Tabellen ist folgende:

Die erste Spalte enthält die Versuchsnummern, die zweite die eingewogenen Substanzen in Gramm, die dritte die Zusammensetzung der Beschickung (exklusive Wasser) in Molprozent. In der zweiten Spalte bedeuten die Buchstaben:

A = Kieselsäure von Merck;
B = selbsthergestellte Kieselsäure;
C = Kaliumaluminat;
D = Aluminiumhydroxyd von Merck;
E = Selbsthergestelltes Aluminiumhydroxyd;
F = Kaliumhydroxyd;
G = Kaliumkarbonat.

Die Analysen dieser Ausgangsstoffe sind aus Tabelle 1 herauszulesen.

In der letzten Rubrik sind die erhaltenen Kristallisationen eingetragen. Besonders bei Versuchen der Tabelle 2 war häufig nur ein geringer Teil oder selbst gar nichts von der Bodenkörpermasse in Kristalle umgewandelt. Der Rest blieb in Form von isotropen gelatinösen Massen oder mehr oder weniger doppelbrechenden, unregelmässigen Klumpen zurück. Wenn sie gegenüber dem kristallisierten Teil stark überhand nahmen, wurde dies durch Zufügen des Worts „amorph" zu den Namen der nachgewiesenen Mineralien gekennzeichnet. Es muss aber ausdrücklich betont werden, dass alle Versuche mehr oder weniger grosse Beimengungen amorpher Stoffe neben den kristallisierten Produkten zeigten.

Zum bequemeren Vergleich der Resultate sind einige Zusammensetzungen der in Tabelle 2 und 3 zusammengestellten Versuche in eine Dreiecksprojektion (Fig. 5) eingetragen.

Wenn man die Tabellen 2 und 3 miteinander vergleicht, bemerkt man sofort grosse Unterschiede zwischen den beiden Versuchsreihen. Bei derselben Bruttozusammensetzung und genau gleichen Versuchsbedingungen treten bei verschiedener Wahl der Ausgangsstoffe ganz verschiedene Kristallisationen auf, während bei Anwendung derselben Ausgangsmaterialien die Versuche ziemlich gut reproduzierbar sind. So wurde mit Merckscher Kieselsäure und Tonerde in den Versuchen 13, 17, 18 etc. Korund erhalten, während derselbe, wenn man von den selbst dargestellten Ausgangsstoffen ausging, nur bei sehr tonerdereichen Zusammensetzungen der Beschickung auftrat. Ähnlich verhält sich der Kalinephelin, der mit Merckschen Ausgangsmaterialien in viel weiteren Grenzen der Zusammensetzung des Systems entstand als mit den selbst dargestellten. So trat er z. B. in den Versuchen 7 und 11 mit Kieselsäure A auf,

Tabelle 2.

Versuche	Eingewogene Substanz in gr	cm^3 H_2O	Abgerundete Mol % SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Krist. 1—2 Tage bei ca. 470° in geschlossenem Gefäss mit Innenvolumen von ca. 20 cm^3
4	A = 0,70; D_1 = 0,19; G = 0,54	3	64	20	16	Kalinephelin, amorph
6	A = 0,70; G = 0,70	7	61	15	24	" "
7	A = 0,80; G = 0,60	7	68	12	20	" "
11	A = 1,00; D_2 = 0,20; G = 0,50	2	71	15	14	" "
12	A = 1,00; D_2 = 0,50; G = 0,60	7	62	23	15	" "
13	A = 1,00; D_2 = 1,80; G = 1,40	5	37	43	20	Korund, amorph
14	A = 1,00; D_2 = 1,80; G = 1,40	1	37	43	20	Korund vereinzelt Kneph. Orthoklas, amorph
15	A = 0,50; D_2 = 0,90; G = 0,70	5	37	43	20	Korund, vereinzelt Orthoklas, amorph
17	A = 0,60; D_2 = 0,90; G = 0,70	5	41	40	19	Kalinephelin, Korund, Pyrophyllit (?), amorph
18	A = 0,60; D_2 = 0,90; G = 0,80	5	39,5	39,5	21	Korund, amorph
19	A = 0,60; D_2 = 1,00; G = 0,50	5	44	42	14	Kalinephelin, Pyrophyllit amorph
20	A = 0,50; D_2 = 1,00; G = 0,60	5	37,5	44,5	18	Kalin., Korund, amorph
21	A = 0,70; D_2 = 0,80; G = 1,20	5	38,5	35,5	26	amorph
22	A = 0,70; D_2 = 0,80; G = 1,10	2	39,5	35,5	25	"
23	A = 0,70; D_2 = 0,80; G = 1,00	2	41,5	35,5	23	Korund, amorph (Temperatur = 535°)
24	A = 0,70; D_2 = 0,80; G = 0,90	2	43	35	22	Kalinephelin, Pyrophyllit (?), amorph
25	A = 0,70; D_2 = 0,80; G = 1,00	2	41	36	23	amorph
26	A = 0,70; D_2 = 0,80; G = 1,00	2	41	36	23	Korund, amorph
27	A = 0,60; D_2 = 0,90; G = 0,70	5	41	40	19	amorph (Temp. 330°)
28	A = 0,70; D_2 = 0,70; G = 1,10	2	41	34	25	amorph
29	A = 0,60; D_2 + 1,25; G = 0,52	2	40	41	19	Korund, Kalin., amorph
30	A = 0,60; D_2 = 1,25; F = 0,424	3	40	41	19	Kalin.; Korund, amorph
31	A = 0,70; D_2 = 0,60; G = 1,10	2	42	32	26	amorph
32	A = 0,70; D_2 = 0,60; G = 0,90	3	45,5	31,5	23	Kalinephelin, amorph
34	A = 0,80; D_2 = 1,10; F = 0,31	3	53	33	14	Kalinephelin, Orthoklas (vereinzelt), amorph
35	A = 0,80; D_2 = 1,10; G = 0,38	3	53	33	14	Kalinephelin, amorph
37	A = 0,72; D_2 = 1,10; F = 0,31	3	51	35	14	Kalinephelin, amorph
38	A = 0,50; D_2 = 1,30; F = 0,12	3	43	51	6	amorph
39	A = 1,10; D_2 = 0,80; F = 0,35	3	66	22	12	Kalinephelin schlecht ausgebildet, amorph
40	A = 1,10; D_2 = 0,80; F = 0,49	3	62	21	17	Kalinephelin, amorph
41	A = 1,10; D_2 = 0,80; F = 0,21	3	69	23	8	Amorph
42	A = 1,10; D_2 = 0,80; F = 0,61	3	60	20	20	Kalinephelin, amorph
44	A = 1,10; D_2 = 0,80; F = 0,77	3	57	19	24	Kalinephelin, amorph
48	A = 1,00; F = 0,18	2	90	—	10	Glasige Masse mit kleinen Quarzeinsprenglingen
109	A = 1,30; F = 0,105	2	95	—	5	Quarz schlecht ausgeb.

Tabelle 3.

Versuchs-No.	Eingewogene Substanz in gr	ccm H_2O	Molprozent SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Kristallisation 1—2 Tage bei ca. 470° in geschlossenem Gefäss mit Innenvolumen von ca. 20 cm³
52	$B_1 = 1{,}370$	2	100	—	—	Tridymit
56	$B_1 = 1{,}370$	2	100	—	—	Quarz und Tridymit
49	$B_1 = 1{,}300$; $F = 0{,}105$	2	95,8	—	4,2	Quarz und vereinzelt Hieratit
57	$B_1 = 1{,}301$; $F = 0{,}126$	2	95	—	5	Quarz und vereinzelt Hieratit
58	$B_1 = 1{,}232$; $F = 0.252$	2	90	—	10	Quarz und vereinzelt Hieratit
65	$B_1 = 1{,}165$; $F = 0378$	2	85	—	15	Quarz kl. Krist. in glasiger Grundmasse
51	$B_1 = 1{,}028$; $F = 0{,}628$	2	75	—	25	amorphe glasige Masse
81	$B_1 = 1{,}232$; $E_1 = 0{,}317$	2	90	10	—	amorph
82	$B_1 = 1{,}098$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 0{,}251$	2	80	10	10	Quarz, Orthoklas, vereinzelt Hieratit
111	$B_2 = 1{,}102$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 0{,}251$	5	80	10	10	Quarz, Orthoklas schlecht ausgebildet
83	$B_1 = 0{,}958$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 0{,}502$	2	70	10	20	Orthoklas schlecht ausgebildet
84	$B_1 = 0{,}822$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 0{,}753$	2	60	10	30	Kalin., Silikat (11)
85	$B_1 = 0{,}686$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 1{,}004$	2	50	10	40	Kalinephelin
86	$B_1 = 0{,}549$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 1{,}255$	2	40	10	50	„ schlecht ausgebildet
75	$B_1 = 1{,}098$; $E_1 = 0{,}635$	2	80	20	—	amorph
76	$B_1 = 0{,}958$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 0{,}251$	2	70	20	10	Orthoklas, amorph (Opal?)
77	$B_1 = 0{,}822$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 0{,}502$	2	60	20	20	Orthoklas, Pyrophyllit (?), vereinzelt Hieratit
78	$B_1 = 0{,}686$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 0{,}753$	2	50	20	30	Kalin. u. Orthoklas
79	$B_1 = 0{,}549$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 1{,}004$	2	40	20	40	Kalinephelin
80	$B_1 = 0{,}411$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 1{,}255$	2	30	20	50	„
70	$B_1 = 0{,}958$; $E_1 = 0{,}951$	2	70	30	—	amorph
71	$B_1 = 0{,}822$; $E_1 = 0{,}951$; $F = 0{,}251$	2	60	30	10	Orthoklas; Pyroph. (?)
72	$B_1 = 0{,}686$; $E_1 = 0{,}951$; $F = 0{,}502$	2	50	30	20	Kalinephelin
73	$B_1 = 0{,}549$; $E_1 = 0{,}951$; $F = 0{,}753$	2	40	30	30	„
74	$B_1 = 0{,}411$; $E_1 = 0{,}951$; $F = 1{,}004$	2	30	30	40	Kalin., schlecht ausgeb.
87	$B_1 = 0{,}275$; $E_1 = 0{,}951$; $F = 1{,}255$	2	20	30	50	Ganz schlecht ausgeb. mikrokrist. Kalin.
68	$B_1 = 0{,}822$; $E_1 = 1{,}269$	2	60	40	—	Zunyit, Alsilikat (9)
66	$B_1 = 0{,}686$; $E_1 = 1{,}268$; $F = 0{,}251$	2	50	40	10	Kalin., Pyrophyllit (?), Aluminiumsilikat (9)
67	$B_1 = 0{,}549$; $E_1 = 1{,}269$; $F = 0{,}502$	2	40	40	20	Kalinephelin, amorph
69	$B_1 = 0{,}411$; $E_1 = 1{,}269$; $F = 0{,}753$	2	30	40	30	amorph
88	$B_1 = 0{,}275$; $E_1 = 1{,}269$; $F = 1{,}004$	2	20	40	40	„
89	$B_1 = 0{,}686$; $E_1 = 1{,}586$	2	50	50	—	Zunyit, Alsilikat (9)
90	$B_1 = 0{,}549$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 0{,}251$	2	40	50	10	Pyrophyllit (?) amorph
114	$B_2 = 0{,}551$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 0{,}251$	5	40	50	10	„ (?) „
91	$B_1 = 0{,}411$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 0{,}502$	2	30	50	20	Kalinephelin, packartige Aggreg. (10)

Versuchs No.	Eingewogene Substanz in gr	ccm H_2O	Molprozent SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Kristallisation 1—2 Tage bei ca. 470° in geschlossenem Gefäss mit Innenvolumen von ca. 20 cm
110	$B_2 = 0{,}413$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 0{,}502$	5	30	50	20	Kalinephelin, packart. Aggreg. (10)
92	$B_1 = 0{,}275$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 0{,}753$	2	20	50	30	Kalinephelin, packart. Aggreg. (10)
93	$B_1 = 0{,}137$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 1{,}004$	2	10	50	40	amorph
98	$B_1 = 0{,}551$; $E_1 = 1{,}904$	2	40	60	—	Zunyit und Aluminiumsilikat (9)
97	$B_1 = 0{,}411$; $E_1 = 1{,}904$; $F = 0{,}251$	2	30	60	10	Pyrophyllit (?), amorph)
113	$B_2 = 0{,}412$; $E_1 = 1{,}904$; $F = 0{,}251$	5	30	60	10	„ (?)
96	$B_1 = 0{,}275$; $E_1 = 1{,}904$; $F = 0{,}502$	2	20	60	20	Kalinephelin, Aluminiumsilikat (9)
95	$B_1 = 0{,}137$; $E_1 = 1{,}904$; $F = 0{,}753$	2	10	60	30	amorph
94	$E_1 = 1{,}904$; $F = 1{,}004$	2	—	60	40	„
99	$B_2 = 0{,}412$; $E_1 = 2{,}221$	2	30	70	—	Zunyit und Aluminiumsilikat (9)
100	$B_2 = 0{,}275$; $E_1 = 2{,}221$; $F = 0{,}251$	2	20	70	10	Kalinephelin und Aluminiumsilikat (9)
101	$B_2 = 0{,}137$; $E_1 = 2{,}221$; $F = 0{,}502$	2	10	70	20	Korund u. viel amorph
102	$E_1 = 2{,}221$; $F = 0{,}502$	2	—	70	30	„
105	$B_2 = 0{,}275$; $E_1 = 2{,}538$	2	20	80	—	Aluminiumsilikat (9)
104	$B_2 = 0{,}137$; $E_1 = 2{,}538$; $F = 0{,}251$	2	10	80	10	Korund, packartige Aggregate (10)
103	$E_1 = 2{,}538$; $F = 0{,}502$	2	—	80	20	Korund
106	$B_2 = 0{,}137$; $E_1 = 2{,}855$	2	10	90	—	Aluminiumsilikat (9), amorph
107	$E_1 = 2{,}855$; $F = 0{,}251$	2	—	90	10	Korund
64 / 61	E_1 ungetrocknete Paste	ca. 3	—	100	—	„
108	$E_1 = 3{,}175$	2	—	100	—	„

während in entsprechenden Versuchen mit Kieselsäure B Orthoklas entstand. Diese Differenzen lassen sich wohl auf Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit der verschiedenen Mineralien durch verschiedene Löslichkeit der amorphen Ausgangsmaterialien und durch geringe Beimengungen von Fremdstoffen erklären. Auf die Kristallisation befördernd wirken jedenfalls allgemein geringe Beimengungen von Fluoriden. Daher die besseren Kristallisationen bei Versuchen mit Kieselsäure B gegenüber solchen mit Merckschem Produkt. Versuch 81 zeigt, dass ein Zusatz von 10 % Tonerde zu Kieselsäure B, welche allein unter denselben Verhältnissen völlig zu Quarz resp. Tridymit umkristallisiert, jede Kristallisation verhindert. Denselben Einfluss übt ein Zusatz von 10 % CaO, wie im zweiten Teil der Arbeit gezeigt werden wird. Reines Aluminiumhydroxyd mit Wasser erhitzt wandelt sich in Korund um, während bei Zusatz von 10 % Kieselsäure B neben viel amorphen Resten nur nadelförmige Kristalle von

unbekannter Zusammensetzung auftreten. Es ist daher zu vermuten, dass auch die geringen Verunreinigungen des Merckschen Produktes an Tonerde und Kalk einen ungünstigen Einfluss auf die Kristallisation haben.

Besonders in der Reihe von Versuchen, welche mit selbstdargestellten, möglichst amorphen Ausgangsmaterialien erhalten wurden (Tabelle 3), ist ein stetiges Ändern der Kristallisation mit der Zusammensetzung des Systems unverkennbar. Vergrössert man zum

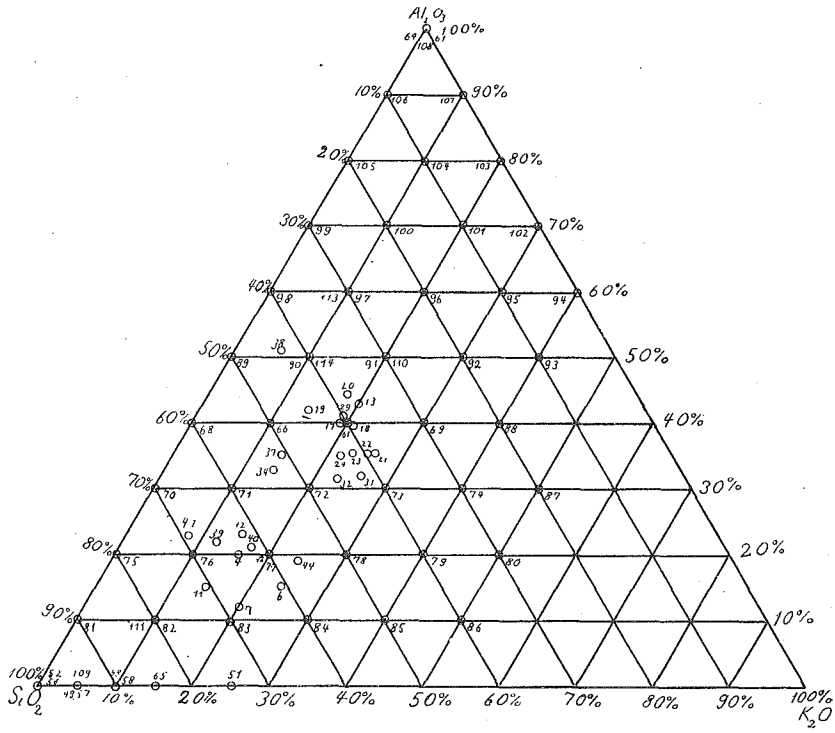

Fig. 5.

Beispiel von der Zusammensetzung des Kaliumaluminates ausgehend sukzessive den Gehalt des Systems an Kieselsäure, so erhält man zuerst einen amorphen, stark alkalischen Brei (Vers. 88), dann Kalinephelin (Vers. 73), dann Orthoklas (Vers. 77, 82 und 111) und schliesslich Quarz, resp. als unbeständige Phase Tridymit (Vers. 82, 111, 52, 56). Diese Regelmässigkeiten wurden schon von E. Baur[1]) beobachtet und veranlassten ihn dazu, seine Versuche durch ein provisorisches Stabilitätsdiagramm zu veranschaulichen, in welchem er für jede entstandene Kristallart ein Existenzfeld abgrenzte. Nach

[1]) Z. f. anorg. Chem. **72**, 119—161.

meinen Versuchen scheint dies zu gewagt zu sein, da sich die Grenzen der Zusammensetzung des Systems, innerhalb welchen ein bestimmtes Mineral entsteht, stark mit der Wahl der Ausgangsmaterialien ändert. Eine phasentheoretische Diskussion von Versuchsresultaten ist aber nur dann gestattet, wenn die betrachteten Endsysteme im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Das wichtigste Kriterium für Gleichgewicht ist aber die Erreichung desselben Endzustandes von verschiedenen Seiten. Im betrachteten Fall haben wir aber keinerlei Gewähr, dass die entstandenen Produkte stabil sind. Oft treten bei der Wahl anderer Ausgangsstoffe bestimmte Kristallisationen überhaupt nicht mehr auf. Dies trifft für den Leucit zu, welcher einmal von Ch. und G. Friedel[2]) aus einem Teil Muskowit von Moos (eine Analyse geben die Autoren nicht), einem Teil kalzinierter Kieselsäure und 0,7 Teilen KOH in 1 mm grossen Kristallen hydrothermal erhalten worden ist. Dieses Mineral entstand weder in Baurs noch in meinen Versuchen. Ähnlich verhält es sich mit zwei von Baur hergestellten Mineralien, dem Andalusit und dem Muskowit.

Der Andalusit trat neben der für Pyrophyllit betrachteten Kristallart in Baurs Versuch 65 auf, zu welchem 0,7 gr Kieselsäure, 0,5 gr Kaliumaluminat, 0,8 gr Tonerdehydrat und 3 cm^3 H_2O entsprechend einer molaren Zusammensetzung von 50 % SiO_2, 36 % Al_2O_3, 14 % K_2O[1]) verwendet wurden. Von Becke wird er folgendermassen beschrieben:

„Scharfe, gerade auslöschende Säulchen mit flach dachförmiger Endigung im Bilde. Die das Dach bildenden Kanten ca 50° geneigt gegen die Vertikale. Gerade Auslöschung, a in der Längsrichtung. Doppelbrechung ist schwach. Die Säulchen verschwinden bei quer zur Längsrichtung orientierter Schwingungsrichtung in einer Flüssigkeit vom Brechungsexponenten 1,652. Sie erscheinen schwächer lichtbrechend als diese Flüssigkeit, wenn die Schwingungsrichtung parallel der Vertikalachse liegt.

Diese Eigenschaften stimmen mit Andalusit, nur ist der Brechungsexponent etwas höher als die Angaben für Andalusit ($\beta = 1{,}638$; $\gamma = 1{,}643$)."

Der Muskowit wurde in Versuch 69 mit Hieratit und Pyrophyllit zusammen erhalten. Die Beschickung war 0,7 gr Kieselsäure,

---

[1]) Ch. u. G. Friedel, Bull. soc. min. fr. **13**, 129—139.

[2]) Für die Berechnung wurden meine Glühverlustbestimmung an Baurs Kieselsäure, welche danach 90,2 % SiO_2, 9,8 H_2O + HF enthält (vergl. bei Hieratit S. 32) und Baurs Analysen von Kaliumaluminat = 41,3 Al_2O_3 + 53,2 K_2O + 5,9 H_2O und von Tonerdehydrat = 62 % Al_2O_3 + 38 H_2O benützt.

1,2 gr Kaliumaluminat, 0,8 gr Tonerdehydrat und 4 cm^3 H_2O, was einer molprozentischen Zusammensetzung von 38 % SiO, 34 % AlO, 25 % KO[1]) entspricht.

Die Beschreibung von Becke lautet:

„Scharfe sechsseitige Tafeln mit Winkeln, die sich von 60° nicht messbar unterscheiden. Gut aufliegende Blättchen zeigen parallel einem Seitenpaar Auslöschung, und diese Richtung entspricht der Schwingungsrichtung der rascheren Welle. Auf der Tafelfläche liegende Kristalle hellen mit dunkelgrauer Polarisationsfarbe auf, die α' entsprechende Auslöschungsrichtung geht parallel mit einer Randkante γ' senkrecht zu dieser Kante. Hochkant gestellte Blättchen zeigen gerade Auslöschung und stets a senkrecht zur Tafelfläche orientiert. Sie zeigen starke Doppelbrechung. Untersuchung im Mikrokonoskop gibt kein klares Resultat. Die Erscheinungen sind wegen allzugrosser Dünne der Blättchen so undeutlich, dass sie durch die Polarisationserscheinungen der Glaslinsen gestört werden.

Durch Immersion wurde ermittelt der kleinere der beiden Brechungsexponenten, deren Schwingungsrichtungen in der Tafelfläche liegen; das ist der Brechungsexponent β. Die Bestimmung ergab $\beta = 1{,}630$. Diese Bestimmungen lassen sich mit Muskowit vergleichen; nur ist der Brechungsexponent etwas höher als die bisherigen Angaben für dieses Mineral."

Die Baurschen Präparate 65 und 69 wurden von mir nochmals untersucht. Meine Befunde daran stimmen mit denen Beckes überein. Auch wurden sowohl von seinem Muskowit als auch von seinem Andalusit, deutliche Photographien hergestellt (vergl. Tafel 1 Fig. 18 u. 19), da die in der betreffenden Arbeit erschienenen den Habitus dieser Kristalle nicht gut erkennen lassen.

Wie schon mitgeteilt, wurden diese beiden Mineralien in meinen Versuchen nicht erhalten. Mit Merckschen Ausgangsmaterialien trat bei der Pauschalzusammensetzung von Baurs Versuch 65 statt Andalusit neben viel amorphen Resten Kalinephelin (Vers. 37), bei derjenigen von Versuch 69 statt Glimmer neben unkristallisiertem Material Korund (Vers. 23) oder gar keine kristallisierte Phase (Vers. 21 u. 22) auf. Auch mit selbst dargestellten Ausgangsstoffen entstanden bei Zusammensetzungen, die in der Nähe derjenigen der betreffenden Versuche Baurs lagen, unter anderem Pyrophyllit (?) und Kalinephelin; Andalusit und Muskowit wurden nie erhalten. Über ihre Beständigkeitsverhältnisse kann daher nichts ausgesagt werden. Viel günstiger steht es mit der Reproduzierbarkeit von Quarz, Orthoklas, Kalinephelin, Pyrophyllit (?) und Korund. Dieselben sind teils von

Baur und Niggli, teils von anderen Autoren[1]) mehrfach erhalten worden und können unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen als haltbar angesehen werden. Haltbar heisst nach Niggli[2]) nicht stabil, sondern bloss unter gleichen Versuchsbedingungen reproduzierbar. Haltbar kann stabil sein, muss es aber nicht.

Der Umstand, dass in meinen Versuchen die von Becke als Andalusit und Muskowit betrachteten Kristalle nie auftraten, während ihr Vorkommen in denjenigen Baurs zweifellos ist, zeigt uns, dass, wenn unter ähnlichen Bedingungen eine hydrothermale Synthese nicht reproduziert werden kann, das noch kein Beweis dafür ist, dass die betreffenden Literaturangaben falsch sind. So haben wir gar keinen Grund an Friedels Leucitsynthese zu zweifeln. Vielleicht ist der Leucit bei der betreffenden Temperatur ein instabiler Körper, der nur zufällig (wie z. B. der Tridymit) auftritt, während die von Baur, Niggli und mir bei 450—470° als haltbar erkannten Produkte, Orthoklas und Kalinephelin, die stabileren Phasen bilden.

Interessant ist das Auftreten einer Zunyit-ähnlichen Kristallart. Dieselbe wurde in den Versuchen 68, 89, 98 und 99, d. h. im kalifreien System erhalten bei denjenigen Verhältnissen von SiO_2 und Al_2O_3, welche demjenigen, das sich aus Hillebrands Analyse des natürlichen Minerals ergibt (Mol. $SiO_2 : Al_2O_3 = 42 : 58$), am nächsten stehen. Vermutlich spielt bei der Bildung der Fluorgehalt der angewandten Kieselsäure eine Rolle, da das natürliche Mineral ebenfalls Halogen, besonders Fluor enthält. Da diese regulären Tetraeder in vier nebeneinander liegenden Versuchen auftraten, dürfen sie bei den gewählten Bedingungen als haltbar betrachtet werden. Von den in der optischen Beschreibung unter 9, 10 und 11 behandelten Kristallen scheinen unter den Versuchsbedingungen wenigstens die beiden ersten, welche in mehreren Fällen entstanden, haltbar zu sein, während über die unter 11 beschriebenen Kristalle nichts ausgesagt werden kann, da sie nur im Versuch 84 vorkommen. Da keine von diesen drei Kristallarten mit einem natürlichen Mineral identifiziert werden konnte, haben diese vom mineralogischen Standpunkte aus vorläufig weniger Interesse. Typisch zeolithische Glieder, die sich durch niedrige Brechungskoeffizienten auszeichnen, scheinen in meinen Versuchen zu fehlen und tieferen Temperaturen anzugehören. Nur in Versuch 77 treten neben Kalinephelin und Orthoklas untergeordnet gerade auslöschende, ziemlich schlecht ausgebildete Nadeln mit positiver Haupt-

[1]) Vergl. Bibliographie in P. Niggli und G. W. Morey, Die hydrothermale Silikatbildung. Z. anorg. Chemie **83**, 369.

[2]) P. Niggli, Einige vorläufige hydrothermale Synthesen. Z. anorg. Chemie **84**, S. 43.

zone auf, deren Brechungsindex zwischen 1,33 und 1,39 liegt. Es scheint dies wohl eine unbeständige, mehr zufällig gebildete zeolithische Phase zu sein, die sich mit keinem natürlichen Mineral identifizieren lässt. Interessant sind die Beobachtungen, welche von mir am System Kieselsäure-, Kali-Wasser gemacht wurden. Wie C. N. Fenner[1]) in seiner vortrefflichen, neulich erschienenen Arbeit über die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäuremineralien mitteilt, besteht zwischen den drei allotropen Modifikationen, Quarz, Tridymit und Christobalit Enantiotropie. Der Umwandlungspunkt Quarz — Tridymit wurde zu $870^0 \pm 10^0$ der für Tridymit und Christobalit zu 1470 ± 10^0 bestimmt. Doch konnte Fenner feststellen, dass er, von amorpher Kieselsäure ausgehend, in der Kaliumwolframatschmelze, mit der er arbeitete, bei Temperaturen, welche bedeutend unterhalb des Umwandlungspunktes liegen, oft Tridymit neben Quarz erhielt. Es scheint hier leicht die unbeständige Phase aufzutreten, welche sich nur schwer in die beständige umwandelt. Auch hydrothermale Darstellungen des Tridymits bei 400—500°, d. h. ausserhalb des stabilen Existenzgebietes (da der Druck auf den Umwandlungspunkt wohl nur einen geringen Einfluss ausübt finden sich in der Literatur angegeben bei Baur, Chrustschoff, Königsberger und Bruns.[2]) Fenner versuchte einige dieser Synthesen zu reproduzieren, konnte aber den Tridymit hydrothermal nicht erhalten. Auch wies er nach, dass sich sowohl dieser wie auch der Christobalit mit wässeriger Alkalikarbonatlösung in einer Bombe auf 400—500° erhitzt in den beständigen Quarz umwandelt. Er bemerkt daher über die hydrothermalen Synthesen dieser beiden Mineralien auf Seite 165: „Es ist kein Grund vorhanden, dass sie sich nicht als instabile Formen unter solchen Bedingungen abgeschieden haben sollten; aber diese beiden Mineralien besitzen so wenig hervorstechende Eigenschaften, dass bei ihrer Identifizierung grosse Vorsicht geboten ist, und dass alle andern Möglichkeiten erst ausgeschlossen sein müssen, bevor man zu einem bestimmten Schluss in dieser Frage gelangen kann". Es ist daher von Interesse, dass es mir gelang, den Tridymit hydrothermal darzustellen unter Bedingungen, welche über seine Identität keinen Zweifel bestehen lassen.

Die Versuche, in denen bei mir Tridymit auftrat, sind Nr. 52 und 56. In beiden wurde die etwas fluorhaltige Kieselsäure B allein mit Wasser in der Bombe auf 470° erhitzt, wobei in Versuch 52

[1]) Fenner, C. N.: Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäuremineralien. Z. anorg. Chemie **85** (1914), S. 133.

[2]) Vergl. Bibliographie Niggli und Morey: Die hydrothermale Silikatbildung. Z. anorg. Chemie **83**, S. 369.

Tridymit allein, in Nr. 56 Quarz und Tridymit nebeneinander entstanden. Ein Teil des in Versuch 52 erhaltenen Tridymits wurde in der Bombe mit 2 cm^3 Wasser nochmals 24 Stunden auf 470° erhitzt. Dabei wandelte er sich nicht in Quarz um, sondern blieb unverändert. Es ist dieser Umstand deshalb bemerkenswert, weil er eine Erklärung dafür gibt, warum die metastabile Modifikation bei mir gerade in diesen beiden Versuchen auftrat, während in den beiden andern, bei welchen noch Kali zugegen war, immer Quarz als einzige kristallisierte Phase erhalten wurde.

Nach der Ostwaldschen Stufenregel haben Naturvorgänge häufig die Tendenz, nicht direkt die stabilsten Produkte zu liefern, sondern zunächst die nächstliegenden, d. h. die unter den möglichen Zuam wenigsten beständigen. Dies kann wohl auch für die Reaktion SiO_2 amorph $\longrightarrow$ SiO_2 kristallisiert im hydrothermalen System unter Umständen zutreffen. Es kann primär eventuell neben Quarz der unbeständige Tridymit entstehen. Während nun mit Alkalilösung in der Bombe erhitzt sich derselbe nach den Versuchen von Fenner rasch in die stabile Phase umwandelt, geht mit Wasser allein die Umwandlung nur sehr langsam vor sich, so dass es in diesem Falle gelingt, die metastabile Modifikation zu fassen.

Interessant ist weiter zu beobachten, wie sich die Ausbildung der Kristalle mit wachsendem Alkaligehalt ändert. In den Versuchen 52, 56, 49 und 57 waren Wand und Decke der Bombenhöhlung mit einer feinen Druse von Quarz resp. Tridymitkriställchen bedeckt[1]), welche sich offenbar beim Abkühlen abgeschieden hatten. Da auch die Decke mit Kristallen überzogen war, ist anzunehmen, dass der ganze Raum gleichmässig mit einer fluiden Phase angefüllt war, aus der sich dieselben abschieden. In den Versuchen 49 und 57 (95 % SiO_2 und 5 % K_2O[2]) waren die Kristalle am grössten ausgebildet, was darauf zurückzuführen ist, dass durch den geringen Alkalizusatz die Löslichkeit der Kieselsäure und somit der Bodenumsatz vergrössert war, ohne dass das Auftreten der leichtviskosen, das Entstehen grosser Kristalle jedenfalls begünstigenden, fluiden Phase verhindert wurde. In Versuch 58 mit 10 % K_2O und 90 % SiO_2[3]) waren die Kristalle an den Wänden verschwunden. Am Boden war die Masse zu einem Kuchen zusammengesintert, in welchem kleine Quarzkriställchen durch eine glasige Masse zusammengehalten wurden. Dieselben scheinen im Gegensatz zu den oben erwähnten aus einer

[1]) Vergl. Tafel 1, Abbildung 5.
[2]) Molprozent.
[3]) Molprozent.

neben Dampf existierenden flüssigen, ziemlich viskosen Kalisilikatlösung entstanden zu sein. Der Versuch 51 mit 75 % SiO_2 und 25 % K_2O [1]) ergab überhaupt keine Kristallisation mehr. Die ganze Beschickung war zu einer glasigen Masse zusammengeschmolzen, über der sich das überschüssige Wasser als alkalische Lösung befand.

Bei allen Versuchen, in welchen die Grösse und gute Ausbildung der Kristalle eine Untersuchung ermöglichten, war der Qnarz in Formen ausgebildet, welche auf ein primäres Entstehen von α-Quarz hindeuten [2]). Dies war vorauszusehen, da die Bildungstemperatur meiner Kristalle zirka 100 Grad unterhalb des Umwandlungspunktes der α- in die β-Modifikation liegt, und nach den Versuchen von Wright und Larsen, sowie denjenigen Fenners diese Umwandlung, im Gegensatz zu der von Tridymit, immer glatt vor sich geht.

In Zusammenfassung unserer Untersuchung der hydrothermalen Synthese im System $H_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ lässt sich sagen, dass von leicht identifizierbaren Mineralien bei 450°, wenn man von den einfachen reinen amorphen Komponenten ausgeht, je nach der Zusammensetzung erhalten werden können: Quarz, Orthoklas, Kalinephelin und Korund. Die Identifikation einer Reihe von Kristallarten ist vorläufig noch zweifelhaft; andere Körper, wie Pyrophyllit, Muskowit, Andalusit und Leucit scheinen nur unter ganz besonderen, mehr oder weniger zufälligen Bedingungen zu entstehen. Die Abhängigkeit des jeweiligen Endzustandes von der Natur der eingeführten Bodenkörper ist hier einwandfrei nachgewiesen worden, was phasentheoretischen Spekulationen gegenüber zu grosser Vorsicht mahnt. Die so gewonnenen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Resultaten, die man beim Vergleich der bisherigen hydrothermalen Synthesen erhielt.

2. Versuche im System.

$$SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - CaO - H_2O.$$

Diese Versuche brachten wenig neue Kristallarten, welche hier beschrieben seien.

12. Okenit (?), rhombisch, $CaSi_2O_5, 2H_2O$.

Feinfaserige Nadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind. Sie zeigen gerade Auslöschung und haben eine positive Hauptzone. Die Kristalle verschwanden in Anisöl. Ihr Brechungsindex liegt also bei 1,55. Durch HCl wurden sie zersetzt. Alle diese Eigenschaften

[1]) Molprozent.

[2]) Vergl. systematische Beschreibung.

stimmen am besten mit denjenigen des Okenits, eines wasserhaltigen Kalziumsilikats überein, welchem die Formel $CaSi_2O5 \cdot 2H_2O$ zugeschrieben wird. Der Brechungskoeffizient dieses natürlichen Minerals beträgt nach Hintze 1,556. Er stimmt also mit demjenigen meines Kunstprodukts innerhalb der Fehlergrenzen überein.

13. Rhombisches vielleicht wasserhaltiges Kalziumaluminat (?) (mit keinem Mineral zu identifizieren) (vergl. Tafel 1, Fig. 11).

Breite Prismen und Nadeln gewöhnlich mit dachförmiger Endigung. Sie zeigen in allen Lagen gerade Auslöschung parallel der Prismenkante. Der kleinere Brechungsindex ist ganz wenig grösser als Chinolin und wird zu 1,625 geschätzt. Die Kristalle zeigen häufig rechtwinklige Durchkreuzungen. Wenn die gemeinsame Axenebene der Zwillinge horizontal liegt, hellen dieselben unter gekreuzten Nicols weniger auf, als wenn sie in vertikaler Lage ist. Immer aber haben die Kristalle positive Hauptzone. Daraus geht hervor, dass bei jedem Kristall c in seiner Längsrichtung, b parallel derjenigen des mit ihm verzwillingten Individuums, und a senkrecht zu beiden liegt. Ziemlich häufig sind auch Drillinge, in welchen alle drei Individuen senkrecht zu einander stehen. Der Zusammensetzung nach können die Kristalle nur aus Al_2O_3, CaO und H_2O bestehen. Sie stimmen mit keinem der Produkte überein, welche Shepperd und Rankin aus Schmelzflüssen $CaO - Al_2O_3$ erhielten. Vielleicht haben wir es hier mit wasserhaltigem Kalziumaluminat zu tun.

14. Im Versuch 126 traten neben Kalinephelin ganz feine Nädelchen auf, welche so klein waren, dass es selbst mit Hülfe des Rot I unmöglich war, eine Doppelbrechung zu konstatieren. Sie verschwanden in Chinolin beinahe. Bei der Unvollständigkeit der bestimmbaren Daten ist eine Identifizierung dieser Kristalle unmöglich.

15. Calcit. Hexagonal rhomboedrisch.

In vielen Versuchen kamen Körner ohne bestimmte Kristallform vor, welche die hohe Doppelbrechung dieses Minerals hatten. Sie wurden aber dort, wie alle formlos ausgebildeten isotropen oder doppelbrechenden Körper, zu dem hier amorphen Teil gerechnet. In einigen Versuchen traten aber richtig ausgebildete rhomboedrische Kriställchen auf, bei welchen die Flächen $(10\bar{1}1)$ ausgebildet waren. Sie zeigten, auf einer Rhombenfläche liegend, sehr hohe Doppelbrechung den kleineren Brechungskoeffizienten in Richtung der kleineren Diagonale. Der grössere (ordentliche) Brechungskoeffizient war gleich demjenigen von Bromnaphtalin (1,657), was innerhalb der Fehler-

grenzen mit dem für Calcit angegebenen ($\omega = 1{,}659$) übereinstimmt. Die Identität ist zweifellos. Die nötige Kohlensäure war vom Kaliumhydroxyd (siehe Analyse in Tabelle 1) geliefert worden.

In der hier folgenden Tabelle 4 sind ähnlich wie in Tabelle 2 und 3 die im System $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - CaO - H_2O$ unternommenen Versuche zusammengestellt. Wieder sind in der ersten Kolonne die Versuchsnummern, in der zweiten die eingewogenen Substanzen, in der dritten die molare Zusammensetzung und in der letzten die Kristallisationen eingetragen. In der zweiten Rubrik bedeuten:

B = aus SiF_4 dargestellte Kieselsäure,
E = Aluminiumhydroxyd (selbst dargestellt),
F = Kaliumhydroxyd,
H = Kaliumoxyd.

Die Analysen sind in Tabelle 1 zu finden.

Die in der letzten Kolonne den Kristallisationen in Klammern beigefügten Zahlen bedeuten die Nummer, die die betr. Kristallart in der Beschreibung trägt.

Die Versuche im System $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - CaO$ waren unternommen worden, um zu sehen, ob sich die Kalktonsilikate, wie Anorthit, Grossular, Zoisit und andere, welche in der Natur paragenetisch mit den Alkalitonsilikaten vorkommen, auf diese Weise darstellen liessen. Schon E. Baur hatte in dieser Richtung erfolglose Versuche gemacht.[1])

Ich sollte dieselben nochmals aufnehmen, indem ich mit allen Zusammensetzungen des Systems $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - CaO$ von den amorphen Oxyden ausgehend und von zehn zu zehn Prozent variierend, Versuche machte. Nachdem aber die Versuchsreihe mit 10 % CaO ein wenig ermunterndes Resultat ergeben hatte, wurde von der weiteren Verfolgung dieses Planes Abstand genommen.

Bei einem Versuch, welchen Ch. und G. Friedel[2]) ausgeführt hatten, war es ihnen gelungen, aus Muskowit Kalziumoxyd und Kalziumchlorid Anorthit zu erhalten, während E. Baur bei Pauschalzusammensetzungen, die vom $CaCl_2$ Zusatz bei Friedels Versuch abgesehen, derjenigen des letzteren sehr ähnlich waren, unter denselben physikalischen Bedingungen ausser nadelförmigen Kristallen welche nach Becke vielleicht mit einem Kalikalksilikat, dem Pektholith identisch sind, kein kalziumhaltiges, kristallisiertes Produkt erhielt. E. Baur konnte sich, da er an einen wesentlichen Einfluss

[1]) E. Baur, Z. anorg. Chemie **72**, S. 119.
[2]) Compt. rend. 110 (1890) 1177.

Tabelle 4.

Versuchs-No.	Eingewogene Substanz in gr	gr H_2O	Molprozent SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Kristallisation 1—2 Tage bei ca. 470° in geschlossenem Gefäss mit Innenvolumen von ca. 20 cm^3
115	$B_2 = 1{,}237$; $H = 0{,}112$	2	90	—	—	10	amorph
116	$B_2 = 1{,}099$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$	2	80	—	10	10	Quarz, schlecht ausgebildet, amorph
117	$B_2 = 0{,}962$; $F = 0{,}502$; $H = 0{,}112$	2	70	—	20	10	amorph, glasig
119	$B_2 = 1{,}099$; $E_1 = 0{,}317$; $H = 0{,}112$	2	80	10	—	10	„
118	$B_2 = 0{,}962$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$	2	70	10	10	10	Orthoklas; amorph
120	$B_2 = 0{,}824$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 0{,}502$; $H = 0{,}112$	2	60	10	20	10	Okenit (?) amorph
121	$B_2 = 0{,}687$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 0{,}753$; $H = 0{,}112$	2	50	10	30	10	„ (?) „
122	$B_2 = 0{,}550$; $E_1 = 0{,}317$; $F = 1{,}004$; $H = 0{,}112$	2	40	10	40	10	Kalinephelin, amorph
123	$B_2 = 0{,}962$; $E_1 = 0{,}635$; $H = 0{,}112$	2	70	20	—	10	amorph
124	$B_2 = 0{,}824$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$	2	60	20	10	10	amorph
125	$B_2 = 0{,}687$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 0{,}502$; $H = 0{,}112$	2	50	20	20	10	Kalinephelin, amorph
126	$B_2 = 0{,}550$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 0{,}753$; $H = 0{,}112$	2	40	20	30	10	„ Nadeln (14), amorph
127	$B_2 = 0{,}412$; $E_1 = 0{,}635$; $F = 1{,}004$; $H = 0{,}112$	2	30	20	40	10	Kalinephelin, Calcit, amorph
128	$B_2 = 0{,}824$; $E_1 = 0{,}952$; $H = 0{,}112$	2	60	30	—	10	amorph
129	$B_2 = 0{,}687$; $E_1 = 0{,}952$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$	2	50	30	10	10	„
130	$B_2 = 0{,}550$; $E_1 = 0{,}952$; $F = 0{,}502$; $H = 0{,}112$	2	40	30	20	10	Kalinephelin, amorph
131	$B_2 = 0{,}412$; $E_1 = 0{,}952$; $F = 0{,}753$; $H = 0{,}112$	2	30	30	30	10	„ Calcit, amorph
132	$B_2 = 0{,}275$; $E_1 = 0{,}952$; $F = 1{,}004$; $H = 0{,}112$	2	20	30	40	10	Calcit, amorph
133	$B_2 = 0{,}687$; $E_1 = 1{,}269$; $H = 0{,}112$	2	50	40	—	10	amorph
135	$B_2 = 0{,}550$; $E_1 = 1{,}269$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$	2	40	40	10	10	Kalinephelin, Pyrophyllit (?), amorph
137	$B_2 = 0{,}412$; $E_1 = 1{,}269$; $F = 0{,}502$; $H = 0{,}112$	2	30	40	20	10	Kalinephelin, amorph
138	$B_2 = 0{,}275$; $E_1 = 1{,}269$; $F = 0{,}753$; $H = 0{,}112$	2	20	40	30	10	„ Calcit, amorph
134	$B_2 = 0{,}550$; $E_1 = 1{,}586$; $H = 0{,}112$	2	40	50	—	10	amorph
139	$B_2 = 0{,}412$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$	2	30	50	10	10	Kalinephelin, amorph
140	$B_2 = 0{,}275$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 0{,}502$; $H = 0{,}112$	2	20	50	20	10	„ „

Versuchs-No.	Eingewogene Substanz in gr	gr H_2O	Molprozent SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Kristallisation 1—2 Tage bei ca. 470° in geschlossenem Gefäss mit Innenvolumen von ca. 20 cm^3
141	$B_2 = 0{,}137$; $E_1 = 1{,}586$; $F = 0{,}753$; $H = 0{,}112$	2	10	50	30	10	amorph
142	$B_2 = 0{,}412$; $E_1 = 1{,}904$; $H = 0{,}112$	2	30	60	—	10	„
143	$B_2 = 0{,}275$; $E_1 = 1{,}904$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$	2	20	60	10	10	Kalinephelin, Korund, amorph
144	$B_2 = 0{,}137$; $E_1 = 1{,}904$; $F = 0{,}503$; $H = 0{,}112$	2	10	60	20	10	Korund, amorph
145a	$E_1 = 1{,}904$; $F = 0{,}753$; $H = 0{,}112$	2	—	60	30	10	Kalziumaluminat (?) (13), amorph
145b	$E_1 = 1{,}904$; $F = 0{,}753$; $H = 0{,}112$	2	—	60	30	10	Kalziumaluminat (?) (13), amorph
146	$B_2 = 0{,}275$; $E_1 = 2{,}221$; $H = 0{,}112$	2	20	70	—	10	amorph
147	$B_2 = 0{,}137$; $E_1 = 2{,}221$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$	2	10	70	10	10	Korund, amorph
148	$E_1 = 2{,}221$; $F = 0{,}502$; $H = 0{,}112$	2	—	70	20	10	Kalziumaluminat (?) (13), amorph
149	$B_2 = 0{,}137$; $E_1 = 2{,}538$; $H = 0{,}112$	2	10	80	—	10	amorph
151	$E_1 - 2{,}538$; $F = 0{,}251$; $H = 0{,}112$ . . .	2	—	80	10	10	„
150	$E_1 = 2{,}855$; $H = 0{,}112$.	2	—	90	—	10	Korund, amorph

des Chlorkalziums auf die entstehenden Produkte nicht glaubte, diese Differenzen nicht anders erklären als durch die Annahme, „dass die physikalischen Bedingungen in dem Versuche der französischen Forscher irgendwie erheblich von den gewollten und angenommenen abgewichen hätten".

Auch in meinen Versuchen konnte kein Kalktonsilikat nachgewiesen werden. Meist traten entweder überhaupt keine definierbaren Kristalle auf oder es entstanden dieselben Formen, welche ich schon mit Kali-Tonerde und Kieselsäure allein erhalten hatte. Auffallend war der ungünstige Einfluss des Kalkzusatzes auf die Ausbildung jener Kristalle, worüber ich mich schon früher verbreitete. Neu erhalten wurden, abgesehen von Calcit (15), der infolge Verunreinigung meines Kaliumhydroxyds mit Karbonat (vergl. Analyse in Tabelle 1) entstehen konnte, und unbestimmbaren äusserst kleinen Nädelchen (14), zwei definierbare Kristallarten. Die eine (12) zeigt mit einem in der Natur vorkommenden Zeolith, dem Okenit ($Ca\,Si_2O_5 \cdot 2H_2O$ in allen bestimmbaren Eigenschaften gute Übereinstimmung, die andere (13), rhombische Prismen bis spiessförmige Kristalle mit charakteristischen Durchkreuzungszwillingen, konnte mit keinem bisher beschriebenen Körper identifiziert werden. Da zu den

in Betracht fallenden Versuchen nur Al_2O_3, K_2O und CaO benutzt wurde, gehören diese Kristalle, wie schon weiter oben bemerkt wurde, wahrscheinlich einem vielleicht wasserhaltigen Kalziumaluminat an.

Dritter Teil.

Versuche mit CaO, SiO_2, Al_2O_3 und Fe haltiger Beschickung bei Zusatz von Chloriden.

Sowohl bei E. Baurs als auch bei meinen Versuchen wurde bei Erhitzen verschiedener Mischungen von CaO, SiO_2, Al_2O_3 mit Wasser allein auf 450—500° nichts Kristallisiertes erhalten. Baur schloss seinerzeit daraus, dass die Kalktonsilikate zu ihrer Bildung anderer Lösungen bedürfen als solcher, welche nur ihre eigenen Bestandteile enthalten, ähnlich wie der Kainit in reinen Chlormagnesium-Kaliumsulfatlösungen kein Existenzgebiet besitzt. Er machte im Anschluss daran die Annahme, dass die Alkalien als Lösungsgenossen zur Bildung der Kalktonsilikate notwendig seien. Auf diese Weise kam er dazu, Versuche im System Alkali — CaO — SiO_2 — Al_2O_3 zu unternehmen, welche auch ich im zweiten Teil dieser Arbeit wieder aufnahm und welche nicht zu dem gewünschten Ziele führten.

Baur hatte bei seinen Versuchen stillschweigend angenommen, dass nach 24stündiger Erhitzung immer stabile Endzustände erreicht werden. Durch meine Versuche im ersten und zweiten Teil wurde einwandfrei erwiesen, dass wenigstens bei der bisher gebrauchten Versuchsanordnung nach dieser Zeit meist der stabile Zustand des Systems noch nicht erreicht ist. Es war für mich daher zweifellos, dass der Umstand, dass mit CaO, Al_2O_3, SiO_2 und Wasser nichts Kristallisiertes entsteht, einzig dem zu geringen Umsatz der Bodenkörper zuzuschreiben ist und sich nicht dadurch erklären lässt, dass die Kalktonsilikate im System K_2O — SiO_2 — Al_2O_3 — CaO — H_2O kein Existenzgebiet besitzen. Da kristallisierte Verbindungen gegenüber amorphen immer die stabileren sind, war zu hoffen, dass es gelingen würde, die gewünschten Mineralien zu erhalten durch Zusatz eines Stoffes, welcher die Löslichkeit der Bestandteile und somit den Bodenumsatz erhöhte. Dazu können ausser einem Zusatz von Alkalien, welcher sich in Baurs Versuchen und im zweiten Teil meiner Arbeit als unzweckmässig erwiesen hatte, auch ein solcher von Säuren in Form ihrer Ca- oder Al-Salze in Betracht kommen. Besonders Salzsäure schien mir dazu geeignet zu sein, da sie sowohl mit CaO und Al_2O_3, als auch unter Umständen mit SiO_2 Chloride bilden kann. Bei dieser neuen Auffassung trat der Anorthit-Versuch von Ch. und G. Friedel in ein neues Licht. Auch dort war offenbar der $CaCl_2$-

Zusatz, der seinerzeit von Baur für unwesentlich gehalten worden war, von grosser Bedeutung gewesen. Es war daher naheliegend, weitere Versuche in dieser Richtung zu machen, indem zu den amorphen Oxyden und Wasser noch HCl, meist in Form von Kalziumchlorid als Mineralisator zugefügt wurde. So entstanden die Versuche, welche in diesem Teil der Arbeit beschrieben werden.

Im folgenden geben wir eine Zusammenstellung der hier erhaltenen neuen Kristallarten.

16. Anorthit monoklin. $CaAl_2Si_2O_8$ (vergl. Tafel, Fig. 12).

Körnige bis dicktafelige, manchmal auch etwas längliche Kristalle. Sie löschen mit allen Kanten schief aus. Öfter wurden rhombenförmige Umrisse beobachtet. Es bildet dann a mit einer Kante einen Winkel von zirka 36°. Häufig wird der spitze Winkel des Rhombus durch eine Kante abgestumpft. Infolge ihrer schiefen Auslöschung an allen Kanten müssen die Kristalle dem triklinen System angehören. Ihre Brechungsexponenten sind ähnlich wie der des Anilins ($n = 1{,}5843$), und zwar ist der kleinere etwas kleiner, der grössere sehr wenig grösser als derjenige dieses Mediums. Durch Salzsäure werden die Kristalle unter Gelatinieren zersetzt. Die Doppelbrechung ist von der Grössenordnung derjenigen des Anorthits. Mit Wasser in der Bombe erhitzt zeigen sie keine Veränderungen. Die durch Zersetzung des gut ausgewaschenen Kristallpulvers mit HNO_3 erhaltene Lösung gab mit Silbernitrat keine Salzsäurereaktion. Alle diese Eigenschaften stimmen mit den für Anorthit angegebenen überein. Für dieses Mineral ist $\alpha = 1{,}575$; $\beta = 1{,}583$; $\gamma = 1{,}588$, was mit meinen Beobachtungen am künstlichen Mineral in Einklang steht. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil gerade bei denjenigen Versuchen, in welchen die Kristalle am besten ausgebildet auftraten (Vers. 153 und 160), die Beschickung infolge Korrosion der Bombenwandungen mit Eisen verunreinigt worden war. Da aber ein Eisengehalt die Lichtbrechung wohl immer stark erhöht, darf angenommen werden, dass meine Kristalle ziemlich eisenfrei sind und aus reinem Anorthit bestehen.

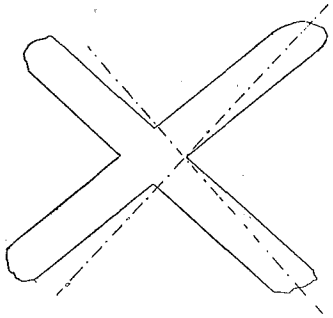

Fig. 6.

17. Stäbchenförmige monokline Kristalle (vergl. Tafel 1, Fig. 17) (Fig. 6 im Text).

Dieselben zeigen die charakteristischen Durchkreuzungszwillinge, welche einen Winkel von $81° \pm 1°$ miteinander einschliessen. Wenn

die gemeinsame Durchkreuzungsebene horizontal liegt, löschen die Kristalle schief aus, wobei c mit der Hauptzone einen Winkel von zirka 7° bildet; wenn sie senkrecht steht, fällt c in die Hauptzone. Der grössere Brechungskoeffizient liegt etwas höher, der kleinere ganz wenig tiefer als Monochromnaphthalin ($n = 1{,}657$). In HCl sind die Kristalle löslich. Der Versuchsanordnung nach können die Kristalle SiO_2, CaO eventuell HCl oder H_2O enthalten. Sie lassen sich mit keiner bisher dargestellten Verbindung oder einem natürlichen Mineral identifizieren. Von künstlichen Silikaten besitzen ähnliche Brechungsindices: $\gamma = Ca_2SiO_4$, zweiaxig, negativ, aber mit horizontaler Axenebene. $\alpha = 1{,}64$; $\gamma = 1{,}654$ und $3CaO_4SiO_2$, das aber rhombisch ist.[1])

18. Rhombenförmige Kristalle (Fig. 7).

In Stellung a (Fig. 7) ist die Doppelbrechung sehr gering, so dass es nicht möglich ist, die Auslöschungsrichtung sicher zu bestimmen. Die grössere Elastizität scheint in die längere Diagonale des Rhombus zu fallen.

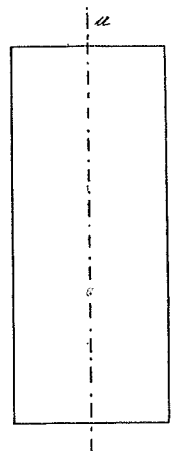

Fig. 7a.

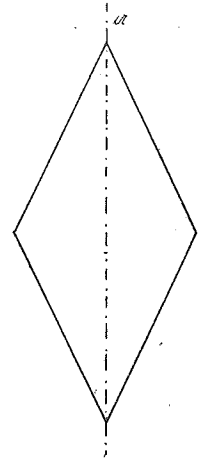

Fig. 7b.

Hochkant (Fig. 7b) gestellt, zeigen die Kristalle rechteckigen Umriss. Auch da scheint a in der Hauptzone zu liegen oder nur einen kleinen Winkel mit derselben einzuschliessen. Die Doppelbrechung ist auch in dieser Lage sehr gering. Beide Brechungskoeffizienten sind tiefer als Bromnaphthalin (n = 1,654), etwas höher als Chlornaphthalin (n = 1,6312) und werden zu zirka n = 1,64 geschätzt. In verdünnter Salzsäure sind die Kristalle löslich. Der Versuchsanlage nach können sie SiO_2, CaO, eventuell Chlor oder Wasser enthalten. Sie sind mit keiner natürlichen oder künstlichen Verbindung zu identifizieren. Über Ca-Silikate mit ähnlichem Brechungskoeffizient vergleiche die Beschreibung der vorhergehenden Kristallart (17).

19. Vielleicht skapolithähnliches Mineral; tetragonal (vergl. Tafel 1, Fig. 13).

Tetragonale, sehr stumpfe Bipyramiden. In Stellung b (Fig. 8) erscheinen die Kristalle isotrop. Hochkant gestellt (Fig. 8a) zeigen sie die grössere Elastizität parallel der Hauptsymmetrieaxe, sie sind

[1]) Day und Genossen, Tscherm. min. petr. Mitt. XXVI, 1907, S. 169.

also tetragonal, optisch negativ. Die Doppelbrechung ist von der Grössenordnung 0,01. Der grössere Brechungskoeffizient ω ist ganz wenig kleiner als Chlorbenzol ($n = 1{,}523$) und wird auf 1,52 geschätzt. In kalter, konzentrierter Salzsäure sind die Kristalle sehr schwer oder unlöslich. Als mögliche Gemengteile kommen CaO, Al_2O_3 und SiO_2 eventuell H_2O, Chlor oder etwas Fluor in Betracht. Von derartigen Mineralien kristallisieren die Skapolithe tetragonal und optisch negativ. Meionit ($Ca_4Al_6Si_6O_{25}$) hat einen grösseren Brechungsexponenten. Marialit ($Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$) enthält Natrium, was hier ausgeschlossen ist. Vielleicht liegt hier ein meionitisches Molekül mit Chlor- und Wassergehalt vor. V. M. Goldschmidt[1]) beschreibt einen Skapolith ven Aarvoldstal mit $\omega - \varepsilon = 0{,}009$ und $\omega = 1{,}534$; $\varepsilon = 1{,}522$. Dieser Skapolith zeigt aber eine etwas abnorme Zusammensetzung. Er enthält wohl etwas K_2O und H_2O und viel vom

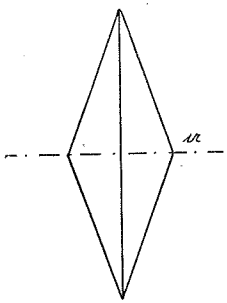

Fig. 8a.

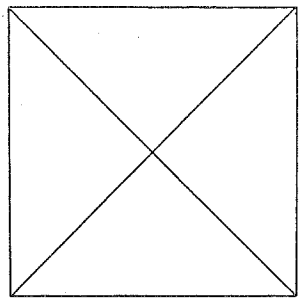

Fig. 8b.

Marialithmolekül (Na, Cl). Immerhin sieht man durch dieses Vorkommnis, dass die Zusammensetzung skapolithähnlicher Mineralien wechselvoller ist, als man bis jetzt annahm, so dass hier vielleicht doch auch ein Vertreter der Gruppe vorliegen kann.

20. Nadelförmige Kristalle (rhombisch?).

Sie zeigen gerade Auslöschung und positive Hauptzone. Der Brechungsexponent liegt nicht viel höher als der von Bromnaphthalin ($n = 1{,}657$) und tiefer als der von Thouletscher Lösung ($n = 1{,}751$). Er dürfte auf zirka 1,67 bis 1,68 zu schätzen sein. In kalter Salzsäure sind die Kristalle sehr schwer oder unlöslich. Der Versuchsanlage nach können sie CaO, Al_2O_3, SiO_2, eventuell Cl, H_2O oder etwas F enthalten. Sie lassen sich mit keinem Mineral oder einer künstlich dargestellten Verbindung identifizieren.

---

[1]) Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Kristiania (1911).

21. Hillebrandit $Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$, rhombisch.

Nadeln, die gerade Auslöschung mit positiver Hauptzone zeigen. Sie sind oft zu Büscheln vereinigt und haben den grösseren Brechungsindex zwischen Chinaldin ($n = 1{,}609$) und Chinolin (1,623). In Salzsäure sind sie löslich. Sie entstanden bei Versuchen, die neben H_2O nur CaO, SiO_2 und $CaCl_2$ als Beschickung enthielten. Sie stimmen in allen messbaren Eigenschaften mit Hillebrandit $Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$ überein. Die Lichtbrechung dieses Minerals $\alpha = 1{,}605$ und $\gamma = 1{,}612$ ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der an meinen künstlichen Kristallen gefundenen. Der Hillebrandit ist optisch negativ, der Charakter der Hauptzone aber positiv[1]). Auch die Löslichkeit in Salzsäure hat er mit meinen künstlich dargestellten Kristallen gemeinsam.

22. Kalziumoxychlorid oder -hydrat?

Ebenfalls gerade auslöschende Nadeln mit c in der Hauptrichtung. Der Brechungsexponent liegt zwischen Bromoform ($n = 1{,}592$) und Chinaldin ($n = 1{,}609$). In HCl sind sie löslich. Infolge ihres Vorkommens in Versuch 181 können sie nur CaO und HCl enthalten. Vielleicht gehören Sie einem Ca-Oxychlorid oder -hydrat an. Sie können mit keiner beschriebenen Verbindung identifiziert werden.

23. Stäbchenförmige Kristalle mit dachförmiger Endigung. Mit Hilfe des Rots erster Ordnung konnte keine Doppelbrechung wahrgenommen werden. Die Kristalle verschwinden in Chlorbenzol ($n = 1{,}523$). Sie werden von kalter Salzsäure zersetzt.

24. Hedenbergitähnlicher Augit, Monoclin (vergl. Tafel 1, Fig. 16).

Stengelige Kristalle mit bald schiefer, bald gerader Auslöschung. Die grösste Auslöschungsschiefe von c mit der Hauptzone beträgt $46^0 - 47^0$. Die Doppelbrechung ist dann von der Grössenordnung 0,03. Werden die Kristalle um 90^0 gedreht, so zeigen sie äusserlich Bilateralsymmetrie und haben c parallel zur Längsrichtung. Die Doppelbrechung ist in dieser Lage bedeutend kleiner. Sie dürfte zwischen 0,005 und 0,010 liegen. Daraus ist zu schliessen, dass die Kristalle monoklin sind und die mittlere Elastizität senkrecht zur Symmetrieebene haben. Die Brechungskoeffizienten liegen γ etwas höher, α tiefer als Methylenjodid ($n = 1{,}76$). Die Kristalle haben schwach gelblichgrüne Farbe. Sie sind in Salzsäure unlöslich.

Die optische Orientierung und die Auslöschungsschiefe sprechen für einen Augit. In Betracht kommen der Zusammensetzung nach

[1]) F. E. Wright. On Three Contact Minerals from Velardeña, Durango, Mexico. Am. Journ. Sci. Fourth Series, Vol XXVI, p. 552.

tonerdefreie Fe — Ca Augite. Die gelblichgrüne Eigenfarbe ohne deutlichen Pleochroismus zeigt Anwesenheit von Eisen. Von solchen Augiten ist der Hedenbergit als $CaFeSi_2O_6$ bekannt. Er hat $\alpha = 1{,}732$ und $\gamma = 1{,}7506$, $c:\gamma$ zirka 47°. In dem hier erhaltenen künstlichen Augit sind Lichtbrechung und Doppelbrechung etwas höher. Vielleicht ist hier das Verhältnis $CaO:FeO$ nicht gleich 1 : 1 oder liegt ein ziemlich kalkfreies Mineral vor. Die Augitzugehörigkeit aber ist wohl fraglos.

25. Kalkeisensilikat (Ferrisilikat), Triclin (vergl. Tafel 1, Fig. 14.

Nadelförmige Kristalle, gefärbt und pleochroitisch. Sie zeigen immer schiefe Auslöschung zur Hauptzone. Je nach der Lage der Nadeln bildet a mit derselben Winkel von 22° bis zirka 40°. In einer Lage ist die Auslöschungsschiefe am grössten. Die Doppelbrechung ist dann ziemlich klein, so dass eine genaue Bestimmung der Auslöschungsschiefe, für die wegen der Farbe der Kristalle das Rot erster Ordnung unbrauchbar ist, nicht ausgeführt werden konnte. In der andern Lage ist die Doppelbrechung viel grösser. Der Auslöschungswinkel von a wurde zu 22° bis 25° gemessen. Diese Lage zeigt deutlichen Dichroismus, parallel a grün, parallel c bräunlich. Die Brechungsindices liegen zwischen Thouletscher-Lösung ($n = 1{,}715$) und Methylenjodid ($n = 1{,}76$). In kochender Salzsäure sind die Kristalle unlöslich. Unter den triklinen Eisenmineralien kommen nur Eisenrhodonit ($FeSiO_3$) und Babingtonit in Betracht. Für den zweiten spricht das Auftreten des Minerals, wenn Fe_2O_3 vorhanden ist. Das Mineral tritt dann an die Stelle von Anorthit, was mit den Befunden von S. Hillebrand[1]) (wesentliches Molekül $FeFe_2Si_2O_8$ = Eisenanorthit übereinstimmen würde. Auch der Pleochroismus stimmt mit Babingtonitischen Mineralien überein (angegeben wird für manganhaltigen Babingtonit von Lévy und Lacroix a = dunkelsmaragdgrün; b = blassviolettbraun; c = dunkelbraun). Auslöschungsschiefen werden 44° und 31° angegeben. Natürlich sind diese bei einem triklinen, schlecht begrenzten Mineral wenig charakteristisch. Es scheint nach allen Befunden das Mineral als Eisenbabingtonit angesprochen werden zu können.

26. Eisenkalkolivin $(FeCa)_2SiO_4$ rhombisch (vergl. Tafel 1, Fig. 21).

Kurzsäulige rhombische Kristalle mit pyramidalen Endigungen und kleinem Axenwinkel. Hauptzone bald positiv, bald negativ. In

[1]) Tscherm., Min. u. petr. Mitt. **32**, S. 261 (1913).

Fig. 9a ist ein Kristall in der einen Lage schematisch dargestellt. Er hat negative Hauptzone und geringe Doppelbrechung. In Fig. 9b ist er in einer um 90° gedrehten Lage gezeichnet. In dieser Lage zeigt er positive Hauptzone mit starker Doppelbrechung. Die Lichtbrechungen sind höher als die des Methylenjodids, sie dürften zwischen 1,8 und 1,9 liegen. In Salzsäure sind die Kristalle leicht zersetzbar. Der kurzsäulige bis körnige Habitus, die Zugehörigkeit zum rhombischen Kristallsystem, sowie die Löslichkeit in Salzsäure sprechen für ein Mineral der Olivingruppe. Dem Auftreten in Versuch 177 zur Folge können sie nur Fe, SiO_2, Ca und eventuell Cl enthalten. Der Umstand, dass bei negativer Hauptzone die Doppelbrechung

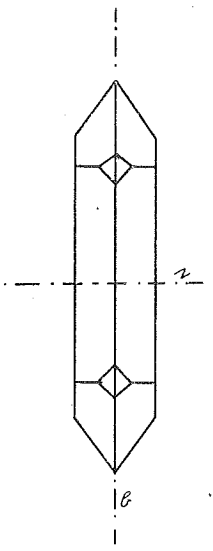

Fig. 9a.

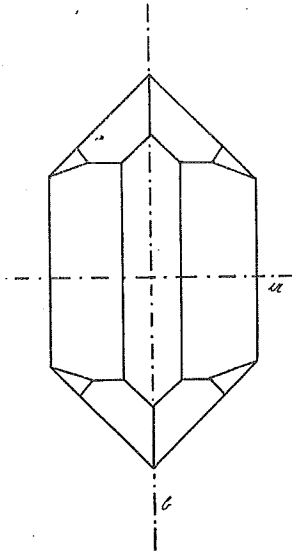

Fig. 9b.

schwach (ca. 0,005—0,010), bei positiver stark (ca. 0,030—0,035) ist, lässt erkennen, dass β und γ nicht viel auseinander, aber bedeutend höher als α liegen, dass also die Kristalle optisch negativ sind, mit kleinem Axenwinkel. Diese Eigenschaften sowie die schwach bräunliche Färbung meiner Kristalle sprechen für einen Eisenmonticellit $(FeCa)_2SiO_4$.

27. Fayalit Fe_2SiO_4, rhombisch (vergl. Tafel, Fig. 20).

Mit Blumendraht und SiO_2, allein unter Zusatz von $FeCl_3$ wurden Kristalle erhalten, die öfters keilförmigen Habitus zeigen. Sie haben parallel einer Prismenkante Kombinationsstreifung und löschen zu dieser parallel aus. Im Habitus unterscheiden sie sich stark von den sub 26 beschriebenen Eisenkalkolivin. Der Charakter der Doppel-

brechung in bezug auf die Kombinationsstreifung ist, wenn die Kristalle horizontal liegen, positiv, wenn sie mit horizontal liegender Kombinationsstreifung hochkant gestellt sind, negativ, woraus die in Figur 10 dargestellte Orientierung hervorgeht. Die Brechungskoeffizienten liegen oberhalb desjenigen von Methylenjodid (1,76), schätzungsweise zwischen 1,8 und 1,9. Die Kristalle zeigen infolge der starken Kombinationsstreifung weniger gut ausgebildete Flächen als die sub 26 beschriebenen. Ihre Doppelbrechung ist etwas höher als die der letzteren; sie beträgt $\gamma - \beta$ zirka 0,04. Sowohl der Zusammensetzung als auch den andern Eigenschaften nach zeigen diese Kristalle völlige Identität mit dem Eisenolivin Fayalit (Fe_2SiO_4).

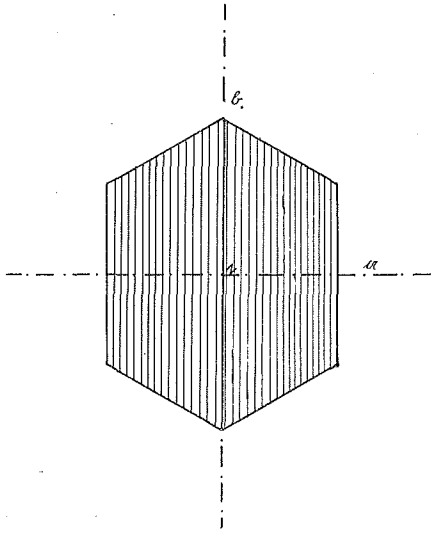

Fig. 10.

Für dieses Mineral ist die flach keilförmige Ausbildung senkrecht zur kristallographischen Axe b und die Kombinationsstreifung parallel c charakteristisch. Die optischen Elastizitätsaxen sind folgendermassen orientiert: $a = a$; $b = c$; $c = b$. Als Brechungsexponenten werden $\alpha = 1{,}824$; $\beta = 1{,}864$ und $\gamma = 1{,}874$ angegeben. Die Identität ist wohl zweifellos.

28. Magnetit Fe_3O_4 regulär.

Bei allen Versuchen, bei denen Blumendraht verwendet wurde, wandelte sich ein Teil desselben, der nicht mit Kieselsäure in Reaktion trat, in Fe_3O_4 um, welches unter dem Mikroskop die charakteristische blauschwarze Farbe zeigte. Nur in Versuch 168, wo der Fe-Draht von der übrigen Beschickung getrennt sich in einem kleinen Silbertiegelchen befand, entstanden an der Oberfläche des umgewandelten Drahtes scharf ausgebildete, schwarze, reguläre Oktaederchen, deren Identität mit Magnetit zweifellos ist.

29. Rhombische Kristalle eines unbekannten Eisenoxydes (vergl. Tafel, Fig. 15).

In Versuch 169 traten auf der Aussenseite der Silbereinlage am unteren Teil honiggelbe Kriställchen von bis zirka 0,2 mm Durchmesser auf. Sie zeigten den in Fig. 11 skizzierten Habitus mit rhombischer Symmetrie. Die Auslöschung war mit c parallel einer Prismenkante. Die Kristalle zeigten Pleochroismus. In Richtung der grösseren

Brechung gelb, in der der kleineren braungelb. Ihr Brechungskoeffizient war bedeutend höher als 1,76. In Salzsäure waren sie leicht löslich. Auf einem Objektträger auf zirka 300° erhitzt, wandelten sie sich in schwarze Körner um, welche den für Magnetit charakteristischen bläulichen Glanz zeigten. Dieselbe Umwandlung ging bei gewöhnlicher Temperatur von selbst vor sich, so dass nach 2—3 Tagen alle Kristalle schwarz und undurchsichtig geworden waren.

Bei allen andern Versuchen war in unmittelbarer Nähe der Bombenwandungen durch Korrosion derselben nur Magnetit entstanden, da ein Zudiffundieren anderer Bestandteile aus der Silbereinlage heraus nicht leicht möglich war. An seiner Stelle traten in Versuch 169 zum Teil die oben beschriebenen Kristalle auf. Aus ihrer Umwandlung — wahrscheinlich in Eisenoxydoxydul — zu schliessen, haben wir es hier vielleicht mit einer zufällig entstandenen instabilen Chrysoberyllmodifikation des Fe_3O_4 zu tun, welche sich dann in den stabilen Magnetit umwandelte.

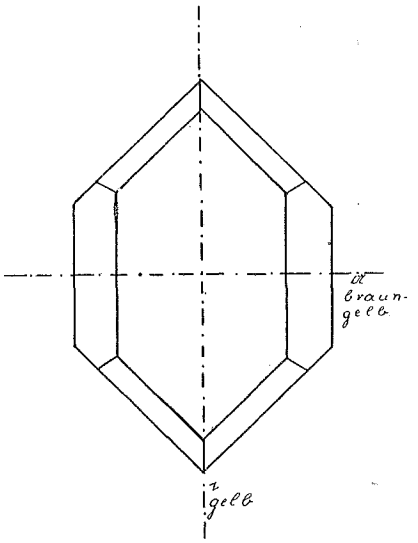

Fig. 11.

30. Reguläre Kristalle.

Sehr kleine isotrope Kriställchen, in Methylenjodid ($n = 1{,}76$) verschwindend. Der Versuchsanlage nach können sie CaO, Fe_2O_3 und SiO_2, eventuell Cl enthalten. Eine sichere Identifikation ist wegen der Kleinheit der Individuen ausgeschlossen. Immerhin wäre es nicht unmöglich, dass wir es mit einem Kalkeisengranat zu tun haben.

In Tabelle 5 sind die Versuche des dritten Teils dieser Arbeit zusammengestellt. Wie in den früheren Tabellen sind in der ersten Kolonne die Versuchsnummern eingetragen. Die denselben eingesetzten Zeichen bedeuten:

[1]) Versuch mit offener Silbereinlage;

[2]) Silbereinlage mit Stülpdeckel;

[3]) Silbereinlage mit Flanschenverschluss.

Die zweite Rubrik enthält die eingewogenen Substanzmengen in Gramm (vergl. Analysen Tabelle 1). Dabei bedeutet: B = Kieselsäure; E = Tonerde; H = Kalziumoxyd; J = Eisenoxydhydrat; K = Blumendraht; L = Chlorkalzium; M = Ferrichlorid.

In der folgenden Kolonne, in welcher die molprozentische Zusammenstellung der Beschickung, ohne Berücksichtigung der Zusätze, wie $CaCl_2$, $FeCl_3$, Blumendraht angegeben ist, bedeutet in der mit Fe_2O_3 überschriebenen Kolonne das Zeichen Fe, dass in dem betreffenden Versuch Blumendraht in die Beschickung eingeführt worden war.

In der letzten Rubrik, wo die Kristallisation angegeben wird, bedeutet *), dass der betreffende Versuch auf drei bis vier Tage ausgedehnt worden war.

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, gelang es in der Tat unter Einführung von Chlorwasserstoff als Mineralisator, die Löslichkeit der eingeführten amorphen Bodenkörper derart zu vergrössern, dass dieselben wenigstens zum Teil unter Bildung kristallisierter Verbindungen miteinander reagierten.

Auffallen musste, dass bei den Versuchen, in welchen der Anorthit, das einzige Kalktonerdesilikat, welches sicher identifiziert werden konnte, am besten ausgebildet war (Vers. 153 und 160) die Beschickung durch Eisen, das von den stark angegriffenen Bombenwandungen herrührte, ziemlich stark verunreinigt wurde, während in solchen Versuchen, bei welchen durch Abschluss der Silbereinlage dies verhindert worden, entweder gar kein oder nur wenig Anorthit neben sehr viel amorphen Resten entstand. Es lag die Vermutung nahe, dass dem Eisen bei Anwesenheit von Chlorid ein reaktionsbefördernder Einfluss zukomme. Um dies näher zu prüfen, wurden Versuche unternommen, bei welchen Eisenoxyd oder metallisches Eisen in Form von Blumendraht der Beschickung zugesetzt wurde. Ein Zusatz von Blumendraht schien bis zu einem gewissen Grade günstig zu wirken, doch konnten keine Kristallisationen erzielt werden, bei welchen der Anorthit so gut und häufig ausgebildet war wie in den Versuchen 153 und 160. Versuch 183, welcher bei völligem Ausschluss von Eisen ausgeführt wurde, lehrt, dass ein Eisengehalt des Systems für die Bildung dieses Minerals jedenfalls nicht notwendig ist. Was die Abhängigkeit der Entstehung des Anorthits von der Zusammensetzung der Beschickung betrifft, so ist zu sagen, dass das Verhältnis der Bestandteile desselben bei der gewählten Versuchsanordnung in weiten Grenzen variieren kann. Die Abgrenzung von Existenzgebieten für die verschiedenen Kristallisationen ist bei diesen Versuchen noch viel weniger möglich als bei denjenigen des ersten Teils.

Wie schon bemerkt, konnten andere Kalktonsilikate wie Grossular, Zoisit, Mejonit nicht dargestellt werden, was natürlich nicht ausschliesst, dass sie ebenfalls hydrothermal, vielleicht unter etwas veränderten Verhältnissen, wie z. B. Wahl anderer Ausgangsstoffe,

Tabelle 5.

Versuchs-No.	Eingewogene Substanz in gr	gr H_2O	Molprozent SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Kristallisation 1—2 Tage bei 470° in geschlossenem Gefäss mit Innenvolumen von zirka 20 cm³
53 [1]	0,685 B_1; 0,560 H . . .	2	50	—	50	—	amorph
54 [1]	1,028 B_1; 0,280 H	2	75	—	25	—	„
55 [1]	0,548 B_1; 0,672 H	2	40	—	60	—	„
152 [1]	0,687 B_2; 0,560 H ; 0,400 L	3	50	—	50	—	Hillebrandit (21); vereinzelt monokline Kristalle (17)
154 [1]	0,687 B_2; 0,560 H; 0,050 L	3	50	—	50	—	Hillebrandit (21)
155 [1]	0,458 B_2; 0,746 H; 0,050 L	3	33	—	67	—	Monokl. Kristalle (17); Rhombenfg. Krist. (18)
175 [3]	0,687 B_2; 0,560 H; 0,200 L	3	50	—	50	—	Hillebrandit (21)
177 [3]	0,687 B_2; 0,280 H; 0,200 L; 0,300 K	3	67	—	33	Fe	Augit (24); Eisenkalkolivin (26), amorph
181 [3]	1,000 H; 0,200 L; 0,500 K	3	—	—	100	Fe	Ca-oxychlorid) (?) (22), amorph, am Blumendraht Magnetit
185 [3]	1,000 H; 0,500 L;	3	—	—	100	—	amorph, Kalziumoxychlorid(?)(22)schlecht ausgebildet
161 [1]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H	3	50	25	25	—	amorph
153 [1]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,409 L	3	50	25	25	—	Anorthit (16) gut ausgebildet
158 [2]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,050 L	3	50	25	25	—	amorph, vereinzelt Anorthit (16)
160 [2]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,200 L	3	50	25	25	—	Anorthit (16); Stäbchen (23); amorph
163 [2]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H. 0,409 L	3	50	25	25	—	amorph
167 [2]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,100 M	3	50	25	25	—	„
168 [2]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,200 L . . . . . 1,000 K in besonderem Agtiegelchen	3	50	25	25	—	„ vereinzelt Anorthit (16), am Blumendraht Magnetit und Eisenkalkolivin (26)
169 [2]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,200 L; 0,200 K . . .	3	50	25	25	Fe	amorph., am Blumendraht Eisenkalkolivin, Rückseite der Einlage Eisenoxyd (?) (29)
171 [3]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,200 L	3	50	25	25	—	amorph
173 [3]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,200 L; 0,200 K . . .	3	50	25	25	Fe	„ vereinzelt Anorthit, am Blumendraht Eisenkalkolivin
176 [3]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,200 L; 0,300 K	3	50	25	25	Fe	Anorthit, amorph, am Blumendraht Eisenkalkolivin (26)
187 [3]	0,687 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,200 L	5	50	25	25	—	amorph
156 [1]	0,887 B_2; 0,769 E_2; 0,280 H; 0,05 L	3	56	22	22	—	Skapolith (?) (19); Nadeln (20), amorph

Versuchs-No.	Eingewogene Substanz in gr	gr H_2O	Molprozent SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Kristallisation 1—2 Tage bei 470° in geschlossenem Gefäss mit Innenvolumen von zirka 20 cm³
164[2]	0,824 B_2; 0,615 E_2; 0,224 H; 0,200 L	3	60	20	20	—	amorph, vereinzelt Anorthit (16)
179[3]	0,962 B_2; 0,462 E_2; 0,168 H; 0,200 L; 0,300 K . .	3	70	15	15	Fe	*) amorph, vereinzelt Anorthit (16), am Blumendraht Eisenkalkolivin
186[3]	0,962 B_2; 0,462 E_2; 0,168 H; 0,200 L	3	70	15	15	—	*) amorph, vereinzelt Anorthit
157[2]	0,590 B_2; 0,440 E_2; 0,479 H; 0,05 L	3	43	14	43	—	*) Nadeln (22?), vereinzelt Anorthit (16) amorph
159[2]	0,590 B_2; 0,440 E_2; 0,479 H; 0,400 L	3	43	14	43	—	amorph, vereinzelt Anorthit (16)
182[3]	0,590 B_2; 0,440 E_2; 0,479 H; 0,200 L	5	43	14	43	—	amorph, vereinzelt Anorthit
180a[3]	1,000 B_2; 0,100 M; 0,500 K	3	100	—	—	Fe	amorph, am Blumendraht Fayalith (27)
180b[3]	1,000 B_2; 0,100 M; 0,500 K	3	100	—	—	Fe	amorph, am Blumendraht Fayalith (27)
174[3]	0,687 B_2; 0,385 E_2; 0,280 H 0,516 J; 0,200 L . .	3	50	12,5	25	12,5	amorph, vereinzelt Ferrisilikat (25)
172a[3]	0,687 B_2; 0,280 H; 1,032 J; 0,200 L	3	50	—	25	25	Ferrisilikat(25),amorph
172b[3]	0,687 B_2; 0,280 H; 1,032 J; 0,200 L	3	50	—	25	25	Ferrisilikat(25),amorph
178[3]	0,618 B_2; 0,336 H; 0,206 J; 0,100 L	3	56	—	38	6	Nadeln (22?), reg. Kristalle (30), amorph

entstehen können. Eine skapolithähnliche Bildung scheint vielleicht in Versuch 156 (siehe Beschreibung 19) entstanden zu sein, doch liess sich diese Kristallart mit keinem natürlichen Mineral identifizieren.

Eine andere aus Kalk und Kieselsäure unter Zusatz von Chlorkalzium entstandene Kristallart darf für Hillebrandit angesprochen werden, da sie mit diesem Mineral in allen bestimmbaren Eigenschaften gut übereinstimmt.

Eine ganze Anzahl von Kristallisationen (Beschreibung 17, 18, 20, 22, 23) lässt sich überhaupt mit keinem natürlichen Mineral vergleichen, was bei der Mannigfaltigkeit der möglichen Verbindungen nicht verwundern kann.

Bei den Versuchen, in welchen ein Zusatz von Eisen der Beschickung zugesetzt wurde, entstand eine Anzahl relativ gut identifizierbarer Eisensilikatmineralien in guter Ausbildung. Es scheinen diese Eisensilikate ein besonders grosses Kristallisationsvermögen zu besitzen. Es wurden erhalten bei den Versuchen mit Blumendraht: ein Hedenbergit-ähnlicher Eisenkalkaugit, ein eisenmonticellitartiger Olivin, der reine Eisenolivin (Fayalit) und daneben Magnetit. Diese

Mineralien entstanden nicht gleichmässig in der ganzen Beschickung, sondern nur auf dem in Magnetit umgewandelten Blumendraht als drusenartige Gebilde und in unmittelbarer Nähe desselben.

In Versuchen, bei denen in der Zusammensetzung des Anorthits Tonerde durch Fe_2O_3 ersetzt war, wurde ein Babingtonit-ähnliches Mineral erhalten. Die Identität von in Versuch 178 entstandenen sehr kleinen regulären Kriställchen mit einem Granat muss als sehr fraglich bezeichnet werden.

Der „Eisenkalkolivin" (26) trat in vielen Versuchen auf, überall da, wo Blumendraht neben SiO_2, CaO und HCl vorhanden war, und zwar in derselben Ausbildung mit oder ohne Anwesenheit von Al_2O_3, so dass anzunehmen ist, dass letzteres Oxyd im Kristallmolekül nicht vorkommt. Am besten und grössten waren die Kristalle in Versuch 179 ausgebildet, welcher auf vier Tage ausgedehnt worden war. In Versuch 174 traten sie mit CaO, SiO_2, Cl_2 und Blumendraht als Ausgangsmaterialien neben Eisenkalkaugit (24) auf, während noch ein grosser Überschuss an amorpher Kieselsäure zurückblieb. Es ist wohl ausgeschlossen, dass diese drei Phasen nebeneinander beständig sein können. Auch Fayalit (27) trat neben amorpher Kieselsäure in den Versuchen 180a und b auf, welche sich von den Quarz resp. Tridymit ergebenden Versuchen 52 und 56 nur durch einen geringen Zusatz von $FeCl_3$ und metallischem Eisen unterschieden. Wir sehen auch hier wieder den Einfluss geringer Beimengungen auf die Umkristallisationsgeschwindigkeit der amorphen Kieselsäure, von dem schon im ersten Teil gesprochen wurde. Auffallen muss an diesen Versuchen die grosse Kristallisationsfähigkeit der Eisenmineralien, welche häufig in sehr guter Ausbildung entstanden.

Die Mineralien Hedenbergit (?), Babingtonit (?), Eisenkalkolivin und Fayalit, ebenso wie Hillebrandit und ein Skapolith wurden von mir zuerst hydrothermal dargestellt. Von diesem kommt Fayalit als Drusenmineral in Rhyolithen und in Granitpegmatiten vor, Gesteinen, welche sich auch durch grossen Kieselsäuregehalt auszeichnen.

Aus dem Schmelzfluss sind sowohl dieser Olivin als auch Babingtonit-ähnliche Mineralien erhalten worden. Sehr auffallend ist das Verhalten der unter 29 beschriebenen Kristalle, welche, wie schon bemerkt, eventuell aus einer rhombischen allotropen Modifikation des Eisenoxydoxyduls bestehen, welche dann dem Chrysoberyll isomorph wäre. Der Umstand, dass diese Kristalle in der Natur nie gefunden werden, wäre durch die grosse Unbeständigkeit derselben zu erklären; sie wandeln sich nämlich schnell beim Erhitzen und innerhalb einiger Tage bei Zimmertemperatur in schwarze, undurchsichtige Pseudomorphosen um, welche wahrscheinlich aus Magnetit bestehen.

Zusammenfassung.

1. Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit sind folgende: Die Wahl der Ausgangsbodenkörper ist bei hydrothermalen Systemen auf die Art der entstehenden Kristallarten von grossem Einfluss. Bei derselben Pauschalzusammensetzung können bei der Wahl verschiedener Edukte verschiedene Kristallisationen entstehen. Von Bedeutung ist einerseits die physikalische Beschaffenheit der amorphen Ausgangsmaterialien, welche verschiedene Löslichkeit bedingt, anderseits die Anwesenheit von Verunreinigungen.

2. In vielen Fällen scheinen sich die Kristalle aus einer fluiden Phase auszuscheiden.

3. Oft können sich die Bodenkörper wegen zu kleiner Löslichkeit nur zum geringen Teil in kristallisierte Verbindungen umwandeln. In der Versuchszeit von 24 Stunden ist bei der bisher verwendeten Versuchsanordnung in den meisten Fällen der Umsatz durchaus unvollständig, auch dann, wenn dieselbe auf mehrere Tage ausgedehnt wird.

4. Obgleich die genaue Abgrenzung von stabilen Existenzfeldern vorläufig als unmöglich angesehen werden muss, besteht im System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ doch unverkennbare Abhängigkeit der erhaltenen Kristallisationen von dem Mengenverhältnis der eingeführten amorphen Stoffe.

5. Es wurde sicher festgestellt, dass der Tridymit, welcher unterhalb 870° unbeständig ist, wirklich bei Temperaturen unterhalb 500°, d. h, im Stabilitätsgebiet des Quarzes, hydrothermal entstehen kann. Die Versuche, bei denen diese Phase auftrat, wurden mit etwas fluorhaltiger Kieselsäure unter Ausschluss von Alkalien unternommen.

6. Die von Baur für ein Kaliumfaujasit-ähnliches Mineral gehaltenen regulären Oktaederchen, welche schon bei Baurs Versuchen im System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ häufig auftraten, konnten mit Hieratit (K_2SiF_6) identifiziert werden, welcher in einzelnen Versuchen vielleicht auch geringe Mengen Aluminium beigemengt enthält.

7. Versuche, im System $K_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ Kalktonerdesilikate zu erhalten, waren erfolglos.

8. Dagegen wurde der wichtigste Vertreter dieser Mineraliengruppe, der Anorthit, aus seinen Bestandteilen, die in Form der amorphen Oxyde eingeführt wurden, unter Zusatz von Chlorkalzium als Mineralisator hydrothermal dargestellt.

9. Folgende bei meinen Versuchen erhaltene Kristallarten konnten identifiziert werden: α — Quarz (1), bei welchem zwei seltenere

Zwillingsgesetze nachgewiesen wurden; Tridymit (2); Hieratit (3); Korund (4); Orthoklas (5); Kalinephelin (6); Pyrophyllit (?) (7); Zunyit (?) (8); Okenit (?) (12); Kalzit (15); Anorthit (16); Hillebrandit (21); ein Skapolith (?) (19); ein Hedenbergit-artiger Eisenkalkaugit (24); ein Eisenkalkolivin (26); Fayalit (27); ein Babingtonit-ähnliches Mineral (25); Magnetit (28) und rhombisches Fe_3O_4 (?) (29). Eine erhebliche Anzahl von Kristallarten liess sich mit keinem natürlichen Mineral oder künstlichen Produkt vergleichen.

10. Von mir zum erstenmal hydrothermal dargestellt, wurden folgende Mineralien: Zunyit (?) (8); Hillebrandit (21); ein Skapolith (?) (19); Eisenkalkaugit (24); Eisenkalkolivin (26); Fayalit (27); das Babingtonit-ähnliche Mineral und rhombisches Fe_3O_4 (?) (29).

11. Bemerkenswert ist der Einfluss, den metallisches Eisen in Anwesenheit von Chloriden auf die Kristallisationsfähigkeit der Mineralien, insbesondere derjenigen, welche Eisen selbst enthalten, ausübt.

Diese Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Emil Baur, auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, für seine wertvolle Unterstützung und sein reges Interesse, das er meinen Untersuchungen jederzeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu grossem Dank bin ich auch Herrn Privatdozent Dr. Paul Niggli verpflichtet für seine liebenswürdige Hilfe und seine wertvollen Ratschläge, die er mir im Laufe dieser Arbeit in reichem Masse zuteil werden liess.

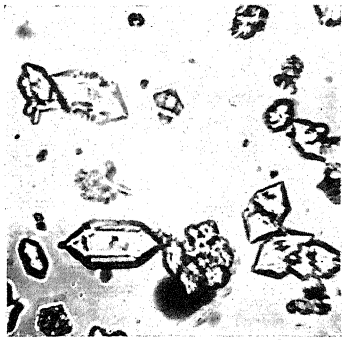

Fig. 1. Quarz.

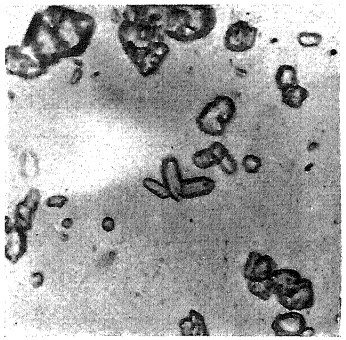

Fig. 2. Quarz-Zwillinge.

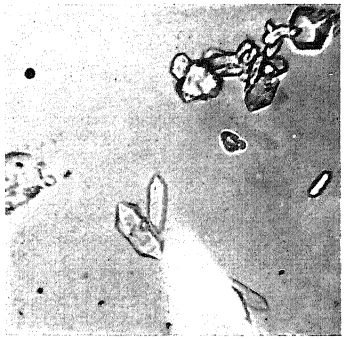

Fig. 3. Quarz-Zwillinge.

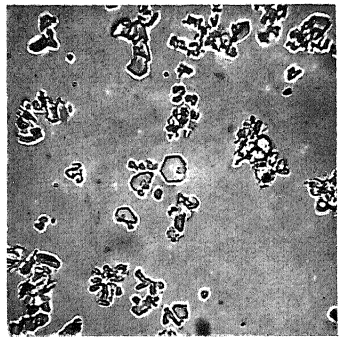

Fig. 4. Tridymit.

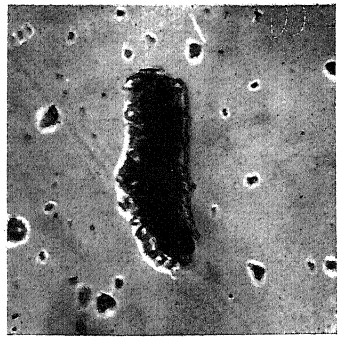

Fig. 5. Tridymit Druse.

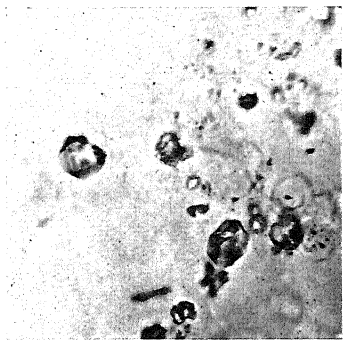

Fig. 6. Hieratit.

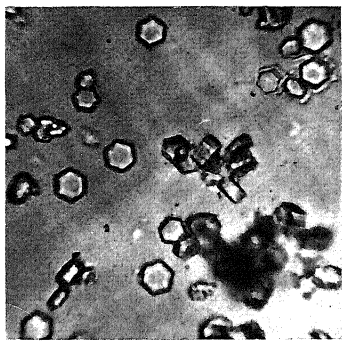

Fig. 7. Korund.

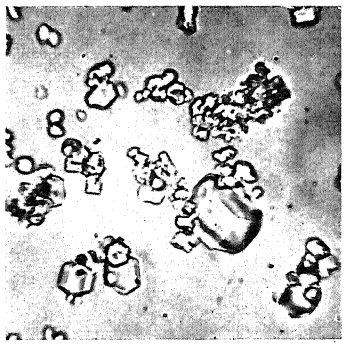

Fig. 8. Kalinephelin.

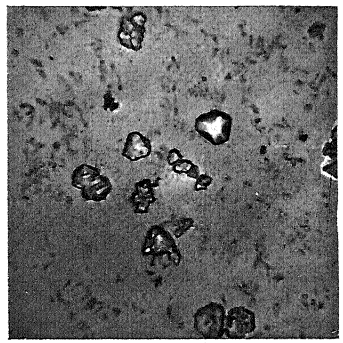

Fig. 9. Zunyit ?

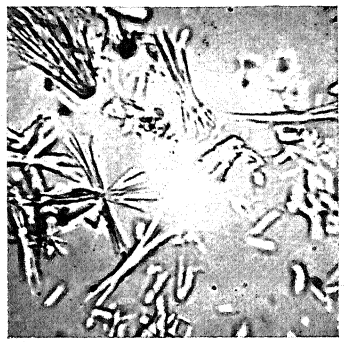

Fig. 10. Rhombische Kristalle.

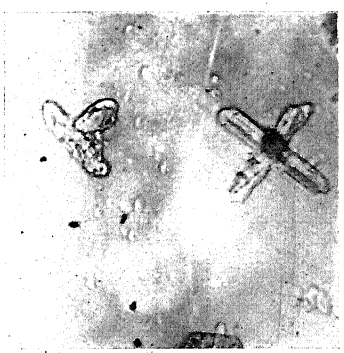

Fig. 11. Calciumaluminat.

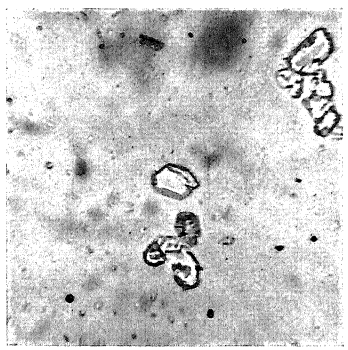

Fig. 12. Anorthit.

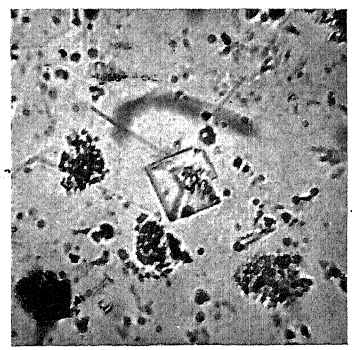

Fig. 13. Skapolith ?

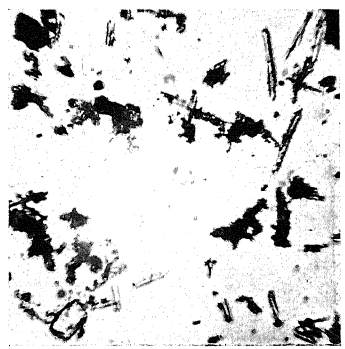

Fig. 14. Ca-Ferrisilicat.

Fig. 15. Fe_3O_4 ?

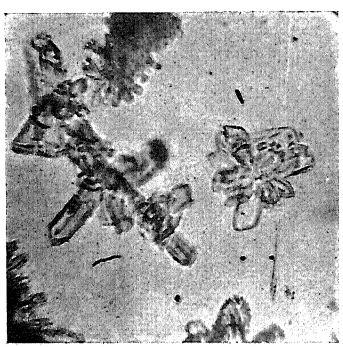

Fig. 16. Eisenkalkaugit.

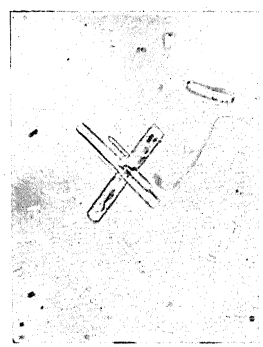

Fig. 17. ? Zwillinge.

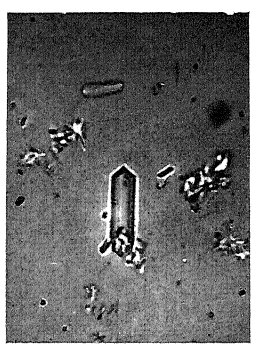

Fig. 18. Andalusit.

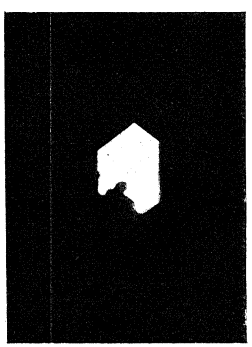

Fig. 19. Muskowit.

Fig. 20. Fayalit.

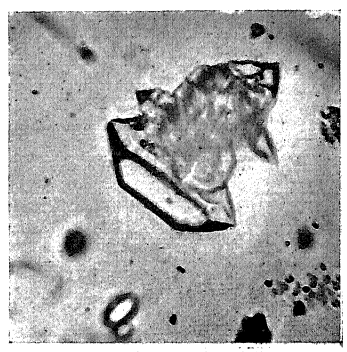

Fig. 21. Eisenkalkolivin ?

Erklärung der Tafel.

Figur 1. Quarz (1) (Versuch 57) in Glyzerin, 200fach vergrössert.
„ 2. Japanerzwillinge von Quarz (Versuch 57) in Glyzerin, 280fach vergrössert.
„ 3. Zwickauerzwillinge von Quarz (Versuch 57) in Glyzerin, 280fach vergrössert. Rechts oben Hieratitkristall.
„ 4. Tridymit (2) (Versuch 52) in Anisöl, 280fach vergrössert.
„ 5. Tridymitdruse (Versuch 52) in Kanadabalsam, 240fach vergrössert.
„ 6. Hieratit (3) (Versuch 57) in Anisöl, 260fach vergrössert.
„ 7. Korund (4) (Versuch 102) in Kanadabalsam, 440fach vergrössert.
„ 8. Kalinephelin (6) (Versuch 79) mit Pyramidenfläche, in Glyzerin, 450fach vergrössert.
„ 9. Zunyit-ähnliches Mineral (8) (Versuch 99) in Chinolin, 440fach vergrössert.
„ 10. Rhombisches Aluminiumsilikat (9) (Versuch 99) in Anisöl, 460fach vergrössert.
„ 11. Kalziumaluminat (?) (13) (Versuch 145a) in Anisöl, 300fach vergrössert.
„ 12. Anorthit (16) (Versuch 163) in Glyzerin, 280fach vergrössert.
„ 13. Skapolith (?) (19) (Versuch 156) in Bromnaphthalin, 340fach vergrössert.
„ 14. Babingtonit-ähnliches Mineral (25) (Versuch 172) in Bromnaphthalin, 190fach vergrössert.
„ 15. Rhombisches Fe_3O_4 (?) (29) (Versuch 169), 40fach vergrössert.
„ 16. Eisenkalkaugit (24) (Versuch 177) in Bromnaphthalin, 230fach vergrössert.
„ 17. Durchkreuzungszw. (17) (Versuch 155) in Anilin, 340fach vergrössert.
„ 18. Andalusit (Baurs Versuch 65) in Anilin, 510fach vergrössert.
„ 19. Muskowit (Baurs Versuch 69) in Anisöl, 460fach vergrössert.
„ 20. Fayalit (27) (Versuch 180b) in Bromnaphthalin, 220fach vergrössert.
„ 21. Eisenkalkolivin (26) (Versuch 179) in Bromnaphthalin, 226fach vergrössert.