

4. Chemische Studien über Dolomit und Magnesit.

Von

Alb. Vesterberg.

Anlässlich einer chemischen Untersuchung von einem magnesia-reichen Kalkstein aus der Insel Gotland¹ schien es von Interesse zuzusehen, in welcher *Form* das Magnesiumkarbonat in diesem Gesteine enthalten sei. Schon früher hatte Verf. beobachtet, dass Magnesit seine Kohlensäure leicht und vollständig bei so niedriger Temperatur abgibt, dass Kalciumkarbonat gar nicht und Dolomit nur unbedeutend verändert werden. Hierdurch wie durch Anwendung von kalten, verdünnten Säuren, von denen, wie man schon lange weiss, Dolomit nur langsam angegriffen wird, gelang es jetzt unzweideutig zu zeigen, dass das Magnesiumkarbonat im genannten Gesteine nicht als einfaches Salz, $Mg CO_3$, sondern als *Doppelsalz*, $CaMg 2 CO_3$, Dolomitspat, enthalten ist.

Weil es aber für die noch so viel umstrittene Frage nach der Bildungsweise der Dolomite² wichtig sein muss, dass man einfache, chemische Methoden besitzt, die verschiedenen Formen des Magnesiumkarbonats (Dolomit, Magnesit etc.) in Karbonatgesteinen quantitativ zu bestimmen, hat sich der Verf. entschlossen, die genannten Methoden an einigen magnesiumkarbonathaltigen Mineralien und Gesteinen wie an einigen magnesiareichen Kalkalgen zu prüfen.

Materialien hierfür habe ich teils selbst eingesammelt, teils durch gütige Vermittelung der Herren Professoren HJ. SJÖGREN und A. G. HÖGBOM aus dem geologischen Institute der Universität Uppsala bekommen.

¹ ALB. VESTERBERG. En dolomitisk, öfversilurisk kalksten på Gotland. Geol. Fören. i Stockholm Förh. Bd. 17, 415 (1895). Referiert von C. WIMAN in N. Jahrb. f. Mineralogie etc. 1896 II, 321.

² KLEMENT (Tschermaks Mineral. Mitt. 14,526) nennt noch 1895 diese Frage sehr bezeichnend "das Dolomiträtsel", obgleich BISCHOFF (Lehrb. d. chem. und physik. Geologie II, 2 S. 1099) schon 1855 bezeugen konnte: "kein Gestein hat die Aufmerksamkeit der Naturforscher mehr in Anspruch genommen als der Dolomit".

Für die Unterstützung, welche meiner Arbeit sowohl hierdurch wie auch in anderen Hinsichten von den genannten Herren zu Teil geworden ist, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

I. Einwirkung von kalter, verdünnter Essigsäure auf Magnesit, Dolomit, Dolomitmergel, dolomitische Kalksteine und magnesiareiche Kalkalgen.

A. Historisches.

KARSTEN¹ scheint der erste gewesen zu sein, dem es gelungen ist, aus einem magnesiahaltigen Kalksteine (*Muschelkalk* aus Lüneburg, mit 0.2—5.7 % Mg CO₃) mittelst kalter, verdünnter Essigsäure *reinen Dolomit* zu isolieren. KARSTEN betrachtet daher diesen Kalkstein als ein Gemisch aus Kalkspat mit wechselnden Mengen von Dolomit.

Ganz verschieden verhielten sich dagegen einige thonhaltige und bituminöse, teils dichte, teils oolitische *Kluftgesteine* aus Gypsablagerungen bei Lüneburg, Segeberg in Holstein und Lübtheen in Mecklenburg. Aus diesen konnte KARSTEN² durch Essigsäure und sogar durch verdünnte Salzsäure den ganzen Kalkgehalt ausziehen, so dass er *reines Magnesiumkarbonat* »ohne Spur von Kalk« bekam. Diese Bildungen hielt daher KARSTEN für Gemenge aus Calcit mit Magnesit, nicht für dolomitische Kalksteine.

DAMOUR³ fand, dass ein periklasführender *Kalkstein* von Monte Somma (mit 80.12 % Ca CO₃, 16.69 % Mg CO₃ und 2.35 % kieseligem Rückstand) sich bis auf den kieseligen Rückstand *in* kalter, verdünnter *Essigsäure vollständig löste*, und betrachtet daher das Gestein nicht als Dolomit sondern als ein *Gemenge* von etwa 4 Ca CO₃ + Mg CO₃.

FORCHHAMMER⁴ erhielt aus einem *dolomitischen Kalksteine* von Faxö (mit 16.5—17.0 % Mg CO₃) durch Behandlung mit Essigsäure ein grobes Pulver mit 41.42 % Mg CO₃ oder **71.0** Teile Mg CO₃ auf 100 Teilen Ca CO₃, also nicht sehr weit von *Normaldolomit*, welcher 84.4 Teilen Mg CO₃ entspricht. Die essigsäure Lösung enthielt af 100 T. Ca CO₃ nur 3 T. Mg CO₃.

Zu einem ganz anderen Resultate kam dagegen PFAFF⁵, als er einen *dolomitischen Kalkstein* von Muggendorff in Franken mit Essigsäure 24 Stunden bei 8° behandelte. Es wurden nämlich folgende Zahlen erhalten:

	Ursprünglich	Lösung	Rückstand
Ca CO ₃	60.33	49.48	10.85 100.0
Mg CO ₃	38.27	22.08	16.19 149.2
	Summe 98.60	71.56	27.04

¹ KARSTEN, Arch. f. Miner. etc. 22,598 (1848).

² KARSTEN, l. c. S. 592, 607—610, 613—614.

³ DAMOUR, Bull. géol. (2) 6,313 (1849). Nach ROTH, Chem. Geol. I, 422.

⁴ FORCHHAMMER, Journ. f. prakt. Chemie 49,55 (1850). — Der Faxö-Dolomit bildet kleine, in Kalk eingelagerte Kugeln und wird von F. als ein Quellenabsatz am Meeresboden betrachtet.

⁵ PFAFF (senior), Pogg. Ann. 82,488 (1851).

Der Rückstand enthielt folglich nicht weniger als 7 Mol. Mg CO₃ auf 4 Ca CO₃. Bezüglich der *fränkischen Dolomite* glaubt daher PFAFF, dass, wenn dieselben überhaupt echten Dolomit enthalten mögen, doch ein Teil von deren Magnesiagehalt sich als *einfaches Magnesiumkarbonat* vorfinden muss.

ROTH¹ erhielt aus einem *dolomitischen Kalkstein* von Monte Somma mit verdünnter Essigsäure einen ungelösten Rückstand von *Normaldolomit*. Das ursprüngliche Gestein enthielt jedoch nur einen geringen Überschuss von Kalk (9 Mol. Ca CO₃ auf 8 Mg CO₃).

Dagegen konnte ROTH² gleich KARSTEN aus einer *Spaltbildung* im Gypse bei Segeberg mit verdünnter Essigsäure fast *reines Magnesiumkarbonat*³ isolieren. Aber als er eine derartige Bildung im Gypse bei Schildstein (bei Lüneburg) in derselben Weise behandelte, bekam er einen Rückstand mit mehr Calciumkarbonat als in einem Normaldolomit, und betrachtet daher diesen Rückstand als einen *Dolomit von der Zusammensetzung* 3 Ca CO₃ + 2 Mg CO₃. Es ist nicht entschieden, ob KARSTEN und ROTH *dieselbe* Bildung untersucht haben, oder ob man bei Lüneburg Gemenge von Calciumkarbonat sowohl mit Dolomit als mit Magnesit findet.

Als LIEBE⁴ einen *dolomitischen Kalkstein* des Zechsteins bei Gera sowie einen dolomitischen Kalkstein vom Geiersberg mit kalter, verdünnter *Salzsäure* behandelte, wurde der Gehalt an Mg CO₃ (+ ca 1.5 % Fe CO₃) angereichert, im ersten Falle von 19 bis **34**, im letzten Falle von 33.5 bis **39.3** auf 100 Teilen Ca CO₃, also noch sehr weit von Normaldolomit.

STERRY HUNT¹ lies bei 0° Essigsäure von 15 % in grossem Überschuss auf *reinen*, krystallinischen *Dolomit* während 6 Stunden einwirken und bekam folgendes Resultat:

	Ursprünglich	Gelöst
Ca CO ₃	—	4.88 100.0
Mg CO ₃	43.5	3.75 77.7
		Summe 8.63

Bei 15° 5 C. löste dieselbe Säure während 30 Stunden 28 % und bei 52° während 2 Stunden 13.6 % vom Dolomite. Von weissem, krystallinischem *Magnesit* wurde bei 15.5° während 12 Stunden 0.63° und bei 52° während 3 Stunden 11.0° gelöst. Magnesit löst sich also noch langsamer in Essigsäure als Dolomit.

Ein gelber, eisenhaltiger *dolomitischer Kalkstein* von Dudswell⁶ (mit 56.80 % Ca CO₃, 11.76 % Mg CO₃ und 3.23 % Fe CO₃) gab an kalte, verdünnte Essigsäure Calciumkarbonat mit nur 4 % Magnesiumkarbonat und Spur von Eisen ab. Der Rückstand (mit 52 % Sand und Pyrit)

¹ ROTH, Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. 4,565 (1852).

² ROTH, l. c. S. 568—570.

³ mit nur 0.61 % Ca CO₃ (auf ursprünglicher Substanz berechnet).

⁴ LIEBE, Zeitschr. d. d. Geol. Gesellsch. 7,433 (1855).

⁵ STERRY HUNT, Sill. Am. Journ. of science 28,181 und 371 (1859).

⁶ Dieser Kalkstein enthält Koralle, welche aus reinem Calciumkarbonat bestehen und wechsellagert mit krystallinischem, nicht dolomitischem Kalkstein.

enthielt auf 100 Teilen Ca CO₃ : 69.0 Teile Mg CO₃ und 24.2 Teile Fe CO₃. Betrachtet man das Ferrokarbonat als Ersatz für Magnesiumkarbonat und rechnet man es in die äquivalente Menge von Mg CO₃ um, so bekommt man als Verhältniszahl für Mg CO₃ auf 100 Teilen Ca CO₃ : **86.6**, also nur wenig mehr als für einen *Normaldolomit* (84.4). (Der Überschuss kann vielleicht von Limonit oder anderen Verwitterungsprodukten des Pyrits herrühren).

Nach SCHAFFHÄUTL¹ zerfallen einige südbayerische Dolomite in nicht allzu konzentrierter *Salzsäure* zu einem Pulver, das grösstenteils aus mikroskopischen Dolomitspatkrystallen besteht, während das Calciumkarbonat gelöst wird. Diese Gesteine bestehen daher nach SCHAFFHÄUTL aus Dolomitkrystallen, die durch Calciumkarbonat zusammengekittet sind, und werden »Halbdolomite« genannt. Analysen werden nicht mitgeteilt.

C. SCHMIDT² hat gefunden, dass eine sogenannte »essbare Erde« aus der südpersischen Salzsteppe Kirman (mit 66.96 % Mg CO₃, 23.63 % Ca CO₃, 3.54 % Na Cl etc.) sich *fast vollständig in verdünnter Essigsäure löste*, während kohlenensäurehaltiges Wasser aus derselben 53.79 % Mg CO₃ und 16.50 % Ca CO₃ auslöste. Diese Bildung kann also *weder Dolomit noch Magnesit* in nennenswerter Menge enthalten.

DÖLTER & HÖRNES³ behandelten einen *dolomitischen Kalkstein* aus Marmolata im südöstlichen Tirol während 48 Stunden bei 8° mit Essigsäure. Das Resultat lässt sich folgenderweise berechnen:

Ca O		Mg O		Mg CO ₃ auf 100 Teilen Ca CO ₃	
Lösung	Rückstand	Lösung	Rückstand	Ursprünglich	Rückstand
40.37 %	7.13 %	3.17 %	3.47 %	16.4	57.0

DÖLTER & HÖRNES schliessen hieraus, dass dieser Kalkstein wahrscheinlich ein *Gemenge* aus Calcium- und Magnesiumkarbonat ist⁴, während dagegen ROTH⁵ aus den Versuchen von DÖLTER & HÖRNES folgert, dass der in Essigsäure ungelöste Rückstand ein *Dolomit von der Zusammensetzung* 3 Ca CO₃ + 2 Mg CO₃ sei. Nach ROTH'S Berechnungen besteht dieser Kalkstein aus 39.32 % derartigem Dolomite in Gemenge mit 60.68 % Kalkspat.

HOPPE-SEYLER⁶ erhielt bei 30-stündiger Behandlung eines *Dolomitspats* von Kaiserstuhl sowie eines *Dolomitgesteins* von Botzen mit Essigsäure »Calcium und Magnesium in den Äquivalentverhältnissen in der Lösung sowie in dem ungelöst gebliebenen Rückstande«. *Wellendolomit* am oberen Neckar und von der Seesaplana in Vorarlberg »gaben ähnliche Resultate, wie sie PFAFF erhalten hat; sie konnten sonach nicht als

¹ SCHAFFHÄUTL, N. Jahrb. für Miner. etc. 1864, 812.

² SCHMIDT, N. Petersb. Acad. Bull. 16,205 (1871). Nach ROTH, Chem. Geol. I.

³ DÖLTER & HÖRNES, Jahrb. d. geol. Reichsanst. 1875, 69.

⁴ Dabei bezeichnen sie es doch als »ungeheuer schwierig (—) ein Gemenge von Kalk- und Magnesiumkarbonat von wirklichem Dolomit zu unterscheiden«!

⁵ ROTH, *Tschermaks Mineral. Mitth.* 1876, 69.

⁶ HOPPE-SEYLER, Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. 27,499 (1875).

reiner Dolomit angesehen werden. Die reinen Dolomite wurden von Essigsäure sämtlich viel schwieriger angegriffen als solche, welche Calciumkarbonat und Magnesit enthielten». — In einem *Dolomit* von Vorarlberg hatte LANDOLT einen Überschuss von Mg CO_3 (gegen Normaldolomit) gefunden. HOPPE-SEYLER¹ fand dagegen in diesem Gesteine einen kleinen Überschuss von Ca CO_3 (etwa 2% vom Gestein) aber »dennoch liess sich nach Behandlung mit Essigsäure auch in ihm Magnesit nachweisen«. In einer von LEUBE beschriebenen »*dolomitischen Kreide*« von Dächingen bei Ulm fand HOPPE-SEYLER² nach Schlämmen 55.36% Ca CO_3 und 38.49% Mg CO_3 . Dieselbe »zeigte gegen Essigsäure und verdünnte Salzsäure das Verhalten wirklichen Dolomits«. Sie wird von HOPPE-SEYLER als Niederschlag einer heissen Quelle auf den Boden eines Süswasserbeckens betrachtet. — Von keinem der genannten Versuche mit Essigsäure teilt HOPPE-SEYLER Analysen mit!

Die neusten und vollständigsten der bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung von Essigsäure auf Dolomit und Magnesit sind diejenigen von HAUSHOFER³. Ich möchte daher etwas ausführlicher über dieselben berichten.

Für gewöhnlich verfuhr HAUSHOFER folgendermassen: 2–3 g fein gepulverter Substanz wurde während 48 Stunden bei 0° mit »grossem Überschuss« von 50, 25, 15 oder 5-procentiger (Volym) Essigsäure behandelt. Einige Versuche wurden auch bei 20° oder mit Citronensäure oder sehr verdünnter Salzsäure ausgeführt.

Folgende Mineralien und Gesteine sind von HAUSHOFER untersucht worden:

I. **Normaldolomite:**

1. Wasserhelle Dolomitkrystalle aus Greiner in Zillerthal (mit 2,02% Fe CO_3).
2. Krystallisierter, durchscheinender Dolomit aus Sachsen (mit 4,59% Fe CO_3).
3. Feinkörniger, schneeweisser Dolomit aus Tribulaun, Tirol (eisenfrei).

II. **Dolomite mit überschüssigem Kalk:**

4. Feinkörniger, schneeweisser aus Monte Somma (dem von ROTH untersuchten ähnlich).
5. Dichter, grauweisser aus Brauneck, Tirol (mit 0.25% Fe CO_3).
6. Krystallisierter aus Tholaberg, Fichtelgebirge (mit 4.80% Fe CO_3).
7. Dichter, teilweise stalaktitischer, gelbgrauer *Süswasserdolomit* von Steinheim, mit Steinkernen von Planorbis (mit 0.40% organischer Substanz).

III. **Magnesite.**

8. Krystallisierter, aus Snarum (mit 0.71% Fe CO_3).
 9. Dichter, weisser aus Frankenstein (mit Spur von SiO_2 und Wasser).
- Ausserdem hat HAUSHOFER auch einen *Breunerit* aus Hall in Tirol untersucht.

Die von HAUSHOFER mitgeteilten Zahlen werden übersichtlicher, wenn man aus denselben die Verhältniszahlen für Mg CO_3 auf

¹ L. c. S. 522–523.

² L. c. S. 527–528.

³ K. HAUSHOFER, Sitzungsber. d. k. bay. Akad. d. Wissensch. zu München. 11,220 (1881).

100 Teilen Ca CO_3 berechnet. In folgender Tabelle sind die so berechneten Zahlen zusammengestellt¹ nebst Angaben über die Konzentration der Essigsäure in den verschiedenen Versuchen sowie über die Totalmenge der gelösten Substanz.

N:o	Konzentration der Säure ‰	Gelöst ‰	Mg CO_3 auf Ursprünglich	100 Teilen Lösung	Ca CO_3 Rückstand
1	50	35.16	83.1	89.0	80.1
»	25	35.98	»	84.6	82.3
»	15	33.72	»	89.1	80.2
2	25	26.62	80.6	78.9	81.3
3	25	28.76	83.1	89.6	80.6
»	15	31.05	»	85.3	81.9
4	50	19.60	70.0	47.1	76.7
»	» ²	27.57	»	48.9	79.6
»	10	26.31	»	44.5	81.3
»	» ³	41.34	»	55.2	82.0
»	5 ³	23.55	»	46.3	78.7
5	50	35.11	70.9	55.8	80.1
»	25	50.21	»	57.95	82.8
6	15 ³	61.51	66.2	61.8	73.7
7	50	39.69	58.1	48.5	65.2
»	25	65.04	»	52.5	70.0
»	12	73.27	»	55.5	68.4
»	5	58.91	»	52.9	66.3
8	50	2.64	—	—	—
9	50	17.96	—	—	—
»	10	41.76	—	—	—

Wie man sieht, hat die Essigsäure aus den reinen *Normal-Dolomiten* im allgemeinen *etwas mehr Magnesiumkarbonat* herausgelöst, als was der ursprünglichen Proportion von $\text{Mg CO}_3 : \text{Ca CO}_3$ entspricht.

Der in Essigsäure ungelöste Rückstand der Dolomite N:s 4 und 5 (mit Überschuss von Kalk) kommt der Zusammensetzung der Normaldolomite ziemlich nahe. Dennoch will Haushofer diese Dolomite *nicht* als Gemenge von Normaldolomit mit Calcit bezeichnen, weil gleichzeitig so viel Magnesia in die Lösung übergegangen ist!

Abweichend haben sich der eisenreiche Dolomit N:o 6 und noch mehr der Süßwasserdolomit N:o 7 verhalten. Hier hat die Essigsäure nur eine unbedeutende Anreicherung des Magnesiumkarbonats veranlasst, und der Rückstand hat niemals die Zusammensetzung eines Normaldolomites erlangt. Wir kommen später auf dieses Verhalten zurück.

¹ Die mit Citronensäure resp. Salzsäure ausgeführten Versuche werden hier nicht berücksichtigt.

² Die Einwirkung der Säure dauerte 20 Tage!

³ Die Einwirkung der Säure geschah bei 20°!

Auch auf die Thatsache, dass bisweilen eine verdünntere Säure eine schnellere Lösung bewirkt hat als eine konzentriertere, wollen wir (im Abschnitte III dieser Studien) zurückkommen.

HAUSHOFER schliesst aus seinen Analysen¹, »dass von starker wie von verdünnter Essigsäure auch bei niedriger Temperatur die Bestandteile des Dolomits in beträchtlicher Menge gelöst werden, und dass dem zufolge eine auch nur annähernde Trennung desselben von Calcit nicht zu erreichen ist«. Viel besser als mit der Annahme, dass der Normaldolomit ein Doppelsalz sei, lässt sich nach HAUSHOFER² »die Gesamtheit der vorliegenden Thatsachen mit der unter anderen von RAMMELSBURG vertretenen Ansicht in Einklang bringen, wonach die Dolomite etc. *isomorphe Mischungen*³ aus den *einfachen*³ Karbonaten von Kalk, Magnesia etc. sind».

Nach HÖGBOM⁴ gab ein *Lithothamnium* mit ungefähr 11 % MgCO_3 nach Behandlung mit verdünnter Essigsäure, welche ungefähr 60 % der Probe auflöste einen Rückstand mit 20 % MgCO_3 . »Grober Lagunenschlamm wurde bei ähnlicher Behandlung, wobei ungefähr 80 % in Lösung gingen, an Magnesiumkarbonat von 1.79 % bis 4.4 % angereichert.»

Aus obiger Zusammenstellung der bisher ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Essigsäure auf Magnesiumkarbonathaltige Gebilde, geht hervor, dass dieselben zu ganz verschiedenartigen Resultaten geführt haben:

1. Bei einigen der Versuche von KARSTEN und von ROTH restierte *reiner Magnesit*.

2. Andere Versuche von KARSTEN und ROTH sowie diejenigen von FORCHHAMMER, von STERRY HUNT und einige von HOPPE-SEYLER und von HAUSHOFER haben einen Rückstand von annähernd *normaldolomitischer* Zusammensetzung ergeben.

3. Bei noch anderen Versuchen von ROTH und von HAUSHOFER sowie bei denjenigen von LIEBE⁵, von DÖLTER & HÖRNES und von HÖGBOM wurde ein Rückstand mit *Überschuss von Kalk* erhalten. In einigen dieser Fälle entsprach der Rückstand der Zusammensetzung $3 \text{CaCO}_3 + 2 \text{MgCO}_3$, in anderen Fällen war die Anreicherung des Magnesiumkarbonats noch geringer.

4. Dagegen enthielt der Rückstand bei PFAFFS Versuch ein beträchtliches *Überschuss von Magnesiumkarbonat*, etwa 7 Mol. MgCO_3 auf 4 CaCO_3 . Ähnliches scheint HOPPE-SEYLER beobachtet zu haben.

5. Legen wir noch dazu, dass DAMOUR einen Kalkstein mit *leichtlöslichem Magnesiumkarbonat* untersucht hat, und dass auch in der von

¹ L. c. S. 231.

² L. c. S. 236.

³ Kurs. von HAUSHOFER.

⁴ HÖGBOM, N. Jahrb. für Mineralogie etc. 1894 Bd I, S. 231.

⁵ mit verdünnter *Salzsäure* ausgeführt!

SCHMIDT untersuchten Substanz das Magnesiumkarbonat sich in Essigsäure fast *vollständig* löste, so sind wohl fast alle denkbaren Möglichkeiten vertreten.

Selbst die Frage nach dem Verhalten von reinem Normaldolomit zu Essigsäure wird verschieden beantwortet. Nach HOPPE-SEYLER und STERRY HUNT löst sich der Normaldolomit als solcher, während bei HAUSHOFERS Versuchen für jedes Molekül Ca CO_3 fast immer *mehr* als ein Molekül Mg CO_3 in die Lösung ging.

Mit Recht bemerkt daher ZIRKEL¹, nachdem er die früheren Versuche, besonders diejenigen von HAUSHOFER, besprochen hat: »Weitere Untersuchungen, namentlich über das Verhalten noch magnesiaärmerer Massen, der eigentlichen dolomitischen Kalksteine, sind sehr wünschenswert».

B. Eigene Versuche.

a. Versuchsanordnung und Analysenmethoden.

Da, wie wir gesehen haben, bei den meisten bisherigen Versuchen über Einwirkung von Essigsäure auf Dolomit das Lösungsmittel bei 0° eingewirkt hat, sind meine Versuche meistens auch unter Abkühlung mit schmelzendem Schnee ausgeführt worden.

Bezüglich der *Konzentration der Säure* habe ich absichtlich eine bedeutend schwächere gewählt als z. B. HAUSHOFER. Anfänglich wurde so eine 1-procentige Säure verwendet. Da aber die Filtrierung der ziemlich grossen Flüssigkeitsmenge bisweilen so langsam verlief, dass inzwischen eine nicht unbeträchtliche Einwirkung der Säure auf die Substanz zu befürchten war, wurden einige Versuche mit 2-procentiger Säure ausgeführt. Weil aber, wie aus den Tabellen 1, 2 und 5 zu ersehen ist, die lösende Wirkung der Säure hierdurch wesentlich gesteigert wurde, kam für die übrigen Versuche 1-procentige Säure wieder zur Verwendung.

Wo nicht anders angegeben wird, wurde die Behandlung der Proben mit Essigsäure in folgender Weise vorgenommen:

1 g in Achatmörser feingeriebene und bei 100° getrocknete Substanz wurde in einem Becherglase mit 150 cm³ 1-procentiger (resp. 75 cm³ 2-procentiger) Essigsäure (welche Menge 1.25 g Ca CO_3 entspricht) versetzt. Die Säure war im voraus durch schmelzenden Schnee abgekühlt worden. Unter fortwährender Abkühlung in derselben Weise³ wurde die Mischung mittelst eines kleinen Rührwerkes, das durch eine *Rabes* Turbine getrieben wurde, während einer Stunde durchgerührt⁴. Nachdem

¹ ZIRKEL, Lehrb. d. Petrographie, III, 495.

² Es ist zu bedauern, dass für die älteren einschlägigen Versuche die Angaben über Temperatur, Menge und Konzentration der Säure, Dauer der Einwirkung etc. meist so unvollständig sind, dass die Versuche verschiedener Autoren wenig vergleichbar sind.

³ Wenn man in einem Zimmer von gewöhnlicher Temperatur arbeitet, kann die Temperatur im Becherglase durch schmelzenden Schnee nie bis auf 0° erniedrigt werden, sondern es ist anzunehmen, dass die Säure im allgemeinen bei + 2—3° eingewirkt hat.

⁴ Bei den allerersten Versuchen wurde kein Rührwerk angewandt, sondern die Mischung wurde nur während zwei Stunden dann und wann mit der Hand umgerührt.

das Becherglas dann ohne Rühren noch eine Stunde im schmelzenden Schnee gestanden hatte, wurde so schnell wie möglich filtriert, und das ungelöste mit kaltem Wasser ausgewaschen. Dann wurde die Lösung oder der Rückstand oder beide analysiert.

Aber obgleich es der besseren Vergleichbarkeit wegen für nötig erachtet worden ist, die Säure in den meisten meiner Versuche *bei niedriger Temperatur* einwirken zu lassen, dürfte es doch aus einigen der unten in Tab. 2 und 4 sowie in Abteil. III angeführten Versuchen hervorgehen, dass diese etwas lästige Arbeitsweise nicht unbedingt nötig ist, um eine ausreichend langsame Einwirkung der Säure zu erlangen. Und das gilt besonders, wenn man eine so sehr verdünnte Säure wie eine $\frac{1}{10}$ -normale in Anwendung bringt. Auch durch Zusatz von Natriumacetat lässt sich die Einwirkung der Essigsäure verlangsamen.

Bei Bestimmung des *Totalgehaltes* der Proben *an Calcium- und Magnesiumkarbonat* ist für gewöhnlich 1 g Substanz mit 100—200 cm³ 1-procentiger Chlorwasserstoffsäure während einiger Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden. Zweck der Verwendung einer so verdünnten Säure war die Lösung der vielleicht vorhandenen Silikate möglichst zu verhindern. In wie weit das Lösungsmittel nur Karbonate angegriffen hat, geht aus einem Vergleiche zwischen der direkt gefundenen und der berechneten Kohlensäuremenge hervor. Siehe übrigens unter: 3. Dolomitmergel!

Die erhaltenen Lösungen hat man immer eingetrocknet, um die Kieselsäure abzuscheiden. Wenn dabei eine dunkle Färbung die Gegenwart von organischen Substanzen bekundete, wurden dieselben durch mehrmalige Abrauchungen mit konz. Salpetersäure zerstört¹.

Bezüglich der verwendeten *Analysenmethoden* ist folgendes zu erwähnen:

Eisen ist aus schwach essigsauren Lösungen gefällt und in der Regel als *Oxyd* berechnet worden, obgleich dasselbe wohl im allgemeinen als Ferrokarbonat vorhanden gewesen ist. Die Menge desselben ist nämlich für gewöhnlich so gering gewesen, dass es keine wesentliche Bedeutung für die hier behandelten Fragen gehabt hat. Aus denselben Gründen ist es auch als unnötig erachtet worden, die kleinen Mengen von Aluminium und Phosphorsäure von Eisenoxyd zu trennen und zu bestimmen. Bei Analyse der Probe 4 b ist jedoch die Phosphorsäure, die hier in ziemlicher Menge vorkommt, besonders bestimmt und abgezogen worden.

Kalk ist wie gewöhnlich als Oxalat gefällt worden. Und sobald die Menge des Magnesia etwas bedeutender war, ist immer Umfällung vorgenommen. In reinen Magnesiten ist Kalk als Sulphat nach EKMANS Vorschriften² bestimmt worden.

¹ Dabei wurde einmal beobachtet, dass Fehler in der Bestimmung von Eisen und Kalk durch die Bildung von *Oxalsäure* entstehen können, was bei diesem Verfahren zu beachten ist. — Bei Gegenwart von *Mangan* soll dagegen Oxalsäure durch Salpetersäure leicht völlig verbrannt werden (VILLIERS, Comptes rendus de l'Acad. des sciences **124**, 1349 (1897).

² EKMAN, Öfversikt af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1884 S. 75. Stockholm.

Betreffs der *Bestimmung von Magnesia* haben neuere Versuche von NEUBAUER¹, LASNES² sowie GOOCH & AUSTIN³ gezeigt, dass die gewöhnliche Ausfällung derselben als Magnesiumammoniumphosphat leicht *zu hohe* Resultate ergeben kann, indem das normale Doppelsalz, $Mg AmPO_4$, durch ein phosphorsäurereicheres Phosphat verunreinigt werden kann. Nach LASNE geschieht dies bei Fällung mit Überschuss von Phosphat, während nach NEUBAUER sowie GOOCH & AUSTIN Ammonsalze in grösseren Mengen zur Bildung eines Doppelsalzes (vielleicht $Mg Am_4 2PO_4$) prädisponieren, welches reicher an Ammonium und Phosphorsäure und also ärmer an Magnesium als das normale Salz ist. Es empfiehlt sich daher die wenig ausgewaschene Fällung in Salpetersäure zu lösen und mit Ammoniak wieder zu fällen⁴.

Es mag hier bemerkt werden, dass ein zu hohes Gewicht der Magnesiumfällung auch dadurch zu Stande kommen kann, dass bei Verdunstung von ferrichloridhaltigen Lösungen in Platingefässen etwas von diesem Metalle in die Lösung geht und dann grösstenteils zusammen mit Magnesium gefällt wird⁵.

Weil die Magnesiabestimmungen des Verf., welche in den folgenden Tabellen angeführt werden, zum grossen Teil vor einigen Jahren ausgeführt worden sind, hat bei denselben nicht immer gebührende Rücksicht auf die genannten Untersuchungen genommen werden können.

In der That lag es am nächsten zu vermuten, dass meine Magnesiabestimmungen, die gewöhnlich in salmiakreichen Lösungen vorgenommen wurden, leicht *zu niedrig* ausfallen könnten. FRESSENIUS⁶ schreibt nämlich in solchen Fällen vorhergehende Abrauchung der Ammonsalze vor; wie es scheint, um die vollständige Ausfällung der Magnesia zu sichern. Um dasselbe Ziel zu erreichen, habe ich die Fällungen bei grossem Überschuss von Ammoniak vorgenommen, gerade wie bei Ausfällung von Phosphorsäure mit Magnesiamixtur⁷. Dass aber dadurch andererseits die Bestimmungen *zu hoch* ausfallen könnten, war vor den obengenannten Untersuchungen kein Grund zu vermuten. Doch erhielt Verf. bei Analyse von dem Dolomitspat 2a und Dolomitgesteine 2b (siehe unten S. 110) so hohe Analysen-Summen, dass er veranlasst wurde, die geglühten Pyrophosphate aufzulösen und umzufällen. Hierdurch sanken die Zahlen für Mg O von

¹ NEUBAUER, Z. angew. Ch. 1856, 435.

² LASNES, Bull. Soc. Chim. 17, 830 (1897).

³ GOOCH & AUSTIN, Silliman, Am. Journ. (4) 7, 187 (1899).

⁴ DE KONINCK und MEINEKE. Lehrb. d. Mineralanalyse. S. 348. Berlin 1899.

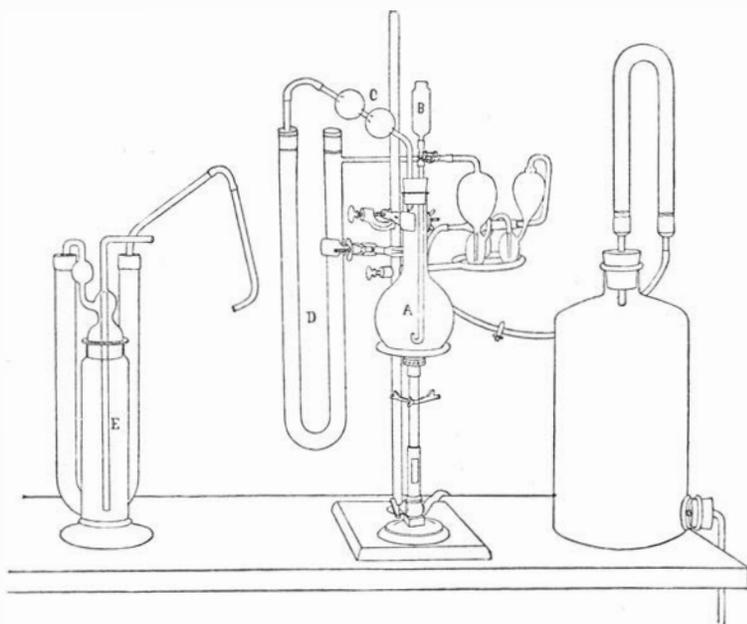
⁵ Siehe hierüber: HILDEBRAND-ZSCHIMMER, Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine, S. 42 u. 50. Leipzig 1899.

⁶ FRESSENIUS, Anleitung zur Quant. chem. Analyse. 6:e Aufl. I. S. 556.

⁷ Wenn man nach FRESSENIUS (l. c. S. 239) Magnesia in Gegenwart von nur "einigem Überschuss" von Ammoniak fällt, können leicht Verluste an Magnesia entstehen. Denn verdünnte, salmiakreiche Magnesialösungen werden erst dann von Natriumphosphat gefällt, wenn man einen ziemlich bedeutenden Überschuss von Ammoniak zugiebt.

21.54¹ resp. 22.28 % auf 21.01¹ resp. 21.58 %, so dass die Analysensummen nunmehr normal wurden.

Aber wenn auch dem zufolge eine oder die andere von den folgenden Magnesiabestimmungen ein wenig *zu hoch* ausgefallen sein kann, sind die Fehler sicher so unbedeutend (zum Teil weil in den meisten Fällen die totalen Magnesiagehalte beträchtlich niedriger als die eben angeführten sind), dass sie jedenfalls auf die aus den Versuchen zu ziehenden Schlüsse keinen Einfluss ausüben können.



Bestimmung von Kohlensäure. Um die Analysen zu kontrollieren, hat Verf. fast immer den Kohlensäuregehalt direkt bestimmt, und zwar nach folgender Modifikation einer von FRESSENIUS² beschriebenen Methode. Dieselbe ist früher von R. MAUZELIUS und Verf. zur Bestimmung des Karbonatgehalts einiger Bodenarten verwendet worden³.

Bei Zusammenstellung des Apparats bin ich bestrebt gewesen, denselben möglichst handlich und wenig voluminös zu gestalten. Wie dies durch Vereinigung aller wesentlichen Teile auf *eine* Stative geschehen ist, dürfte aus obiger Figur hervorgehen.

Die Kolbe A (von 50–100 cm³, mit ziemlich langem, weitem Halse) ist mittels eines doppelt durchlöcheren Pfropfens mit dem Ableitungsrohr C verbunden, welches, mit zwei Kugeln versehen, schräg aufwärts gerichtet, seinerseits mit dem U-Rohre D (wenigstens 25 cm hoch) in Verbindung steht.

¹ Mn O ist hier nicht berücksichtigt worden!

² FRESSENIUS, Quant. chem. Analyse I, 449.

³ Siehe Beilage S. 124.

Dieses Rohr enthält in dem mit C verbundenen Schenkel kleine mit wasserfreiem Kupfersulfat imprägnierte Bimssteinstückchen und im anderen Schenkel, welcher in Verbindung mit einem Kaliapparate steht, wasserfreies, mit Kohlendioxyd längere Zeit behandeltes Chlorcalcium. Die beiden Absorptionsmittel sind von einander durch ein kurzes Lager von Baumwolle getrennt.

Durch die andere Öffnung des Kautschukpfropfens ist in die Kolbe A ein Rohr eingeführt, dessen unteres Ende etwas verjüngt ist und fast bis zum Boden der Kolbe geschoben werden kann. Das obere Ende dieses Rohres kann durch einen mit Schraubenquetschhahn versehenen Schlauch abwechselnd mit dem Trichter B (von 10 cm³ Inhalt) oder mit dem Waschapparate E (mit starker Kalilauge und Natronkalk) verbunden werden. Der Trichter B wird durch einen Halter von Metalldraht¹, der auf das Rohr befestigt wird, unterstützt.

Die Bestimmung geschieht folgendermassen. Die Probe wird in die Kolbe A eingeführt und mit 10—15 cm³ Wasser übergossen. Wenn die Aufgabe ist, Kohlensäure in einem abfiltrierten Rückstand zu bestimmen, ist es sehr zweckmässig, das zusammengefaltene, nasse Filtrum auf Löschpapier gut absaugen zu lassen. Dann gelingt es leicht, das Filtrum, ohne dass etwas vom Inhalte verloren geht, in kleine Stückchen zu zerpfücken und in die Kolbe zu bringen.

Nachdem der untere Teil des Trichterrohres mit Wasser gefüllt, und der ganze Apparat zusammengefügt und auf Dichte geprüft worden ist, wird der Trichter bei geschlossenem Quetschhahn mit Salzsäure (von 1.12 sp. G.) gefüllt. Durch Öffnen des Quetschhahns lässt man dann die Säure langsam zufließen, wobei zuzusehen ist, dass die Gasentwicklung niemals zu heftig werden darf. Bei Untersuchung von Magnesit und Dolomit ist es zweckmässig, den Kolbeninhalt gelinde zu erwärmen, ehe die Säure zugetropft wird, damit die Gasentwicklung dann sogleich in Gang kommt. Sobald alle Säure zugeflossen ist, wird der Quetschhahn zugeschraubt, der Trichter gegen den Waschapparat E vertauscht, und die Kolbe mit Vorsicht bis zu gelindem Kochen erhitzt. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis die obere Kugel des Ableitungsrohres anfängt, heiss zu werden. Hat man einen auf einem Filtrum befindlichen Rückstand (von Dolomit etc.) zu untersuchen, muss die Flamme so reguliert (oder das Gasableitungsrohr durch Umwickeln mit feuchtem Filtrierpapier so weit abgekühlt) werden, dass das Kochen, ohne dass Wasser in das Trockenrohr eindringt, 5—10 Minuten fortgehen kann, oder bis das Filtrierpapier ganz zerfasert worden ist. Dann hört man mit der Erhitzung auf (wobei heftiges Zurücksaugen im Kaliapparate zu vermeiden ist!) und leitet mittels eines Aspirators kohlenstofffreie Luft durch den Apparat, bis alle Kohlensäure absorbiert worden ist. Zwischen dem Aspirator und dem Kaliapparate ist, wie die Figur zeigt, ein mit Kalisstückchen gefülltes Rohr eingefügt.

Das Rohr D kann, ohne dass die Füllung erneuert zu werden braucht, zu einer ganz beträchtlichen Anzahl von Bestimmungen dienen, wenn man nur zusieht, dass kein Wasser in demselben überdestilliert. Durch Farbenwechsel macht sich übrigens das Verbrauchen des Kupfersulfat-Bimssteins leicht kenntlich.

Alle unten angeführten Analysen sind, wo nicht anders angegeben wird, vom Verf. ausgeführt. Bei Berechnung derselben sind folgende Atomgewichte verwendet worden²: C = 12.003; Ca = 40.0; Mg = 24.38; O = 16.0; P = 31.03.

¹ In der Figur nicht wiedergegeben.

² Weil meine ersten Berechnungen mit diesen Zahlen ausgeführt worden sind, habe ich die dieselben beibehalten, obgleich einige derselben mit den inzwischen von der Atom-

In den Tabellen sind alle Analysenzahlen, die nicht direkt bestimmt worden sind, sondern die Summe von (resp. die Differenz zwischen) zwei oder mehreren anderen Bestimmungen ausmachen, durch ein * bezeichnet. Ein — in den Tabellen bedeutet, dass die einschlägige Bestimmung nicht ausgeführt worden ist. Eingeclammert sind solche Zahlen, die eine kleine Änderung erfahren würden, wenn die mit — bezeichneten Bestimmungen bekannt wären.

Wir gehen hiermit über zu den vom Verf. erhaltenen:

b. Versuchsergebnisse.

1. Magnesit.

Folgende Proben sind auf ihr Verhalten zu 1- (resp. 2-) procentiger Essigsäure bei ca 2—3° untersucht worden:

1 a. Dichter, weisser Magnesit aus Schlesien.

1 b. Dichter Magnesit aus Schlesien, weiss mit gelblichen Adern. Sollte angeblich 10% Ca CO₃ enthalten und wurde daher in Arbeit genommen. Aber als ich die mir übergebene Analyse zu kontrollieren suchte, stellte sich heraus, dass dieser Magnesit nur unbedeutend kalkreicher war als der erstgenannte, während er dagegen nicht weniger als 5% Si O₂ enthielt.

Sämtliche Analysenresultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Als »Hydratwasser« ist die Differenz zwischen dem Gewichtsverlust bei heftigem Glühen und dem Kohlensäuregehalt aufgeführt. Im Magnesite 1 a ist dieses Wasser zwar hauptsächlich als Krystallwasser aufzufassen, weil hier, wie die Analysen zeigen, keine nennenswerten Mengen weder von basischen Magnesiumkarbonaten noch von wasserhaltigen Silikaten vorkommen können. Dagegen muss der Magnesit 1 b bedeutende Mengen eines Magnesiumsilikats, das wahrscheinlich wasserhaltig ist, enthalten. Wenn man diejenige Menge Mg O, welche dem »Kohlensäuredeficit« (3.72%) entspricht, als Silikat berechnet, kommt auf 1 mol. Si O₂ fast 1 mol. Mg O. Das »Hydratwasser« entspricht etwas mehr als 1 mol. Vielleicht liegt daher ein Silikat H₂ Mg Si O₄ vor, und zwar könnte man vermuten, dass das Silikat eben in den oben genannten »gelblichen Adern« zu suchen sei.

Der Magnesit ist also in sehr verdünnter Essigsäure sehr träge löslich, und zwar haben 150 cm³ 1-procentiger (resp. 75 cm³ 2-procentiger) Essigsäure bei wenig über 0° während 1 bis 2 Stunden aus 1 g Magnesit nur 27 bis 45 mg aufzulösen vermocht. Durch einen Vergleich mit den Zahlen der Tabelle 2 (siehe unten) ist zu ersehen, dass *der Magnesit* (wenigstens in der hier untersuchten, dichten Form) *von verdünnter Essigsäure bedeutend langsamer gelöst wird als der Dolomit.*

Zu demselben Resultate ist, wie früher erwähnt, schon *Sterry Hunt* bei krystallinischem Magnesit und 15-procentiger Säure gelangt, gewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft vereinbarten Atomgewichten nicht völlig übereinstimmen. Die Abweichungen sind indessen nur unwesentlich.

Tab. 1.

	Magnesit 1a aus Schlesien.						Magnesit 1 b aus d:o		
	Reines Mg CO ₃	Ur- sprüng- lich	2 %-e Essig- säure		1 %-e Essig- säure		Ur- sprüng- lich	1 %-e Essig- säure	
			Lösung	Rück- stand	Lösung	Rück- stand		Lösung	Rück- stand
Ca O	—	0.42	Sp.	*(0.42)	Sp.	*(0.42)	0.78	0.13	*0.65
Mg O	47.86	*46.81	1.90	*44.91	1.31	*45.50	45.68	1.93	*43.75
Fe ₂ O ₃	—	Sp.	—	—	—	—	0.17	Sp.	*(0.17)
»Hydrat- wasser»	—	1.26	—	*(1.26)	—	*(1.26)	1.93	—	*(1.93)
Si O ₂ ¹	—	0.36	—	*(0.36)	—	*(0.36)	4.93	0.16	*4.77
CO ₂	52.14	51.15	*1.89	49.26	(1.43) ²	*(49.72)	46.68	*2.24	44.44
Summe	100.00	100.00	3.79	96.21	2.74	97.26	100.17	4.46	95.71
CO ₂ be- rechnet ge- gen Ca O + Mg O	—	51.36	2.07	49.27	1.43	49.91	50.40	2.20	48.20

Über die Bezeichnung * siehe S. 109!

während dagegen HAUSHOFER (siehe S. 102) zwar bei 50-procentiger Säure eine geringere, bei 10-procentiger dagegen sogar eine grössere Lösungsgeschwindigkeit des Magnesits als diejenige des Dolomits findet.

2. Dolomitspat und Dolomitgestein.

Folgende Proben dieser Art sind auf ihr Verhalten zu 1- (oder 2-) procentiger Essigsäure untersucht worden.

2 a. *Dolomitspat* von Taberg, Värmland. Aus den Mineraliensammlungen der Universität Uppsala. Weiss, mit einem Stich ins Grauliche. Schwach durchscheinend. Derb, mit deutlicher Spaltbarkeit. Mit Adern von Kupferkies durchsetzt.

2 b. *Urdolomitgestein* von Årby, südlich von Eskilstuna. Krystallinisch, einigermassen grobkörnig. Von rein weisser Farbe, enthält aber kleine gelbliche Körner (Serpentin?) in geringer Menge.

Die Proben 2 a und 2 b wurden so weit möglich von makroskopisch sichtbaren Verunreinigungen befreit.

2 c. *Dolomitspat* von Pfitsch, Tirol. Aus den Mineraliensammlungen der Universität Uppsala. Spaltungsrhomböeder mit glasklaren

¹ Die Reinheit der Kieselsäure ist durch Fluorwasserstoffsäure geprüft worden.

² Berechnet gegen Mg O!

Spaltebenen. In kleinen Stückchen fast wasserhell und durchsichtig, in grösseren halbdurchsichtig mit schwach lichtbraungrauer Farbe.

Die Analysenresultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zahlen unter »ursprünglich« sind (mit Ausnahme für CO₂) Mittelwerte von 2 (bezw. 3) gut übereinstimmenden Analysen; bei dem Dolomite Årby ist die eine dieser Analysen von Herrn Lic. R. MAUZELIUS ausgeführt worden.

Tab. 2.

	Normal-Dolomit	Dolomitspat Pfitsch				Dolomitgestein Årby				Dolomitspat von Taberg			
		Ur-sprünglich	1 %-e Essigsäure		Ur-sprünglich	1 %-e Essigsäure		Ur-sprünglich	2 %-e Essigsäure		1 %-e Essigsäure		
			Lösung	Rückstand		Lösung	Rückstand		Lösung	Rückstand	Lösung	Rückstand	
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Ca O	30.37	30.21	6.14	24.34	30.57	3.47	*27.10	30.49	6.99	*23.50	5.33	*25.16	
Mg O	21.90	20.84 ¹	4.22 ¹	16.70 ¹	21.54 ¹	2.19	*19.35	20.60 ¹	3.84	*16.76	2.68	*17.92	
Mn O	—	0.26	—	—	—	—	—	0.56	—	—	—	—	
Fe O	—	1.74	0.37	1.41	0.32	0.10	*0.22	1.49	0.31	1.17	0.20	*1.29	
Si O ₂	—	0.04	—	—	0.76 ³	—	*(0.76)	0.54	—	0.65	0.03	*0.51	
C O ₂	47.73	47.15	(9.42) ³	*37.73	47.09	(5.12) ³	*41.97	46.59	*9.88	36.71	(7.11) ³	*39.48	
Summe	100.00	100.24	20.15	80.18	100.28	10.88	89.40	100.27	21.02	78.79	15.35	84.30	
CO ₂ berechnet gegen Ca O + Mg O	—	46.46	—	37.32	47.49	—	42.38	46.41	9.67	36.73	—	39.30	
Mg CO ₃ auf 100 Teilen Ca CO ₃	84.4	80.7	80.5	80.3	82.4	73.9	83.6	79.1	64.3	83.46	58.9	83.35	

Wir wollen zuerst den *Dolomitspat von Pfitsch* besprechen. Derselbe stellt einen sehr reinen Normaldolomit dar, in dem ein geringer Teil des Magnesiums durch Eisen, und ein noch geringerer durch Mangan ersetzt ist. Andererseits ist das Calcium durch eine merkliche Menge von Strontium⁴ (und vielleicht spurenweise durch Barium?) ersetzt.

In verdünnter Essigsäure (einprocentiger Säure, bei 14°) löste sich dieser Dolomit als solcher. Die kleinen Abweichungen in den Relationszahlen für Magnesiumkarbonat in »Lösung« und »Rückstand« sind nicht grösser, als dass sie aus den durch die Gegenwart des Strontiums bedingten Analysenfehlern erklärt werden können.

Auch die Zusammensetzung des *Dolomitgesteins von Årby* kommt derjenigen eines Normaldolomits sehr nahe, besonders wenn man den

¹ Zweimal gefällt!

² Hierin vielleicht Spur von ungelösten Silikaten.

³ Berechnet gegen Ca O + Mg O!

⁴ Dasselbe ist nach Entfernen des Calciums (als Nitrat mit Alkohol) durch die Flammenreaktion deutlich erkennbar.

Eisengehalt als isomorphe Einmischung für Magnesium berechnet. Die Relationszahl für Magnesiumkarbonat erhöht sich dadurch auf 83.14. Offenbar enthält aber dieser Dolomit nicht unbeträchtliche Mengen von *leichtlöslichen Silikaten* (vergl. unten S. 114!), wodurch die Berechnung der Relationszahlen etwas verrückt wird!

Das Verhalten dieses Dolomits gegen Essigsäure könnte als eine Andeutung von der Gegenwart einer geringen Menge freien Calciumkarbonats gedeutet werden. Der Überschuss an Calcium in der Essigsäurelösung im Vergleich mit »ursprünglich« beträgt indessen nur wenige Procent und könnte daher teils in der genannten Gegenwart von Silikaten, teils in unvermeidlichen Analysenfehlern seinen Grund haben. Die Annahme von freiem Calciumkarbonat scheint jedoch am wahrscheinlichsten.

Ähnliche Betrachtungen können auch für den *Dolomitspat von Taberg* geltend gemacht werden. Jedoch spricht hier das Verhalten gegen Essigsäure ziemlich entschieden für eine kleine *heterogene Einmischung von freiem Calciumkarbonat*. Aber auch hier scheinen *lösliche Silikate* vorhanden zu sein, denn der beobachtete Kohlensäuregehalt reicht nicht aus, um mit dem Totalgehalt an Calcium, Magnesium und Eisen normale Karbonate zu bilden.

Hierdurch ist wohl auch der scheinbare *Überschuss an Magnesiumkarbonat*¹ im »Rückstand« dieses Dolomits (im Vergleich mit einem Normaldomite) zu erklären.

Wie man sieht, ist der Dolomitspat von Taberg durch einen ungewöhnlich hohen *Mangangehalt* ausgezeichnet.

Von den drei untersuchten Proben kommt also das Dolomitgestein von Årby einem idealen, eisenfreien Normaldolomit am nächsten. Besonders gilt dieses, nachdem dasselbe mit verdünnter Essigsäure behandelt worden ist.

Die Ansicht HAUSHOFERS (siehe S. 102), nach der Essigsäure aus Normaldolomiten *mehr Magnesium- als Calciumkarbonat* auslöse, so dass die Dolomite als isomorphe Mischungen zu betrachten seien, findet durch meine Versuche keine Bestätigung². Gegen dieselbe spricht auch der Umstand, dass nach älteren Untersuchungen (vergl. eine folgende Abteilung dieser Studien) Normaldolomite sich als solche in kohlensäurehaltigem Wasser lösen.

¹ Durch Hinzurechnung von der gegen Fe CO_3 äquivalenten Menge an Mg CO_3 bekommt man nämlich für den in 1 %iger Essigsäure ungelösten Rückstand eine Relationszahl von 86.7.

² Es ist vielleicht nicht undenkbar, dass HAUSHOFERS Analysenresultate durch etwaige Gegenwart von Strontium, Mangan oder anderen in seinen Dolomiten nicht vermuteten Metallen beeinflusst sein können. Bei Fällung von Calcium als Oxalat und Magnesium als Phosphat kommt, wenn Strontium zugegen ist, je nach den Umständen (Verdünnung, Salmiakgehalt der Lösung etc.) bald mehr bald weniger von diesen Metallen zusammen mit Calcium, das übrige mit Magnesium. Ähnliches gilt auch von dem Mangan.

Nach RETGERS¹ kann es aus krystallographischen und physikalischen Gründen *keine Rede sein von einer wirklichen Isomorphie zwischen dem Doppelsalze $\text{Ca Mg } 2\text{CO}_3$ und den entsprechenden einfachen Karbonaten, wie auch nicht zwischen Kalkspat und Magnesit*. Es existiert daher zwischen diesen drei Substanzen auch keine *kontinuierliche* Reihe von isomorphen Mischungen. Die selten fehlende Einmischung von höchstens ein paar Procent Mg CO_3 in Ca CO_3 und umgekehrt wird von RETGERS als *Isodimorphie* [wie z. B. zwischen $\text{Mg SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ (rombisch) und $\text{Fe SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ (monoclin)] erklärt. Ein scheinbarer Überschuss von Magnesium oder Calcium in einem Dolomite wird als eine *heterogene Einmischung* gedeutet. Normaldolomit kann sich z. B. um einen Kern von Kalkspat ausbilden oder umgekehrt; ein Krystall von Kalkspat kann teilweise in Dolomit umgewandelt sein oder umgekehrt. Solches regelmäßige »Um- oder Aneinanderkrystallisieren« von nicht isomorphen Substanzen zu scheinbar homogenen Mischungen ist nach RETGERS eine sehr gewöhnliche Sache.

Die *totale Menge gelöster Substanz* beträgt bei Verwendung von 1-procentiger Essigsäure bei 2—3°: 10.88 bez. 15.35 %, bei 14°: 20.15 % also, wie zu erwarten war, beträchtlich weniger als bei HAUSHOFERS Versuchen (siehe S. 102) mit 15-, 25- oder 50 procentiger Essigsäure. Dagegen hat sich bei meinen Versuchen ein wenig *mehr* gelöst als bei denjenigen von STERRY HUNT (siehe S. 99) mit 15-procentiger Säure, obgleich im letzteren Falle die Einwirkung der Säure 6 Stunden dauerte. Dieses kann daraus erklärt werden, dass die Lösungsgeschwindigkeit nicht nur von der Dauer der Einwirkung und von der Menge, Stärke und Temperatur der Säure, sondern auch von der Feinverteilung der festen Substanz wie von der Art der Umrührung abhängt.

3. Dolomitmergel.

Hierunter werden zwei Bildungen aus der Keuperformation, vom Nordabhange des Harzgebirges, angeführt. Die beiden Mergel, von denen der eine sich durch eine *graugrüne*, der andere durch eine stark *rotbraune* Farbe auszeichnet, kommen westlich von Harzburg, fleckenweise mit einander gemischt, vor. Sie bilden unregelmässige aber gegen einander scharf begrenzte Partien, ohne merkbare Schichtung. Die Proben sind im Sommer 1892 während einer von Prof. v. FRITSCH zu Halle geleiteten Excursion vom Verf. genommen. Fossilien wurden dabei nicht beobachtet.

Der Karbonatgehalt dieser Mergel sowie deren Verhalten zu 2-procentiger Essigsäure *bei gewöhnlicher Temperatur* geht aus der Tab. 3 hervor. Die Zusammensetzung des graugrünen Mergels ist nach zwei Analysen (die eine von Herrn Licentiat R. MAUZELIUS, die andere vom

¹ RETGERS, Über den Isomorphismus in der Dolomitreihe. N. Jahrb. f. Miner. 91 I, 132; 92 I, 210. Vergleiche ZIRKEL, Lehrb. d. Petrographie III, 490.

Verf.); diejenige des rotbraunen Mergels nach einer Analyse von MAUZELIUS berechnet. Das Lösungsmittel bei diesen Analysen war kalte, c:a 1-procentige Salzsäure. Das Verhalten zu Essigsäure ist vom Verf. untersucht. Alle Analysenzahlen sind auf *lufttrockener Substanz* berechnet.

Tab. 3.

	Keupermergel, graugrün			Keupermergel, rotbraun		
	Ur- sprüng- lich	2 %-e Essigsäure		Ur- sprüng- lich	2 %-e Essigsäure	
		Lösung	Rück- stand		Lösung	Rück- stand
	%	%	%	%	%	%
Ca O	11.98	4.52	*7.46	4.63	2.20	*2.43
Mg O	8.45	3.19	*5.26	3.19	1.53	*1.66
CO ₂	18.07	(7.01) ¹	*11.06	6.49	(3.40) ¹	*3.09
Summe	38.50	14.72	23.78	14.31	7.13	7.18
CO ₂ ber. gegen Ca O + Mg O	18.62	7.01	11.59	7.12	3.40	3.72
Mg CO ₃ auf 100 Teile Ca CO ₃	82.5	82.6	82.5	80.6	81.4	79.9

Aus der Tabelle geht mit aller Deutlichkeit hervor, dass *die Karbonate dieser Mergel als fertiger Normaldolomit vorkommen*. Die kleinen Überschüsse von Calciumkarbonat (auf 100 Teile Ca CO₃: 79.9 bis 82.6 anstatt 84.4 Teile Mg CO₃) sind vermutlich nur scheinbar und lassen sich dadurch erklären, dass, wie Verf. in Gemeinschaft mit MAUZELIUS² gezeigt hat, auch kalte, verdünnte Säuren (sogar Essigsäure) aus Thonen und Mergeln mehr Calcium und Magnesium extrahieren können als deren Karbonatgehalten entspricht. Und dass dies gerade bei diesen Mergeln der Fall sein muss, geht aus der Tabelle hervor, die ja für den grünen Mergel ein »Kohlensäuredeficit« von 0.55 %, für den braunen eines von 0.63 % anzeigt.

Ferner ist noch zu daran erinnern, dass bei niedrigem Gehalt an Karbonaten ein kleiner Fehler in der Bestimmung des Calciums, bzw. Magnesiums die Verhältniszahl für Magnesiumkarbonat bedeutend beeinflusst. So z. B. würde eine Erniedrigung von 0.1 % im Gehalt von MgO der Essigsäurelösung des braunen Mergels die Verhältniszahl für Mg CO₃ im Rückstande von 79.9 auf 84.76 erhöhen.

Und zuletzt kann ein scheinbarer Überschuss an Calciumkarbonat auch dadurch zu Stande kommen, dass die Dolomitsubstanz teilweise

¹ Berechnet gegen Ca O + Mg O!

² Siehe die Beilage am Ende dieser Abteilung!

durch die damit isomorphe Ankeritsubstanz, $\text{Ca Fe } 2\text{CO}_3$, ersetzt wird. In der That enthielt die Essigsäurelösung wenigstens des grünen Mergels einen kleinen Eisengehalt. Es dürfte aber nicht möglich sein zu entscheiden, ob derselbe aus Ankerit oder aus anderen Eisenverbindungen herrührt.

Nachdem die Untersuchung dieser Mergel schon längst beendet war¹, bekam Verf. Kenntniss von Herrn E. A. WÜLFINGS sehr interessanter Abhandlung: »*Untersuchung des bunten Mergels der Keuperformation auf seinen chemischen und mineralogischen Bestandteilen*»². Hierin kommt WÜLFING bezüglich der Karbonate zu dem Resultate, dass in diesen Mergeln eine »*isomorphe Mischung von Ca CO_3 und Mg CO_3 , abweichend von dem Verhältniss 1:1*»³ enthalten sei.

Weil aber, wie eben (S. 113) hervorgehoben, die Isomorphie zwischen Ca CO_3 und Mg CO_3 , wie auch zwischen dem Normaldolomite und seinen beiden einfachen Komponenten nach RETGERS sehr fraglich ist; und da auch die vorliegende Untersuchung über die Einwirkung von Essigsäure auf Magnesit, Dolomit etc. für das Dasein von derartigen isomorphen Mischungen keine Stütze abgiebt, möchte es angebracht sein zuzusehen, ob die chemischen Verhältnisse an den von WÜLFING untersuchten Mergeln nicht einfacher in anderer Weise sich erklären lassen.

WÜLFING findet, dass »lauwarmer«, c:a 10-procentige Salzsäure aus seinen Mergeln *allen* Kalk auslöst, und schliesst daraus, dass Calcium *nur als Karbonat* vorkommt, ein Schluss, welcher nach dem eben (S. 114) Gesagten nicht berechtigt sein kann. Denn wenn schon kalte, 1-procentige Salzsäure die Silikate eines Thonmergels merkbar angreift, so muss das bei lauwarmer, 10-procentiger Säure noch mehr der Fall sein.

Unter der genannten Voraussetzung (dass Calcium nur als Karbonat vorkommt) berechnet indessen WÜLFING die Menge von Ca CO_3 und Mg CO_3 in seinen Mergelproben in folgender Weise:

	I		IV		III		II	
	%	%	%	%	%	%	%	%
Ca O . . .	2.14	} 3.82	4.98	} 8.89	11.72	} 20.93	20.87	} 37.27
CO ₂ . . .	1.68		3.91		9.21		16.40	
Mg O . . .	0.49	} 0.93	3.64	} 6.95	8.36	} 15.96	14.44	} 27.57
CO ₂ . . .	0.44		3.31		7.60		13.13	
Karbonate	4.75	—	15.84	—	36.89	—	64.84	

¹ Die wichtigsten Resultate sind schon in: Redogörelse för Ultuna Landbruksinstitut 1894 S. 68 und 1896 S. 62 mitgeteilt worden.

² WÜLFING, Jahreshft des Vereins für vaterländ. Naturkunde in Württemberg. Jahrg. 1900. Bd. 56, 1—46.

³ l. c. S. 43. Kurs. von mir.

Verhältnis *der Moleküle* Ca CO₃ : Mg CO₃

	I	IV	III	II
Ca CO ₃	100	100	100	100
Mg CO ₃	29.0	93.1	90.8	88.1

Wenn man nun die CaO und MgO entsprechenden Kohlensäuremengen vergleicht, wird hieraus ersichtlich, dass man, um zu dem Molekularverhältnis 1 : 1 für die Probe IV zu gelangen, nur anzunehmen braucht (und dieser Annahme steht nach dem Gesagten kein Bedenken entgegen), so dass viel Kalk als leichtlösliches *Silikat* (und folglich entsprechend mehr Magnesia als *Karbonat*) zugegen ist, als 0.30 % Kohlendioxyd entspricht. Sogar für die Proben I, II und III kommt man zu demselben Resultate (d. h. zum Molekularverhältnis 1 : 1), wenn man diejenigen Mengen Ca O, welche resp. 0.62; 1.63 und 0.82 % CO₂ entsprechen, zur Kieselsäure hinüberführt. Das ist jedenfalls beträchtlich mehr als für Probe IV, aber gar nicht ausserhalb der Grenzen der Wahrscheinlichkeit. Für die Probe II scheint es immerhin näher zu liegen, die Gegenwart von ein wenig *freiem* Calciumkarbonat zu vermuten, um so mehr als WÜLFING selbst zugiebt: »Nicht mit der gleichen Sicherheit¹ ist der Nachweis geführt worden, dass kein reiner kohlenaurer Kalk in den Mergeln vorkommt«².

Hierzu kommt zweitens, dass bei Kohlensäurebestimmungen *als Gewichtsverlust* leicht Fehler von 0.1 % und mehr entstehen können³. Und vielleicht ist es kein Zufall, dass DITTRICH, welcher dieselben Proben wie WÜLFING untersucht hat, eben in der Probe II durch direkte Wägung 0.45 % *mehr* CO₂ als WÜLFING gefunden hat. Und wenn man mit diesem höheren Kohlensäuregehalt rechnet, wird, wie man sich leicht überzeugt, der scheinbare Überschuss von Ca CO₃ bei WÜLFINGS Berechnungsweise nicht unbedeutend verringert. — Endlich wäre auch hier an das oben, S. 114—115, über die Ankeritsubstanz Gesagte zu erinnern.

Hiermit glaube ich gezeigt zu haben, dass man gar nicht genötigt ist in den von WÜLFING untersuchten Mergeln irgend welche isomorphen Mischungen von Ca CO₃ und Mg CO₃ anzunehmen. Folgende Möglichkeiten sind mindestens ebenso zulässig:

1. es tritt nur Normaldolomit auf;
2. es treten neben Normaldolomit kleinere Mengen von freiem Calciumkarbonat auf.

Welche von diesen Möglichkeiten in der That vorliegt, und ob die genannten Mergel vielleicht nicht alle *dieselbe* Möglichkeit repräsentieren, das liesse sich wahrscheinlich durch Behandeln der Proben mit 1—2-procentiger Essigsäure entscheiden.

4. Dolomitische und schwach magnesiahaltige Kalksteine.

Folgende Proben sind Gegenstand der Untersuchung gewesen:

4 a. Krystallinisch-körniger *Urdolomit* von Sala. Die Probe, vom

¹ wie die Abwesenheit von freiem Magnesiumkarbonat.

² l. c. S. 43.

³ Vergleiche: WAHNSCHAFFE, Wissenschaftliche Bodenuntersuchung. Berlin 1887. S. 50.

Verf. im Jahre 1885 bei Sala Silbergrube genommen, ist feinkörnig, von fast weisser Farbe und zeigt makroskopisch eine geringe Menge eines weissen, strahligen Minerals (Wollastonit?).

4b. Obersilurischer, *dolomitischer Kalkstein* aus dem Sprengel Klinte, Gotland¹. Dichter, grauer, schieferiger, mit 24.4 % Sand und 6.7 % thonartigen Verbindungen.

4c. So genannter *Ostseekalk*. Erratischer Block aus der Uppsala-egend. Ist wahrscheinlich anstehend im südlichen Teil des Bottnischen Meerbusens. Sehr dicht und hart, von fast feuersteinähnlichem Bruch. Rötlich grau, mit braunroten Fleckchen.

Die Proben 4a und 4b sind nach der früher angegebenen Methode mit 1-procentiger Essigsäure behandelt worden (die Menge der Säure war jedoch etwas kleiner: 120 cm³ pr g Substanz). Für Probe 4c wurde das Verfahren folgenderweise, abgeändert um das Auflösen der geringen Menge Mg CO₃ möglichst zu verhindern:

2 g feingeriebene Substanz wurde bei Zimmertemperatur (21—22°) 10 Minuten mit 100 cm³ ¹/₁₀-normal (= 0.6 %) Essigsäure gerührt, dann wieder 100 cm³ Säure zugesetzt, nochmals 10 Minuten gerührt u. s. w., bis im ganzen 400 cm³ Säure (= 2.0 g Ca CO₃) zugesetzt war. Nachdem das Rühren in allem eine Stunde fortgedauert hatte, wurde das ungelöste sogleich abfiltriert, und in gewöhnlicher Weise analysiert.

Die Analysenresultate finden sich in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tab. 4.

	Normal- dolomit	Urdolomit				Silurkalk, dolomitisch			Ostsee-kalk		
		Ur- sprüng- lich	1 %e Essig- säure		Ur- sprüng- lich	1 %e Essig- säure		Ur- sprüng- lich	0.6 %e Essig- säure		
			Lö- sung	Rück- stand		Lö- sung	Rück- stand		Lö- sung	Rück- stand	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Ca O	30.37	30.23	8.10	*22.13	31.77	24.41	*7.36	52.25	*49.66	2.59	
Mg O	21.90	16.97	1.19	*15.78	5.38	0.80	*4.58	2.13	*0.42	1.71	
Fe ₂ O ₃ (+ Al ₂ O ₃).	—	0.75	—	*0.75	0.84	0.15	*0.69	0.19	*0.05	0.14	
In HCl ungelöst + Si O ₂	—	10.77	—	(10.77)	31.19	—	(31.19)	2.65	—	(2.65)	
CO ₂	47.73	41.61	*7.46	34.15	29.91	*19.87	10.04	42.86	(39.48) ²	*3.38	
Summe	100.00	100.33	16.75	83.58	99.09	45.23	53.86	100.08	89.61	10.47	
CO ₂ berechnet ge- gen CaO + MgO	—	42.25	7.66	34.59	30.83	20.06	10.77	43.38	—	3.91	
Mg CO ₃ auf 100 Teile Ca CO ₃	84.4	65.7	17.3	83.4	19.8	3.9	72.8	4.8	1.0	77.4	

Die Analysenresultate, besonders die Verhältniszahlen für Mg CO₃ vor und nach der Essigsäurebehandlung, zeigen mit aller Deutlichkeit, dass *das Magnesiumkarbonat* in den untersuchten Gesteinen *in der Form von fertiggebildetem Normaldolomit vorhanden ist*.

¹ Siehe hierüber meinen S. 97, Note 1 genannten Aufsatz.

² Berechnet gegen Ca O + Mg O!

Dass jedoch, besonders in den zwei letzten Fällen, die Verhältniszahl für $\text{Ca Mg } 2 \text{ CO}_3$ nicht ganz erreicht worden ist, findet seine Erklärung in zwei verschiedenen Umständen, auf die man bei älteren einschlägigen Versuchen nicht immer die gebührende Rücksicht genommen zu haben scheint.

Erstens, und das gilt besonders von der Probe 4 b, sind bei den Analysen (wie aus dem »Kohlensäuredeficit« hervorgeht) von Salzsäure nicht nur die Karbonate sondern auch andere Salze, wie Sulfate, Phosphate und Silikate, von Calcium (resp. Magnesium) gelöst worden¹. Dass wenigstens in der Probe 4 b solche »andere Salze« wirklich vorhanden sind, geht daraus hervor, dass der Klinte-Dolomit (geschweige denn sein Gehalt an mehr oder weniger thonartigen Silikaten) als solcher von SO_3 —0.26 % und von $\text{P}_2 \text{ O}_5$ —0.24 % enthält. Und im Sala-Dolomit ist, wie schon bemerkt, die Gegenwart eines fremden, (wahrscheinlich Silikat-) Minerals makroskopisch bemerkbar.

Wollte man nun beim Klinte-Dolomite das »Kohlensäuredeficit« des in Essigsäure ungelösten Rückstandes (0.73 %) ganz und gar von der Kalkbestimmung abziehen, würde sich dadurch die Verhältniszahl für Mg CO_3 von 72.8 auf 83.4 erhöhen. Wegen der wahrscheinlichen Gegenwart anderer leichtlöslichen Salze (als Karbonate) auch des *Magnesiums* giebt, wie man sich leicht überzeugt, diese Berechnungsweise vielleicht eine etwas *zu hohe* Verhältniszahl. Jedenfalls werden aber schon hierdurch die beobachteten Abweichungen von der Verhältniszahl des Normaldolomits zum grossen Teil erklärt.

Aber *zweitens* können solche Abweichungen bisweilen auch dadurch zu Stande kommen, dass die Essigsäure aus rein *mechanischen* Ursachen mit der Auflösung des ungebundenen Calciumkarbonats nicht schnell genug fertig wird. In dieser Hinsicht ist folgender Versuch sehr beleuchtend. Als Verf. zum ersten Mal den Klinte-Dolomit mit Essigsäure behandelte, war die Probe nicht feiner pulverisiert worden, als dass sie durch ein 1-mm-Sieb hindurchging. Der in Essigsäure ungelöste Rückstand enthielt jetzt noch 16.07 % CO_2 . Auch wenn man annimmt, dass hierbei von den Mg CO_3 *nichts* in die Lösung übergegangen sei, bekommt man als höchstmögliche Verhältniszahl für Mg CO_3 in diesem Rückstande nur **48.5**² gegen 72.8 bei Verwendung von feingeriebener Substanz. Schon durch feineres Pulverisieren vor dem Extrahieren mit Essigsäure ist also die Verhältniszahl um *mindestens* 24.3 Einheiten gestiegen. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei älteren Versuchen, wo man einen *Rückstand mit überschüssigem Kalk* bekommen hat, ebenfalls mechanische Hindernisse eine Rolle gespielt haben.

Bei den in Tab. 4 enthaltenen Versuchen ist es bemerkenswert, dass die Essigsäure höchstens 1.19 % Mg O gelöst hat, und besonders dass es gelungen ist, sogar aus einem Kalksteine mit anfänglich nicht mehr

¹ Vergleiche oben S. 114!

² Nimmt man dagegen an, dass von Mg O ebenso viel wie aus feingeriebener Substanz (0.80 %) gelöst sei, wird die Verhältniszahl noch auf **38.0** erniedrigt.

als 4.8 Teilen $Mg CO_3$ auf 100 Teile $Ca CO_3$ durch Essigsäure fast reinen Normaldolomit zu isolieren. Und weil gleichzeitig nur 0.42 % $Mg O$, oder $\frac{1}{5}$ des ganzen Gehaltes, in Lösung gegangen ist, kann man gewiss annehmen, dass es möglich ist, nach demselben Verfahren Dolomit aus Kalksteinen zu isolieren noch bei so niedrigem Gehalt von Magnesiumkarbonat wie 1 % oder unbedeutend mehr.

Weil nun die untersuchten Proben in Bezug auf Magnesiumgehalt weitgehende Extreme repräsentieren, dazu von verschiedener Textur (kristallinischer und dichter) sind und verschiedenen geologischen Systemen (Urgestein und Silur) angehören, scheint es statthaft anzunehmen, dass *sowohl die dolomitischen Kalksteine im engeren Sinn wie die schwach magnesiumhaltigen Kalksteine in der Regel fertiggebildeten Normaldolomit enthalten*. Inwieweit von diesem für das Dolomitbildungsproblem wichtigen Satz Ausnahmen sich finden, mögen künftige Untersuchungen entscheiden. Dabei werden besonders *jüngere* Bildungen zu berücksichtigen sein. Indessen darf es wohl als hiermit bewiesen gelten können, dass man in sehr verdünnter Essigsäure ein zuverlässiges Mittel für einschlägige Untersuchungen hat.

Bekanntlich hat LEMBERG¹ ein Verfahren angegeben, nach dem man bei mikroskopischen Gesteinuntersuchungen durch »Beizen« der Dünnschliffe mit Aluminiumchlorid und Ausfärben mit Campecheauszug Calcitkristalle von Dolomitkristallen unterscheiden kann. Dolomit wird nämlich dabei fast nicht gefärbt, Calcit dagegen violett. Eine Trennung und quantitative Bestimmung der beiden Mineralien wird natürlich hierdurch nicht erreicht. Auch scheint LEMBERGS Verfahren nur an nicht allzu feinkörnigen Kalksteinen verwendbar zu sein.

Im Gegensatz zu meinen eben angeführten Untersuchungen hat HAUSHOFER (siehe S. 102) bei Behandlung eines stalaktitischen Süßwasserdolomits mit Essigsäure (von 50 bis 5 %) den Gehalt an Magnesiumkarbonat nur unbedeutend anreichern können. Insofern dies nicht von nur mechanischen Hindernissen abhängig gewesen ist, kann es wahrscheinlich dahin interpretiert werden, dass das Magnesiumkarbonat hier in mehr leichtlöslicher Form und nicht als Normaldolomit (resp. Magnesit) vorhanden gewesen sei. Dasselbe ist gewiss der Fall in einigen magnesiareichen, recenten Kalkbildungen, welche wir jetzt besprechen wollen.

5. Magnesiareiche Kalkalgen.

Durch Untersuchungen von HÖGBOM² wissen wir, dass die Kalkalgen vom Geschlecht *Lithothamnium* durch einen sehr grossen, oft zu 10 % steigenden Gehalt an Magnesiumkarbonat ausgezeichnet sind.

¹ LEMBERG, Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 1888, 357.

² HÖGBOM, Über Dolomitbildung und dolomitische Kalkorganismen. N. Jahrb. f. Mineral. etc. 1894, I, S. 272.

Und sowohl nach HÖGBOM wie anderen Geologen¹ haben die Lithotham-
nien bei der Bildung mancher, besonders alpinen, Dolomite eine hervorra-
gende Rolle gespielt, und ebenso sind sie auch in den jetzigen Korallen-
riffen oft reichlich vertreten. Es war daher von Interesse zu untersuchen,
in welcher Form die Magnesia sich in diesen Algen vorfinde. Zu diesem
Zweck hat Professor HÖGBOM folgende zwei Proben zu meiner Verfügung
gestellt:

5 a. *Lithothamnium polymorphum*, Kattegatt (?)

5 b. » sp., Galapagos.

Bei deren Behandlung mit 1-(resp. 2-)procentiger Essigsäure (bei
2—3°) sind folgende Resultate erzielt worden:

Tab. 5.

	Lithothamnium polymorphum					Lithoth. sp. Galapagos		
	Ur- sprüng- lich	2 %:e Essig- säure		1 %:e Essig- säure		Ur- sprüng- lich	1 %:e Essig- säure	
		Lösung	Rück- stand	Lösung	Rück- stand		Lösung	Rück- stand
	%	%	%	%	%	%	%	%
Ca O	45.09	41.08	4.01	39.83	5.34	*47.10	45.38	1.72
Mg O	7.16	6.28	0.90	6.11	1.13	*5.20	4.87	0.33
Fe ₂ O ₃ (+ P ₂ O ₅)	0.32	—	—	—	—	0.33	—	—
Si O ₂	0.73	—	(0.73)	—	(0.73)	*0.54 ²	0.06	0.48 ²
Organische Sub- stanz	5.44	—	—	—	—	5.81	—	—
CO ₂	41.71	*38.03	3.68	*36.75	4.96	41.16	*39.79	1.37
Summe	100.45	(85.39)	(9.32)	(82.69)	(12.16)	100.14	(90.10)	(3.90)
CO ₂ ber. gegen Ca O + Mg O	43.24	39.11	4.13	37.96	5.43	42.68	40.98	1.71
Mg CO ₃ auf 100 Teile Ca CO ₃	18.6	17.9	26.2	17.95	24.8	12.9	12.6	22.5

Der Gehalt an *organischer Substanz* ist aus dem Unterschied zwi-
schen totalem Glühverlust und Kohlensäure berechnet worden³. Weil
die Verteilung der organischen Substanz auf Lösung und Rückstand nicht
bestimmt werden konnte, ist dieselbe in den bezüglichen Summen nicht
mit einberechnet.

Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Calciums und Magnesiums
muss als organische Salze⁴ vorkommen, weil die *berechnete* Kohlensäure

¹ l. c. S. 273—74. Vergleiche auch KLEMENT, Über die Bildung des Dolomits.
Tschermaks Miner. Mitt. 14, 529—530 (1895).

² Hierin vielleicht Spur von ungelösten Silikaten.

³ Es kann sich also hierin auch etwas bei 100° nicht entweichendes Hydratwasser
verstecken.

⁴ nebst ein wenig Silikat.

einen Überschuss von 1.53 resp. 1.52⁰/₀ gegen die gefundene aufweist. Da dieses »Kohlensäuredeficit« in dem in Essigsäure ungelösten Rückstand auf 0.34—0.47⁰/₀ heruntergegangen ist, sind also die organischen Calcium- resp. Magnesiumsalze von der Essigsäure zum grösseren Teil aufgelöst worden. Dieses zeigte sich auch dadurch, dass die Essigsäurelösungen in Folge der Zersetzung der aufgelösten organischen Substanzen bei Verdunstung sich dunkel färbten.

Aus der Tabelle geht übrigens sehr deutlich hervor, *dass die 1-procentige Essigsäure eine Anreicherung des Magnesiumkarbonats* von 18.6 resp. 13⁰/₀ *zu nur 24.8 resp. 22.5⁰/₀ herbeigeführt hat*, obgleich die Säure so kräftig eingewirkt hat, dass von der ursprünglichen Substanz nur 11.43 bis 3.42⁰/₀ Karbonate in den Rückständen enthalten sind. Auch weicht, wie man sieht, die Zusammensetzung *der Lösungen* von der der ursprünglichen Substanzen sehr wenig ab. Dieses unerwartete Verhalten der Kalkalgen tritt besonders deutlich hervor, wenn man eine Vergleichung macht mit den in Tab. 4 enthaltenen Zahlen für den dolomitischen Kalkstein aus Klinte, dessen Magnesiagehalt ungefähr derselbe ist wie derjenige dieser Kalkalgen. Da wurde eine Anreicherung des Magnesiumkarbonats von 19.8 bis auf 72.8 erzielt, und das schon als die Säure nur c:a 45⁰/₀ vom ganzen aufgelöst hatte.

Man dürfte also dem Schlusse nicht entgehen können, dass *in diesen Kalkalgen das Magnesiumkarbonat wenigstens grösstenteils weder als Dolomit noch als Magnesit, sondern in einer mehr schnelllöslichen, vielleicht wasserhaltigen Form enthalten ist*. Man könnte hierbei an die Karbonate mit 3 bis 5 H₂O denken, welche beim Verdunsten von Magnesiumkarbonatlösungen in kohlensäurehaltigem Wasser sich bilden, oder an das von KIPPENBERGER erhaltene Salz, 4 Mg CO₃ + 5 H₂O, welches sich aus einer Lösung von Magnesiumkarbonat in Alkalibikarbonat absetzte¹.

Im Zusammenhang hiermit möchte an den früher genannten Untersuchungen von DAMOUR über einen magnesiahaltigen Kalkstein von Monte Somma (siehe S. 98), und von SCHMIDT über »essbare Erde« (siehe S. 100) erinnert werden, welche beiden Bildungen leicht lösliches Magnesiumkarbonat enthielten. Auch aus HAUSHOFERS »Süswasserdolomit« (siehe S. 102, n:o 7) löste sich das Magnesiumkarbonat in Essigsäure fast ebenso schnell wie das Calciumkarbonat.

Weil aber die genannten an den Lithothamnien gewonnenen Resultate mit den Ansichten von HÖGBOM über Dolomitbildung an Korallenriffen in Widerspruch zu stehen schienen, hat es Verf. unternommen, das Verhalten dieser Kalkalgen auch gegen kohlensäurehaltiges Wasser zu untersuchen. Hiervon, wie auch von Versuchen, durch Zusatz von löslichen Magnesiumsalzen, den Verhältnissen im Meereswasser entsprechend, die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats herabzudrücken und so eine An-

¹ Inwieweit sich Magnesium in diesen Kalkalgen als *basisches* Karbonat vorfindet (was das oben genannte "Kohlensäuredeficit" zum Teil erklären könnte), dürfte schwer zu entscheiden sein.

reicherung derselben herbeizuführen, wird in einer späteren Abteilung dieser Studien die Rede sein.

Indessen ist hiermit ein Anlass gegeben, *das Vorkommen bezw. Fehlen von Dolomit in recenten Karbonatbildungen näher zu untersuchen.* Von ganz hervorragender Bedeutung für die Deutung des »Dolomiträtsels« (vergl. S. 97!) wäre es zuzusehen, inwieweit andere Kalkalgen sowie Lagunenschlamm (siehe S. 103) und besonders Riffsteine heutiger Korallenriffe fertiggebildeten Dolomit enthalten. Es sei hier an die schon längst von DANA¹ erwähnten Riffsteine von der Koralleninsel Metia im Paumotu-archipel, mit nicht weniger als 5.29 und 38.07 % Mg CO₃, erinnert.

Nach TSCHERMAK² soll Dolomit in den »jüngsten« Ablagerungen fehlen. Jedenfalls sind die älteren Angaben über noch fortdauernde Dolomitbildungen (z. B. nach BREITHAUPT im Neckar bei Kannstadt, nach JOHNSTON in einer Quelle in Neesham an der Tee³) sehr unsicher, weil nicht bewiesen ist, dass die fraglichen Bildungen echten Dolomit enthalten.

C. Zusammenfassung und Ergebnisse.

Der besseren Übersicht wegen mögen zuletzt die wichtigsten Analysenresultate dieser Untersuchung über die Einwirkung von Essigsäure auf Calcium- und Magnesiumkarbonatbildungen in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt werden.

Wir wollen die hieraus zu ziehenden Schlüsse folgenderweise formulieren:

1. Der eigentliche Normaldolomit oder Dolomitspat verhält sich

auch gegen Essigsäure als ein wirkliches *Doppelsalz*, $\text{CO}_3 \begin{matrix} \text{Ca} \\ \text{Mg} \end{matrix} \text{CO}_3$, nicht als ein Gemisch aus den zwei einfachen Karbonaten.

2. Dass *Doppelsalze* von Calcium- und Magnesiumkarbonaten in *anderen Molekularverhältnissen* als 1:1 (z. B. 3:2) vorkommen, ist wenig wahrscheinlich und jedenfalls bisher nicht erwiesen.

3. In keiner der vom Verf. untersuchten Proben hat man Veranlassung, *isomorphe Gemische von Kalkspat mit Magnesit*, bezw. mit Normaldolomit zu vermuten (Es wird natürlicherweise hier von der gewöhnlichen Einmischung von *wenig* Magnesiumkarbonat in Calcit und umgekehrt von *wenig* Calciumkarbonat in Magnesit abgesehen).

4. In Gesteinen, Böden etc. scheint Magnesiumkarbonat hauptsächlich in folgenden drei Formen vorzukommen:

a. Als einfaches, normales, *in Säuren trüglöslisches* Salz: *Magnesit*.

b. Als *in Säuren schnellöslisches*, vielleicht wasserhaltiges (auch basisches? vergl. »Magnesia alba«!) Salz.

c. Als das *in Säuren trüglöslische Doppelsalz Dolomit*.

¹ DANA, Corals and Coral Islands, S. 357.

² TSCHERMAK, Lehrb. d. Mineralogie. Wien 1884. S. 428.

³ Siehe ROTH, Chemische Geologie, I, 541.

Tab. 6.

N:o		Temperatur	Gehalt der Essigsäure	Gelöstes MgO	Gelöste Karbonate ¹	Mg CO ₃ auf 100 Teile Ca CO ₃			
						Ursprünglich	Lösung	Rückstand	
1 a	Magnesit	c:a 2—3°	2	1.90	3.79	—	—	—	
»	»			1.31	2.74	—	—	—	
1 b	Magnesit, kisel-säure-reicher			1	1.93	4.30	—	—	—
2 c	Dolomitspat, Pfitsch .	14°	1	4.22	19.78	80.7	80.5	80.3	
2 a	» Taberg	c:a 2—3°	2	3.84	20.71	79.1	64.3	83.46	
»	» »			1	2.68	15.12	»	58.9	83.35
2 b	Urdolomit, körniger .			1	2.19	10.78	82.4	73.9	83.6
3 a	Keupermergel, grüner	c:a 15°	2	3.19	14.72 ²	82.5	82.6	82.5	
3 b	» roter .	»	2	1.53	7.13 ³	80.6	81.4	79.9	
4 a	Urdolomit, feinkörniger	c:a 2—3°	1	1.19	16.75	65.7	17.3	83.4	
4 b	Silurkalk, dolomitischer	»	1	0.80	45.08	19.8	3.9	72.8	
4 c	Ostseekalk, magnesia-ärmer	21—22°	0.6	0.42	89.56	4.8	1.0	77.4	
5 a	Lithothaminum, polymorphum	c:a 2—3°	2	6.28	85.39	18.6	17.9	26.2	
»	» »			1	6.11	82.69	»	17.95	24.8
5 b	Lithothaminum sp. Galapagos	»	1	4.87	90.04	12.9	12.6	22.5	
Für Normaldolomit berechnet						84.4	—	—	

5. *Gemische aus Magnesit und Calciumkarbonat* hat zwar Verf. nicht angetroffen, aber KARSTEN und auch ROTH scheinen solche in Gestalt von »Kluftgesteinen» und »Spaltbildungen» unter den Händen gehabt zu haben. Ob dergleichen Gemische (wie auch Gemische von *Magnesit mit Dolomit*), wie die Untersuchungen von PFAFF (senior), LANDOLT, HOPPESEYLER, PHILIPPSON⁴, CHOFFAT⁵ u. a. andeuten, als wirkliche Gesteine, d. h. nicht nur als zufällige Mineralabsätze, vorkommen, bedarf weiterer Untersuchung. Es sei hierbei bemerkt, dass manchmal *kleine* Überschüsse an Magnesium in einem Dolomit durch Gegenwart von leicht-

¹ Berechnet aus CaO + MgO + CO₂.

² Totalgehalt an Carbonaten: 38.50 %.

³ " " " 14.31 %.

⁴ Nach PFAFF (jun.) in N. Jahrb. f. Mineral. etc. Beil. Bd IV, 499.

⁵ Ref. in N. Jahrb. f. Mineral. etc. 1900 Bd I. 234.

löslichen Magnesiumsilikaten (wie auch durch nicht ausreichend genaue Magnesiumbestimmungen!) erklärt werden können!

6. In einigen *recenten* Bildungen, wie in Kalkalgen des Geschlechtes Lithothaminum, kommt das Magnesium bisweilen als einfaches aber *schmelzliches* Karbonat vor. Dasselbe ist, wie es scheint, der Fall in DAMOURS periklasführendem Kalkstein von Monte Somma sowie in SCHMIDTS »essbarer Erde« und vielleicht auch in HAUSHOFERS Süsswasserdolomit.

Es muss näher untersucht werden, ob *recente* Karbonatbildungen, besonders Riffsteine, überhaupt wirklichen Dolomit enthalten,

7. Die *dolomitischen Kalksteine*, wenigstens die älteren, sind in der Regel *Gemische aus Normaldolomit mit Calciumkarbonat*. Auch in den *wenig* magnesiahaltigen Kalksteinen ist die Magnesia wahrscheinlich im allgemeinen als Dolomit vorhanden.

8. *Durch sehr verdünnte* (z. B. $1/10$ -normale) *Essigsäure gelingt es ohne Schwierigkeit, selbst aus magnesiaarmen Kalksteinen* (wahrscheinlich noch bei einem Magnesiumkarbonatgehalt von nur $1-2\%$) *fast reinen Normaldolomit zu isolieren*. Noch leichter würde es sicher gelingen, Magnesit aus seinen Gemischen mit Calciumkarbonat zu isolieren, denn der *Magnesit löst sich in verdünnten Säuren noch langsamer als der Normaldolomit*.

Mehrere von diesen Schlussfolgerungen werden durch die in den folgenden Abteilungen beschriebenen Versuche weiter gestützt.

Beilage zur Abteilung I.

Über Bestimmung von Calcium- und Magnesiumkarbonat in Thonarten.

Wie früher bemerkt, haben R. MAUZELIUS und Verf. einige Thon- und Lehmartens untersucht um zu ermitteln, mit welcher Genauigkeit der Gehalt an Calcium- und Magnesiumkarbonat in denselben durch Extrahieren mit verdünnter Salzsäure, resp. Essigsäure sich bestimmen lässt¹.

MAUZELIUS liess bei seinen Versuchen 100 cm^3 $1/4$ -normale (etwa 0,9-procentige) Salzsäure auf c:a 1 g Substanz unter mechanischer Umrührung während einer Stunde einwirken.

Verf. behandelte 5 g Substanz während 24 Stunden mit 100 bis 225 cm^3 (je nach dem Karbonatgehalte) 1-procentiger Salzsäure. Umgerührt wurde nur dann und wann. Bei den Versuchen mit Essigsäure wurde 5 g Substanz mit 150 cm^3 2-procentiger Essigsäure 1 Stunde gerührt.

Folgende Bodenarten sind Gegenstand der Untersuchung gewesen:

1. Meeresthon aus dem Kattegat.
2. Alluvialthon. Südlich von »Öfre Föret«, Uppsala. Obergrund bis zu 18 cm Tiefe.
3. Alluvialthon. Untergrund zu N:o 2, von 18—30 cm Tiefe.

¹ Försök öfver bestämning af kolsyrad kalk och kolsyrad magnesia i jord. Ultuna Landbruksinstituts redogörelse år 1894 S. 62; 1896 S. 61.

4. Litorinathon (Ostseethon)¹ von einer Ziegelei bei Svartbäckstull, Uppsala.
 5. Ancylusthon («Undre grålera»)¹ von Galgbacken, nördlich von Uppsala. Ein überaus reiner, fast sandfreier Thon, mit nur 0,5 % »feinem Sand« (von 0,2—0,015 mm Durchmesser).
 6. Bänderthon (Glacialthon) aus dem »Uppsalaås«, nördlich von Uppsala.
 7. Bänderthonmergel (glacialer Thonmergel) von Polacksbacken, Uppsala. Aus der Mitte des etwa 3,5 m mächtigen Mergellagers.
 - 8 u. 9. Bänderthonmergel von Ekeby, Uppsala. N:o 8 ist der obere, graue, N:o 9 der untere, braune Teil einer und derselben Schicht.
 10. Geschiebelehmmergel von Kopparsvik, Visby, Gotland.
 11. Geschiebelehmmergel von Mölner, Klinte, Gotland.
 - 12 u. 13. Tertiärer Thon, resp. grüngrau und braun. Nördlich von Strib, Fünen, Dänemark.
 - 14 u. 15. Keupermergel, resp. rotbraun und graugrün, Harz, westlich von Harzburg.
 16. Obersilurischer Mergel von Mulde, Klintehamn, Gotland.
- N:s 2, 4, 5, 7 und 10 sind näher beschrieben vom Verf. in »Undersökning af några svenska jordarters mekaniska sammansättning«. Ultuna Landbruksinstitut 1848—1898. Festschrift. S. 215—221.

Die Resultate unserer Untersuchungen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Die mit *a* bezeichneten Zahlen sind von MAUZELIUS erhalten, die mit *b* bezeichneten sind Mittel von je zwei Analysen, der einen von MAUZELIUS, der anderen vom Verf. Übrige Analysen sind vom Verf. Die Zahlen beziehen sich auf lufttrockene Substanz.

Alle Kohlensäurebestimmungen sind mit dem früher (S. 107) beschriebenen Apparat ausgeführt worden.

Aus den mitgeteilten Zahlen geht hervor, dass schon einprocentige, kalte Salzsäure ausser dem in Form von Karbonat vorhandenen Calcium und Magnesium noch so viel von denselben Metallen ausgelöst hat, wie 0.25—0.85 oder im Mittel 0.58 % Kohlensäure entspricht. Dieser Überschuss an Calcium und Magnesium (welcher in Wirklichkeit vielleicht noch grösser ist als hier berechnet, wenn die untersuchten Böden, wie ja möglich ist, auch Ferrokarbonat enthalten haben) kann nur teilweise durch Gegenwart

¹ Unter dem Namen *Litorinathon* oder *Ostseethon* verstehen die schwedischen Geologen eine in den schwedischen Küstengegenden der Ostsee häufige Thonablagerung, welche während der letzten Landessenkung abgesetzt worden ist. Derselbe enthält nicht selten Schalen von *Mytilus edulis*, *Cardium edule*, *Tellina baltica*, *Litorina litorea* u. a. heutigen Ostseebewohnern. — *Ancylusthon* oder "*undre grålera*" ist eine etwas ältere Ablagerung, welche aus der Übergangszeit zwischen der glacialen und der postglacialen Zeit (der Binnensee-Zeit der Ostsee) stammt. Der *Ancylusthon* hat eine etwas grössere Verbreitzungszone als die erstgenannte Thonablagerung.

Andererseits wirkt, wie Tab. 7 zeigt, zweiprocentige *Essigsäure* in dieser Hinsicht schwächer, obwohl dennoch schon merklich genug, ein. Aber während einprocentige, kalte Salzsäure noch ausreichend »stark« eingewirkt hat, um alle Karbonate, auch die in Form von Dolomitspat vorhandenen, völlig zu lösen, ist dies bei zweiprocentiger, kalter Essigsäure nicht mehr der Fall (siehe N:s 14 und 15). Bei magnesiareichen Mergeln kann man also nicht sicher gehen, dass durch die letztgenannte Säure alle Karbonate gelöst werden. Bei Gegenwart von merklichen Mengen an Dolomit bleibt dieser zum grossen Teil ungelöst zurück. Wenn man daher, was ja in manchen Fällen zweckmässig sein mag, die Karbonate eines Thones durch verdünnte Essigsäure extrahieren will, ist es ratsam, den Rückstand auf einen etwaigen Gehalt an ungelöstem Dolomit zu prüfen.

II. Verhalten von Magnesit und Dolomit bei gelindem Glühen.

Obgleich angegeben wird¹, dass Magnesit bei 300° noch nicht Kohlendioxyd abgebe, war doch mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dass Magnesiumkarbonat durch Erhitzung leichter zerlegt werden sollte als Calciumkarbonat.

Bezüglich des Verhaltens von *Dolomit* bei Erhitzung fand ROTH schon 1851² in den vulcanischen Tuffen von Monte Somma einen dichten s. g. Predazzit nach der Formel $\text{Ca CO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ zusammengesetzt, und betrachtet denselben als einen Normaldolomit, welcher durch Wasserdampf vollständig in ein Gemenge aus Calciumkarbonat und Brucit [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] zerlegt worden war. — Auch Predazzite mit Ueberschuss von Kalk, z. B. $2 \text{Ca CO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$, welche aus dolomitischen Kalksteinen gebildet sein dürfen, sowie solche mit ein wenig unverändertem Magnesiumkarbonat sind untersucht worden³.

LEMBERG⁴ erhielt, als er über erhitztem Normaldolomite von Predazzo Wasserdampf leitete, einen Rückstand, welcher als aus 51.64 % Ca CO_3 und 26.9 % ($4 \text{Mg O} + 3 \text{H}_2\text{O}$) bestehend berechnet wird. Kalk als Hydrat war im Rückstande nicht vorhanden, weil derselbe zu Salmiaklösung bei 70° nur 0.30 % Ca O gegen 15.88 % Mg O abgab.

Nach DANA⁵ giebt das Magnesiumkarbonat in Dolomit bei Erhitzung seine Kohlensäure leichter ab als das Calciumkarbonat, ein Verhalten, das bei Darstellung von »Magnesia alba« aus Dolomit in England und Deutschland Verwendung finden soll. Nach PATTINSONS Methode⁶ wird dabei so verfahren, dass der bei gelinder Hitze gebrannte Dolomit mit Wasser und Kohlensäure unter einem Druck von 5—6 Atm. ausgelaugt wird. (Nach

¹ MICHAËLIS, Lehrb. d. anorg. Chemie. 5:e Aufl. III. S. 748. Dagegen soll das wasserhaltige Karbonat $\text{Mg CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ schon bei 300° vollständig zersetzt werden (l. c. S. 750).

² ROTH, Zeitschr. geol. Gesellsch. 3, 141 (1851). Nach Chem. Geol. I, 423.

³ Siehe: ROTH, Chem. Geol. I, 423—425.

⁴ LEMBERG, Zeitschr. geol. Gesellsch. 24, 231 (1872).

⁵ DANA, Sill. Am. Journ. (3) 8, 454.

⁶ MEDICUS, Lehrbuch d. chem. Technologie. S. 497. Tübingen 1897.

MERKEL löst sich 1 Teil $Mg CO_3$ in 76 Teilen unter 6 Atm. mit CO_2 gesättigtem Wasser.) Der Kalk soll so lange ungelöst bleiben, als noch Magnesia als solche vorhanden ist.

Indessen schien es mir angezeigt zu untersuchen, ob der Dolomit bei Erhitzung sich einfach wie ein Gemisch aus den beiden Karbonaten verhalte. Für diesen Zweck wäre es wünschenswert gewesen, die Erhitzung bei genau bestimmten Temperaturen vornehmen zu können. Aber in Ermangelung der nötigen Pyrometer und Ofen habe ich mich auf folgendes einfache Verfahren beschränken müssen, das dennoch eine bestimmte Antwort auf die vorliegende Frage abgegeben hat.

In einer Platinschale von ca 6 cm Durchmesser wurde ca 1 g feingepulverte Substanz ausgebreitet, und die Schale dann mit aufgelegtem Deckel 1 bis 2 Stunden über einem sogenannten Pilz- oder Kranzbrenner mit kleinen Flammen erhitzt. Die Flammen wurden so reguliert, dass der Boden der Schale bei vollem Tageslichte noch nicht (aber wohl im Dunklen) sichtbar glühte. Überhaupt habe ich mich bestrebt, dieselbe Temperatur zu verwenden, deren man sich zu bedienen hat bei analytischer Überführung von Calciumoxalat in Calciumkarbonat. Während dieser Erhitzung wurde das Pulver mehrmals mit einem Platindrahte durchgerührt. (In einigen Fällen, wo die Erhitzung vielleicht etwas zu stark gewesen zu sein schien, wurde der Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat durchfeuchtet und nochmals gelinde erhitzt. Siehe die Tabelle 9!)

Dass bei dieser Art der Erhitzung gefällttes Calciumkarbonat keine Zersetzung erlitt, wurde besonders geprüft.

Die untersuchten Proben sind teilweise dieselben, deren Verhalten zu Essigsäure früher besprochen ist, und werden in folgender Tab. 9 unter denselben N:s aufgeführt wie in den vorhergehenden Tabellen. Dazu sind noch folgende Proben untersucht worden:

1 c. Dichter, weisser *Magnesit* aus Schlesien (der Probe 1 a ähnlich). Aus dem Geologischen Institut der Universität Uppsala. Enthält nach einer Analyse von MAUZELIUS 0.51 % Ca O und 0.20 % in Säuren ungelöstes.

2 d. *Dolomitspat* von Falun. Aus dem Geologischen Institut der Universität Uppsala. Gelbgrau, schwach durchscheinend, derb, mit deutlicher Spaltbarkeit.

Die Zahlen der Tabelle 9 beweisen, dass obiges Verfahren, so einfach es auch ist, genügt, um einen bestimmten Unterschied zwischen dem leichter zersetzlichen Magnesite einerseits und dem mehr beständigen Dolomite andererseits zu erkennen.

Um von der zur Zersetzung des Magnesits nötigen Temperatur eine Vorstellung zu bekommen führte Verf. folgenden Versuch aus.

0.6106 g feingepulverter Magnesit wurde in einem durch Schwefeldampf umgebenen Reagenzglas erhitzt. Während der Erhitzung wurde ein langsamer Strom von kohlensäurefreier Luft durch das Röhrchen und dann durch einen Geisslerschen Kaliapparat gesogen. Nach einer Stunde hatte die

Tab. 9.

N:o		CO ₂		CO ₂ -Verlust durch Erhitzung		CO ₂ , berechnet gegen		Art der Erhitzung
		Total	Im Rückstande	a	b	Mg O	Ca O	
1 a	Magnesit	51.15	0.46	50.69	50.90	51.03	0.33	Kranzbrenner 1 Stunde; Am ₂ CO ₃ ; 1/2 Stunde
1 b	"	46.68	0.72	45.96	45.77	49.80	0.61	Pilzbrenner 1 St.
1 c	"	—	0.66	—	49.20	—	0.40	" 1 St.; Am ₂ CO ₃ ; 1/2 St.
2 a	Dolomitspat	46.59	—	—	0.56	22.46	23.96	" 1 St.
2 d	"	—	—	—	0.86	"	"	" 1 St.
2 b	Dolomitgestein	47.09	—	—	1.43	23.48	24.02	" { 1 St.
"		"	—	—	—	1.82	"	"
		41.61	—	—	1.25	18.50	23.75	" ? { 1 St.
4 a	Dol. Kalkstein	"	—	—	1.60	"	"	" { 2 St.
		"	—	—	—	0.90	"	"
		"	40.80	0.79	0.79	"	"	" 2 St.; Am ₂ CO ₃ ; 1 St.
		29.91	—	—	0.84	5.86	24.96	" 1 1/2 St.
4 b	"	"	29.16	0.75	1.07	"	"	" 2 St. Am ₂ CO ₃ ; 1 St.

a = bestimmt nach dem Kohlensäuregehalt des erhitzten Rückstandes.

b = bestimmt als Gewichtsverlust beim Erhitzen.

Substanz 0.0421 g ab- und der Kaliapparat 0.0404 g zugenommen, welches letztere 6,6 % vom Gewichte des Magnesits entspricht. Schon bei 448° beginnt also der Magnesit Kohlendioxyd abzugeben, die Zersetzung geht aber noch sehr langsam von Statten. Demzufolge schätzte Verf. die von ihm verwendete Temperatur auf ca 500² und glaubte, dass man für solche Untersuchungen einen von GILBERT konstruierten Ofen mit Vorteil verwenden könnte, eine Vermutung, welche ich jedoch nicht in der Lage war zu prüfen. In GILBERTS Ofen soll man leicht eine Temperatur von 520° bekommen, und derselbe wird zur Bestimmung von Chlorat und Perchlorat in unreinem Chilesalpeter empfohlen³.

Was den *Dolomit* betrifft, hat sich derselbe, wie Tab. 9 zeigt, bei der fraglichen Erhitzungsmethode so beständig gezeigt, dass die Proben nur ca 1 % Kohlendioxyd verloren haben. Ein konstantes Gewicht darf man natürlich nicht erwarten, aber die Versuche zeigen doch in prägnanter Weise, dass der Dolomit bei einer Temperatur, wo der Magnesit leicht und völlig seine Kohlensäure abgibt, noch nur sehr langsam zersetzt wird.

In Folge dessen kann diese Erhitzungsmethode auch verwendet werden, um in Karbonatgesteinen oder anderen Calcium- und Magnesium-

¹ Diese Bestimmungen müssen wegen des Gehaltes an wasserhaltigen Silikaten (siehe S. 117) etwas zu hoch sein!

² Wahrscheinlich ist sie etwas höher gewesen; vergleiche unten!

³ Landwirtsch. Versuchsstationen 52, 35 u. 42 (1899). — Später hat BODENSTEIN (Zeitchr. physikal. Chemie 30, 113 [1899]) einen Bleibadtermostat beschrieben, in dem man leicht konstante Temperaturen von bis zu 700° erzielen kann.

karbonathaltigen Bildungen die Form des Magnesiumkarbonats zu bestimmen. Die in Tab. 9 enthaltenen Versuchsergebnisse an den dolomitischen Kalksteinen aus Sala und Klinte bestätigen sowohl dieses als die Schlüsse, welche früher (S. 117) aus dem Verhalten dieser Kalksteine gegen Essigsäure gezogen worden sind.

Dass solche Erhitzungsversuche nicht auch an den früher (S. 119) genannten, magnesiareichen Kalkalgen vorgenommen worden sind, beruht darauf, dass es sehr zweifelhaft schien, ob die Methode in Gegenwart von so viel organischer Substanz ein unzweideutiges Resultat ergeben könnte.

Es mag noch erwähnt werden, dass man durch diese Erhitzungsmethode im Verein mit Behandlung durch verdünnte Essigsäure die Form des kleinen *Kalkgehaltes der Magnesite* wahrscheinlich bestimmen könnte. Es wäre zu diesem Zweck nötig, eine grössere Menge des Magnesits zu erhitzen, den Rückstand, nachdem man durch Wägung die Zersetzung kontrolliert, mit etwa 1-procentiger Essigsäure auszuziehen, und zuletzt das ungelöste zu analysieren. Vielleicht wären die Erhitzung und das Ausziehen mit Essigsäure noch einmal zu wiederholen. — Versuche hierüber sind vom Verf. nicht angestellt worden, weil die Sache von keinem grösseren Gewicht schien. Es mag jedoch erwähnt werden, dass die erhitzten Rückstände der Magnesite nach Tab. 9 immer etwas *mehr* Kohlensäure enthalten haben, als was deren Kalkgehalt entspricht, was vielleicht dafür spricht, dass der Kalk als Dolomit vorhanden ist (wenn dieser Überschuss nicht in ein wenig unzerlegtem Magnesite seine Erklärung hat). Es sei hier daran erinnert, dass bei HOPPE-SEYLER'S Dolomitsynthesen¹ auch Magnesit entstand. Beide Mineralien scheinen daher ähnliche Entstehungsbedingungen zu brauchen.

Als dieses Kapitel schon ausgearbeitet war², wurde dem Verf. WÜLFING'S früher citierte (siehe S. 115) Abhandlung bekannt. Auch WÜLFING hat Erhitzungsversuche gemacht, um zu ermitteln, ob Magnesit und Dolomit sich dabei so verschieden verhalten, dass dadurch die Gegenwart von ungebundenem Magnesiumkarbonat in einem Mergel sich nachweisen lasse. Und zwar hat er bei genau 500° in GILBERT'S Ofen gearbeitet. Es zeigte sich dann, dass Magnesit sich viel leichter als Dolomit zersetzte. Aber nach 2 Stunden hatte der Magnesit noch nicht die Hälfte, nach 12 Stunden noch nicht alle Kohlensäure abgegeben; während, wie wir gesehen haben, bei meinen Versuchen die Zersetzung schon nach 1 bis 2 Stunden eine vollständige gewesen ist. Hieraus könnte man vielleicht schliessen, dass meine Versuchstemperatur 500° ein wenig, aber wahrscheinlich nicht viel, überschritten habe. Aus alledem scheint indessen hervorzugehen, dass

¹ HOPPE-SEYLER, Zeitschr. Geol. Ges. 27,509 etc. (1875).

² Einige Resultate sind schon in meiner S. 97 genannten schwedischen Abhandlung mitgeteilt worden.

die Temperatur der schnellen Zersetzung des Magnesits nur wenig, diejenige des Dolomits beträchtlich über 500° zu suchen ist. Und es scheint, die Bestimmung des Gewichtsverlustes eines Magnesits bei genau geregelter Temperatur (vielleicht etwa 520—530°) könnte Verwendung finden wenigstens für technische Untersuchung dieses jetzt so viel verwendeten Minerals, z. B. um Einmischung von Dolomit oder Kalkstein darin zu entdecken.

