I. Ueber die verschiedenen Zustände der Kieselsäure; von Heinr. Rose.

Die von Wöhler entdeckten interessanten Verbindungen des Kiesel, die niedrige Oxydationsstufe desselben, und seine Verbindung mit Wasserstoff, so wie die nicht minder wichtigen Untersuchungen von Marignac, über die Isomorphie der Kieselfluoride mit den Zinnfluoriden, aus denen sich ergeben hat, daß dem Kiesel ein anderes Atomgewicht als bisher zuertheilt werden muß, müssen immer mehr die Aufmerksamkeit auf die in so vieler Hinsicht räthselhafte Kieselsäure lenken. Es scheint daher zweckmäÙig zu seyn, die verschiedenen Zustände derselben näher zu betrachten, besonders auch weil sich aus solchen Betrachtungen Schlüsse von einem sehr allgemeinen Interesse folgern lassen.

Wir verdanken besonders Gr. Schaffgotsch eine Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen der Kieselsäure ¹⁾. Aus diesen so wie aus anderen Beobachtungen ergeben sich folgende Resultate:

Es giebt zwei bestimmt verschiedene Zustände der Kieselsäure. In dem einen hat sie das spec. Gewicht 2,6; in dem andern das von 2,2 bis 2,3.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 findet sich nur krystallisirt, so wie mehr oder weniger krystallinisch dicht; während die Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,2 nur im amorphen Zustand erscheint.

Krystallisirte Kieselsäure bildet den Bergkrystall, den Quarz, den Amethyst, den Sandstein, so wie auch den Sand,

1) Pogg. Ann. Bd 68, S. 147

Poggendorff's Annal. Bd CVIII.

der gewöhnlich durch mechanische Zertrümmerung des Quarzes oder bisweilen auch durch Abscheidung im deutlich krystallinischen Zustand entstanden ist. Im dichten (krystallinischen) Zustand finden wir die Kieselsäure im Chalcodon, im Chrysopras, im Hornstein, im Feuerstein, in manchem aber nicht jedem versteinertem Holze und in ähnlichen Kieselmassen, welche theils durch die Art ihrer Entstehung, theils durch sehr geringe unwesentliche Beimengungen von einander in etwas sich unterscheiden. Beide Arten der Kieselsäure, die krystallisirte, und die im dichten Zustande haben dasselbe spec. Gewicht; nur ist das der letzteren um ein sehr wenig geringer, geht aber nicht unter 2,6. Auch enthält diese oft einen geringen Gehalt von Wasser und von anderen flüchtigen Bestandtheilen, welche zum Theil von der organischen Substanz herrühren, deren Raum die verdrängende Kieselsäure eingenommen hat. Aber diese fremden Bestandtheile machen nur ungefähr ein Procent aus, gewöhnlich weniger.

Dafs die dichte (krystallinische) Kieselsäure sich von der deutlich krystallisirten wesentlich nicht unterscheidet, ergiebt sich daraus, dafs beide in den meisten chemischen Eigenschaften übereinstimmen, sie haben ferner ein gleiches spec. Gewicht, so wie gleiche Härte und polarisiren beide das Licht, wodurch sie sich von der amorphen Kieselsäure unterscheiden. Die krystallisirte Kieselsäure des Bergkrystalls verhält sich zu der dichten (krystallinischen) des Feuersteins wie deutlich krystallisirter Kalkspath zu einem dichten Kalkstein, wie z. B. zu dem lithographischen Steine von Soolenhofen.

Wenn der krystallisirte Quarz in einigen Eigenschaften von der dichten (krystallinischen) Kieselsäure abweicht, so rührt diels davon her, dafs diese aus einem Aggregat von kleinen Krystallen besteht. Etwas Aehnliches findet auch bei anderen Substanzen statt. So löst sich in ganzen Stücken bekanntlich der Kandiszucker langsamer in Wasser auf, als der Hutzucker. Wie ersterer wird auch der Quarz in ganzen Stücken schwerer von Auflösungsmitteln angegriffen

als die dichte Kieselsäure. Ueberzieht man die Flächen eines Bergkrystalls mit einer Wachsdecke, in welcher man Schriftzüge gemacht, und setzt das Ganze den Dämpfen der Fluorwasserstoffsäure aus, so kann man nicht auf gleiche Weise eine Aetzung hervorbringen, wie auf Glas. Eine Platte von Chalcedon aber wird auf diese Weise in derselben Zeit stark geätzt. Wählt man eine Platte, welche aus abwechselnden Lagen von Chalcedon, und deutlich krystallisirtem Quarz besteht, so wird letzterer nicht angegriffen, während die Schriftzüge auf ersterem mit der größten Deutlichkeit zu erkennen sind.

Wird aber der krystallisirte Quarz fein gepulvert und geschlämmt, so zeigt er sich wenig verschieden von einem auf gleiche Weise zubereiteten Feuerstein. Beide widerstehen auf gleiche Weise der Einwirkung einer kochenden Lösung von Kalihydrat und von kohlensaurem Alkali. Durch langes Kochen sind beide nicht unauflöslich in beiden Reagentien, aber die Mengen, die davon aufgelöst werden, sind sehr gering, während die amorphe Kieselsäure in der größten Menge durch Kochen in derselben Zeit von beiden Auflösungsmitteln aufgenommen wird.

Dafs die Kieselsäure von der dichten krystallinischen Beschaffenheit, wie sie z. B. im Feuerstein vorkommt, nur auf nassem Wege entstanden seyn kann, kann wohl von Niemand bezweifelt werden. In dem versteinerten Holze, in welchem oft ganze Drusen von krystallisirtem Quarze vorkommen, erkennen wir noch die ganze Structur des Holzes im unverletzten Zustande. Bei diesem glückt es sogar bisweilen in dünnen Schliffen sehr deutlich gebildete Querdurchschnitte von dem regulären sechsseitigen Prisma des krystallisirten Quarzes mikroskopisch als Ausfüllung der Zellen wahrzunehmen. In dem Feuerstein hat Ehrenberg noch deutliche Infusorien gefunden, und eben so bildet bekanntlich Feuerstein die Ausfüllungsmasse von Versteinerungen der verschiedensten Animalien.

Dafs aber auch die deutlich krystallisirte Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, wie sie im Bergkrystall und im

Quarz erscheint, wahrscheinlich nur auf nassem Wege oder doch nur mit Hülfe des Wassers entstanden seyn kann, kann aus einer Reihe von Thatsachen geschlossen werden.

Es ist gelungen, die Kieselsäure im krystallisirten Zustande von der Form des Bergkrystalls künstlich darzustellen, aber nur auf nassem Wege. Indem Sénarmont Kieselsäure im Zustande des Ausscheidens in Wasser löste, das mit Kohlensäure angeschwängert, oder besser noch mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt war, und eine solche Lösung in verschlossenen Gefäßen langsam bis zu 200° bis 300° erhitze, erhielt er kleine Krystalle mit allen Eigenschaften des Quarzes ¹⁾. Wenn aber Veränderungen in einer Lösung bei erhöhter Temperatur entstehen, so erfolgten dieselben gewöhnlich auch bei niedrigerer Temperatur nur in einer bei weitem längeren Zeit.

Früher schon hatte Daubrée Kieselsäure im krystallinischem Zustand, aber nicht im deutlich krystallisirten Zustand erhalten, indem er Chlorkieselgas und auch Fluorkieselgas mit Wasserdämpfen gemeugt durch eine glühende Porcellanröhre streichen liefs ²⁾. Später erhielt er aber deutliche Quarzkrystalle, indem er Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte ³⁾. Die kiesel-saure Kalkerde des Glases bildete Tafelspath, die Alkalien hingegen und die Kieselsäure lösten sich auf, aber letztere krystallisirte aus der Lösung als Quarz und bildete Incrustationen, die denen, welche in der Natur vorkommen, ähnlich waren. Die erhaltenen Quarzkrystalle waren oft von einer vollkommenen Durchsichtigkeit und erreichten bisweilen die Länge von zwei Millimetern.

Dafs die krystallisirte Kieselsäure sich in vielen Formationen neben der dichten krystallinischen gebildet hat, und noch bildet, zeigt ebenfalls, dafs sie auf nassem Wege erzeugt werden kann.

Dahingegen ist es nicht gelungen, krystallisirte oder

1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3. Reihe, Bd. 32, S. 142.

2) *Annales des mines*, 4. Reihe, Bd. 16, S. 138.

3) *Compt. rendus*, 2. Semester Bd. 57, S. 792.

krystallinisch-dichte Kieselsäure durch Schmelzung zu erhalten, obgleich mannichfaltige Versuche darüber angestellt worden sind.

Der Hauptgrund gegen die Annahme, daß der Quarz vor seiner Erstarrung im feurig geschmolzenen Zustande gewesen, ist der Umstand, daß, wenn man durch eine hohe Temperatur den Quarz zum Schmelzen gebracht hat, der geschmolzene Quarz eine ganz andere Modification der Kieselsäure bildet, nämlich die von der Dichtigkeit 2,2.

Es ist schon früher Davy, Clarke, Stromeyer, Marcet und anderen gelungen, Kieselsäure zu einer klaren Perle zu schmelzen; in neuerer Zeit aber haben Gaudin und Ch. St. Claire-Déville es dahin gebracht, bedeutende Mengen von Quarzkrystallen, also Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, zu großen Tropfen zu schmelzen und zu Fäden auszuziehen ¹⁾. Später ist es Déville gelungen, selbst Mengen von Kieselsäure von 30 Grm. zum Schmelzen zu bringen ²⁾. Diese Kieselsäure ist aber nach dem Schmelzen vollkommen amorph, vollkommen durchsichtig wie Glas und hat das spec. Gewicht 2,2. Von einer solchen geringen Dichtigkeit findet man keine krystallinische Kieselsäure in der Natur, namentlich nicht im Granit.

Man könnte vielleicht annehmen, daß die geschmolzene Kieselsäure durch sehr allmähliches Erkalten in den krystallisirten Zustand, wie sie sich im Granite findet, übergegangen sey, oder auch durch eine längedauernde erhöhte Temperatur, bei welcher sie aber nicht zum Schmelzen kommen konnte, wie das Glas, dem die Kieselsäure in so fern ähnlich ist, als es auch beim Schmelzen eine teigige Masse bildet. Es ist dieß aber unwahrscheinlich. Wenn auch der Granit bei seinem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande durch eine äußerst allmähliche Abkühlung erkaltet seyn sollte, so konnte dieß doch bei den ungeheuren Massen der Gebirgsart nicht so vollkommen gleichförmig geschehen, daß nicht an einigen Stellen sie etwas rascher

1) *Comptes rendus* Bd. 40, S. 769.

2) *Ann. de chim. et de phys.* 3. Reihe, Bd. 46, S. 202.

hätte erfolgen müssen. Aber nirgends, auch nicht da, wo eine schnellere Abkühlung hätte stattfinden können, findet man meines Wissens im Granite eine Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2.

Was nun aber die Veränderungen betrifft, welche die Kieselsäure erleidet, wenn sie einer hohen Temperatur lange ausgesetzt wird, bei welcher sie zwar noch nicht schmilzt, welche aber der, bei welcher die Schmelzung eintritt, sehr nahe liegt, so habe ich darüber eine Reihe von Versuchen angestellt.

Es wurde die Kieselsäure von verschiedenen Modificationen der höchsten Temperatur des Gutfens der hiesigen königl. Porcellanmanufactur ausgesetzt ¹⁾. Die Temperatur, an den heißesten Stellen desselben ist nach den Versuchen des Hrn. Elsner, ungefähr 2000° C. und diese hohe Hitze wirkte ungefähr 18 Stunden auf die Substanzen, worauf sie sehr allmählich abkühlten.

Die verschiedenen Arten der Kieselsäure wurden in Platintiegeln dieser Hitze ausgesetzt. Die Tiegel wurden, damit sie durch die Versuche am Gewichte nicht kleine Veränderungen erleiden könnten, in grössere Platintiegel gesetzt, und ein Zusammenschweißen des Platins der beiden Tiegel an den Berührungsstellen durch Magnesia verhindert.

Ein vollkommen durchsichtiger Bergkrystall, der keine Sprünge zeigte, veränderte sich durch die Hitze des Porcellanofens nicht. Sein absolutes Gewicht war dasselbe geblieben und ebenso sein spec. Gewicht; denn dasselbe war vor dem Versuche 2,651, und nach demselben 2,650. Nur der Theil des Krystalls, der den Wänden des Tiegels zugekehrt war, und wo die Abkühlung etwas schneller stattfinden mußte, hatte kleine Risse bekommen und war dadurch undurchsichtig geworden. Das Platin des Tiegels war durch die hohe Temperatur dem Schmelzen nahe gewesen, und zeigte ein etwas krystallinisches Ansehen. Da wo Kanten vom Prisma des Krystalls die Wände des Tiegels

1) Ich verdanke der großen Gefälligkeit der HH. Kolbe und Elsner die Benutzung dieses Ofens.

berührten, hatten sich Einschnitte gebildet; der Krystall war aber mit dem Metall nicht zusammengesintert.

Wurden aber Krystalle von derselben Druse, und von demselben spec. Gewicht, bei denen die Zuspitzungen und die daran gränzenden Theile des Prismas zwar vollkommen durchsichtig, die unteren Theile desselben aber voller kleiner Sprünge und daher weniger durchsichtig waren, derselben Hitze des Ofens ausgesetzt, so blieben die durchsichtigen Theile des Bergkrystalls vollkommen unverändert, die weniger durchsichtigen Theile derselben aber waren noch undurchsichtiger geworden, und ließen sich mit den Fingern zu einem groben Pulver zerdrücken. Dasselbe bestand noch größtentheils aus durchsichtigen groben Stücken und Körnern von unverändertem Bergkrystall, andere Stücke hingegen waren opalartig geworden, und ließen sich leicht zu Pulver reiben. Das grobe Pulver hatte ein spec. Gewicht von 2,613. Ein kleiner Theil der Kieselsäure des Krystalls war also in eine Modification von geringerer Dichtigkeit übergegangen.

Ein völlig unverletzter Bergkrystall widersteht also einer lange anhaltenden Temperatur besser als ein anderer, dessen Prisma an einigen Stellen durch Zerklüftungen verletzt war. Es liefs sich vermuthen, dafs der Bergkrystall von sehr starker Zertheilung einer starken Erhitzung noch weniger Widerstand leisten würde.

Es wurde deshalb ein vollkommen klarer, unverletzter Bergkrystall aufs feinste auf einer Agatplatte präparirt, und das Pulver in einem Platintiegel der hohen Temperatur des Porcellanofens ausgesetzt. Es sinterte dadurch zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liefs. Die Dichtigkeit des Pulvers war nun 2,394. Dasselbe Pulver wurde zum zweiten Male der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt. Es war weniger zusammengesintert, als wie durch die erste Behandlung. Das spec. Gew. des Pulvers war bis 2,329 verringert.

Quarz, von weifsem Flins bei Schreibershau in Schlesien, welcher für die dortige Josephinen Glashütte calcinirt und

dann ins Wasser geworfen wird, um leicht pulverisirt werden zu können, hatte durch das Glühen seine ursprüngliche Dichtigkeit fast nicht verändert und zeigte das spec. Gew. 2,646.

Feuerstein von schwärzlicher Farbe und von einer Dichtigkeit von 2,591 behielt durch die Hitze des Porcellanofens zwar seine Form, seine Kanten hatten sogar durch ihre Berührung mit dem Platin Einschnitte in demselben hervorgebracht, er war aber vollständig weiß geworden, und liefs sich mit der größten Leichtigkeit im Mörser zu einem feinen Pulver zerreiben. Das spec. Gewicht eines ganzen Stücks war 2,218 geworden; als feines Pulver zeigte es aber die Dichtigkeit 2,237.

Das Resultat dieser Versuche erscheint mir von Interesse. Man ersieht daraus, dafs ein und dieselbe hohe Temperatur auf dieselbe Materie in derselben Zeit verschieden einwirkt, je nachdem diese Materie aus einem einzigen ganz unverletzten Krystalle, oder aus Pulver, oder aus einem Aggregat von kleinen Krystallen besteht, wie dies in dem Feuerstein der Fall ist. Aber auch der Umstand ist bemerkenswerth, dafs durch eine hohe Temperatur, welche aber noch nicht das Schmelzen der Kieselsäure bewirken konnte, die krystallinische Kieselsäure ohne auch nur eine anfangende Schmelzung zu zeigen, in die amorphe Modification übergehen kann.

Die zweite Modification der Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 erhält man, aufser durch das Schmelzen oder durch das starke Erhitzen der krystallisirten Kieselsäure auf mehrerlei Weise. Sie entsteht, wenn man die Säure von dem spec. Gewichte 2,6 mit Alkalien oder mit anderen starken Basen schmelzt, und die erhaltenen Silicate durch stärkere Säuren zersetzt. Die Kieselsäure scheidet sich in Gestalt dicker gelatinöser Flocken aus, die durch hinzugefügtes Wasser sich nicht auflösen. Die ganze Masse der Kieselsäure wird aber nicht gefällt, sondern ein Theil bleibt aufgelöst; durch längeres Stehen erstarrt diese Lösung zu einer Gallerte. War bei der Zersetzung des Silicats viel Wasser oder eine sehr verdünnte Säure angewandt worden,

so wird anfangs keine Ausscheidung der Kieselsäure bewirkt; gewöhnlich aber erstarrt durch langes Stehen das Ganze zu einer zitternden durchsichtigen Gallerte. Verdünnt man diese mit Wasser, so bleibt fast alle Kieselsäure in Gestalt von Flocken ungelöst. Die Lösung des Silicats muß mit sehr vielem Wasser verdünnt worden seyn, wenn nach Uebersättigung mit einer Säure diese Erscheinung nicht eintritt; aber auch in diesem Falle bemerkt man nach sehr langem Stehen, freilich oft erst nach Wochen und Monaten Andeutungen von einer gallertartigen Ausscheidung der Kieselsäure. Diese gallertartige Ausscheidung der Kieselsäure erfolgt um so weniger und um so langsamer je mehr Salze in der Lösung sind; also auch je mehr Alkali beim Schmelzen angewandt worden war. Concentrirt man eine sauer gemachte klare Lösung durch Abdampfen, so erstarrt sie bei einer gewissen Concentration nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte und setzt man das Abdampfen bis zur völligen Trockniß fort, so hat bekanntlich die ausgeschiedene Kieselsäure ihren gallertartigen Zustand verloren, und nimmt denselben auch nicht durch irgend eine Behandlung mit Wasser oder mit Säuren wieder an. Sie ist pulverförmig geworden und hat das spec. Gewicht 2,2, das unter gewissen Umständen bisweilen bis zu 2,3 steigen kann.

Die in der Natur vorkommenden Silicate verhalten sich bekanntlich gegen Reagentien, namentlich gegen stärkere Säuren, verschieden. Sie werden entweder durch Säuren zersetzt, oder sie widerstehen der Einwirkung selbst oft der stärksten Säuren.

Aber auch die durch Säuren zersetzbaren Silicate verhalten sich gegen dieselben verschieden.

Einige aber nur sehr wenige kieselsaure Verbindungen lösen sich im gepulverten Zustande wie viele der künstlich dargestellten alkalischen Silicate vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit in Säuren auf. Es muß dazu aber die Säure verdünnt angewandt werden, denn namentlich mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelatiniren diese Silicate. Alle Säuren äußern auf diese Mineralien dieselbe auflösende

Wirkung, und zwar nicht nur mineralische Säuren, sondern auch Oxalsäure, Weinsteinsäure und Essigsäure. Die Lösungen gelatiniren erst, wenn man sie durch Abdampfen concentrirt hat, oder auch nach sehr langem Stehen. Die abgeschiedene Kieselsäure ist dann von der Dichtigkeit 2,2.

Zu diesen Mineralien gehören nur der Sodalit, der Canerinit, der Nosean, der Hauyn und der Lasurstein.

Die meisten der durch Säuren zersetzbaren Silicate erstarren, wenn man sie im fein gepulverten Zustande mit Säuren namentlich mit nicht zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergießt, nach kurzer Zeit zu einer gelatinösen Masse. Wendet man eine verdünnte Säure an, so scheidet sich nach einiger Zeit der größte Theil der Kieselsäure oder fast die ganze Menge derselben in Gestalt unlöslicher flockiger Klümpchen aus. Dasselbe geschieht, wenn man die Gallerte mit Wasser verdünnt. Lassen sich die Silicate sehr leicht durch Säuren zersetzen, und wendet man Stückchen und nicht Pulver an, so läßt die gallertartige durchsichtige ausgeschiedene Kieselsäure noch deutlich die Form der Stücke erkennen. Es ist dies namentlich bei dem Tafelspathe der Fall ¹⁾.

Die auf diese Weise ausgeschiedene Kieselsäure ist ebenfalls von der Dichtigkeit 2,2.

Zu diesen kieselsauren Verbindungen gehören besonders diejenigen, welche man im Allgemeinen Zeolithe nennt, von denen jedoch einige wenige sich auf eine andere Weise gegen Säuren verhalten. Es sind namentlich die Silicate mit Krystallwasser, welche mit Säuren gelatiniren, jedoch, wie weiter unten bemerkt werden soll, nicht alle, und andererseits geben auch mehrere ganz wasserfreie Silicate mit Säuren eine Gallerte, wie z. B. der Nephelin und Elacolith, der Gadolinit und andere.

Mehrere von den Zeolithen, welche durch Säuren gelatiniren, können sich in sehr verdünnten Säuren vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auflösen, während sie durch etwas stärkere, aber immer noch verdünnte Säuren in eine

1) Gilbert's Ann Bd. 72, S. 70.

Gallerte verwandelt werden. Von dieser Art ist namentlich der Mesotyp.

Wenn man Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, oder auch andere Kieselsäure oder irgend ein Silicat, es mag schwer oder leicht durch Säuren zu zerlegen seyn, mit kohlensaurem Alkali geschmolzt hat, so hat sich ein wasserfreies Silicat von dieser Art gebildet; nur enthält dasselbe noch beigemengtes kohlensaures Alkali.

Die kieselsauren Verbindungen mit Krystallwasser, welche durch Säuren leicht zersetzt werden, verlieren diese Eigenschaft, wenn sie geglüht worden sind. Damour hat gezeigt, dafs bei diesen der Wassergehalt bei Temperaturen zwischen 40° und dem dunklen Rothglühen fortlebt, dafs sie aber dann noch das Wasser aus der wasserhaltigen Luft wieder aufnehmen können. Werden sie aber stärker geglüht, so werden sie im gepulverten Zustande durch Säuren gar nicht oder unvollständig zerlegt, oder es scheidet sich bei längerer Behandlung mit starken Säuren die Kieselsäure als Pulver und nicht als schleimige Gallerte aus.

Auch mehrere von den Silicaten, welche wasserfrei sind, und bei deren Zersetzung durch Säuren die Kieselsäure sich gallertartig ausscheidet, werden nach dem Glühen durch Säuren nicht oder schwer zersetzt; die Kieselsäure scheidet sich auch dann aber als Pulver und nicht als Gallerte aus. Diefs ist namentlich bei dem Gadolinite der Fall.

Einige in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindungen werden im fein gepulverten Zustande durch Säuren so zersetzt, dafs sie keine Gallerte bilden, sondern dafs sich die Kieselsäure wie bei den so eben erwähnten geglühten wasserhaltigen Zeolithen als Pulver abscheidet. Im Ganzen werden diese Mineralien schwer und oft nur sehr unvollkommen zerlegt und erfordern eine längere Digestion mit der concentrirten Säure. Zu diesen Mineralien gehören auch wie schon oben bemerkt wurde einige Zeolithe mit Krystallwasser wie der Stilbit, der Epistilbit und der Desmin.

Die Kieselsäure, welche auf diese Weise ausgeschieden

wird, hat wenn sie rein erhalten worden ist, das spec. Gewicht 2,2.

Manche Mineralien, welche oft eine sehr ähnliche Zusammensetzung und sogar bisweilen dieselbe Form besitzen, unterscheiden sich durch das verschiedene Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure wesentlich von einander. So giebt das Pulver des Analcims mit Chlorwasserstoffsäure eine Gallerte, während aus dem Leucit, der kein Wasser enthält, sonst aber eine ganz analoge Zusammensetzung mit dem Analcim theilt, nur dafs dieser Natron, jener Kali enthält, die Kieselsäure als Pulver abgeschieden wird ¹⁾.

Zwischen den in der Natur vorkommenden Silicaten, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, und denen, welche durch dieselben zersetzt werden, findet keine strenge Gränze statt. Viele von denen, die zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Mineralien gerechnet werden, lassen sich im sehr fein gepulverten Zustande durch anhaltende Digestion mit starken concentrirten Säuren oft theilweise, oft grösstentheils zersetzen, und der Einwirkung der concentrirten Schwe-

1) Es hat diefs Fuchs zu der Annahme verleitet, dafs der Leucit, der nur in vulkanischen Laven gefunden wird, und bei ziemlich hohen Temperaturen nicht schmelzbar ist, ursprünglich wie der Analcim, mit dem er eine Krystallform theilt (die indessen zum regulären System gehört, und den verschiedensten Substanzen angehören kann), Wasser enthalten habe, und nur durch die höhere Temperatur einer vulkanischen Thätigkeit wasserfrei geworden, und ohne zu schmelzen und die Krystallform zu verändern in einen Zustand der Dichtigkeit versetzt worden sey, in welchem er die Eigenschaft durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure eine Gallerte zu erzeugen, gänzlich verloren habe. Es ist hierbei zu bemerken, dafs das vulkanische Feuer, dem der Leucit nach dieser Ansicht ausgesetzt gewesen ist, noch nicht den Hitzegrad der Gutöfen der hiesigen königl. Porcellanfabrik erreicht hat, durch welchen es Klaproth (Beiträge Bd. I, S. 20) gelang, beim Leucit eine anfangende Schmelzung zu erreichen, während er freilich im Innern noch wenig dadurch verändert wurde und noch stark glänzend erschien; die inliegende Horublende (es mufs wohl heißen Augit) war aber dadurch zu einzelnen schwarzen Tröpfchen geschmolzt. Auch Rammelsberg ist es gelungen, den Leucit vermittelst des Knallgasgebläses, und zwar zu einem durchsichtigen Glase zu schmelzen. (Pogg. Ann. Bd. 98, S. 142).

felsäure bei erhöhter Temperatur widersteht wohl kaum irgend ein Silicat bei feiner Zertheilung. Aber immer scheidet sich bei schweren durch Säuren zersetzbaren Silicaten die Kieselsäure als feines Pulver, und nicht im gallertartigen Zustande ab. Eine etwas strengere Gränze läßt sich hingegen unter den Silicaten hinsichtlich der Art und Weise ziehen, wie die Kieselsäure aus denselben durch Säuren, ob im schleimig gallertartigen Zustand, ob als Pulver abgeschieden wird.

Aus der verschiedenen Art wie die Kieselsäure aus den Silicaten durch Säuren sich abscheidet, hat man geschlossen, daß sie in zwei verschiedenen isomerischen Zuständen in denselben enthalten sey. Dieser Meinung ist Bischof¹⁾. Unterstützt wird sie durch die oben erwähnte Thatsache, daß ungeglühte Zeolithe die Kieselsäure im gallertartigen Zustande, geglühte als Pulver abscheiden.

Zur nähern Prüfung dieser Ansicht wurde die Kieselsäure, welche aus den Silicaten im pulverigen, und im schleimig-gallertartigen Zustande ausgeschieden worden, genauer untersucht.

Es wurde zur Darstellung der Kieselsäure im pulverigen Zustande der Stilbit gewählt, der im fein zertheilten Zustande mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure 8 Tage hindurch theils bei erhöhter Temperatur, die oft bis zum Kochen stieg, theils bei gewöhnlicher digerirt wurde. Die ausgeschiedene und vollkommen ausgewaschene Kieselsäure wurde bei 150° C. getrocknet. Die Dichtigkeit derselben war 2,145. Die so getrocknete Kieselsäure enthielt indessen noch Wasser, und zwar 4,85 Proc., welches durch gelindes Glühen daraus, ausgetrieben wurde. Die gelind geglühte Kieselsäure zeigte das spec. Gewicht 2,1897; nachdem sie eine halbe Stunde dem Weißglühen nahe erhitzt worden war, hatte sie die Dichtigkeit 2,206 erreicht.

Zur Darstellung der schleimig-gallertartigen Kieselsäure diente Apophyllit, der im fein zertheilten Zustande ebenfalls durch sehr concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt

1) Dessen Lehrbuch der chem. und phys. Geologie, Bd. 2, S. 1221.

wurde. Die gelinde geglühte Kieselsäure hatte das spec. Gewicht 2,218, und nachdem sie eine halbe Stunde nahe bis zum Weifsglühen erhitzt worden war, die Dichtigkeit 2,22.

Wir sehen also, dafs die Kieselsäure, wenn sie aus den Silicaten durch Zersetzung mittelst starker Säuren sich auf verschiedene Weise absondert, doch von derselben Dichtigkeit und von denselben Eigenschaften ist.

Wird die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 lange dem Weifsglühen ausgesetzt, so kann ihr spec. Gewicht sich bis zu 2,3 vermehren. Kieselsäure, aus Analysen von Silicaten, die nach langem Rothglühen eine Dichtigkeit von 2,251 zeigte, erhielt nach dem Glühen im Porcellanofen das spec. Gewicht 2,311. In ihrem äufsern Ansehen hatte sie sich nicht verändert und hatte keine annähernde Schmelzung oder Zusammensinterung erlitten.

In sehr vielen Fällen enthält die als Pulver aus den Silicaten abgeschiedene Kieselsäure noch fremde Bestandtheile, wenn auch oft nur in geringer Menge. Kocht man sie mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlen-saurem Kali oder Natron, so löst sie sich auch durch langes Kochen, und auch bei einem grofsen Ueberschusse von kohlen-saurem Alkali nicht ganz vollständig auf. Das ungelöst Zurückbleibende besteht dann gewöhnlich aus Kieselsäure, die nur mit geringen Mengen, gewöhnlich nur mit einigen Procenten von Thonerde, Kalkerde und anderen Basen verbunden ist, durch deren Gegenwart aber die Kieselsäure die Eigenschaft verliert, sich beim Kochen in einem Ueberschufs von kohlen-saurem Alkali vollständig aufzulösen. Die Kieselsäure bildet mit der geringen Menge von Basen ein sehr saures Silicat ¹⁾.

Berzelius, der bei der Ausarbeitung der letzten Aus-

1) Man sollte es daher bei quantitativen Analysen nie unterlassen eine Kieselsäure, die durch Säuren aus Silicaten pulverförmig ausgeschieden worden, einer ferneren Untersuchung zu unterwerfen, was bei der Kieselsäure, die sich im schleimig-gallertartigen Zustand abgesondert hat, kaum nöthig ist.

gabe seines Lehrbuchs den Unterschied der verschiedenen Dichtigkeiten der Kieselsäure nicht kannte, nahm zwei isomerische Modificationen derselben an; eine im Wasser und in verdünnten Säuren lösliche (^bKieselsäure) und eine darin unlösliche (^aKieselsäure). Erstere kann in letztere übergehen. Je verdünnter die Säuren sind, um so langsamer geschieht die Verwandlung der einen Modification in die andere. Wenn man die Lösung des kieselsauren Kalis durch eine Säure zersetzt, so scheidet sich der größte Theil der Kieselsäure gallertartig aus; verdünnt man die Lösung vorher aber mit vielem Wasser, so bleibt sie nach der Uebersättigung vermittelt einer starken Säure vollkommen klar; nach sehr langer Zeit, wenn die Verdünnung nicht zu weit getrieben worden, verwandelt, wie dieß schon oben bemerkt wurde, sie sich in eine zitternde Gallerte, und das um so langsamer, oft erst nach Wochen und Monaten, je mehr Wasser zum kieselsauren Kali hinzugefügt worden war.

Schon bloßes Wasser kann bisweilen die Ausscheidung der löslichen Kieselsäure im gallertartigen Zustand bedingen. Berzelius hat gezeigt, und Frémy hat es später bestätigt, daß Schwefelkiesel sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser vollständig auflöst; nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Menge des angewandten Wassers scheidet sich aber die aufgelöste Kieselsäure gallertartig aus.

Die Kieselsäure, besonders wenn sie sich im gallertartigen Zustand abgeschieden hat, ist im Wasser vor dem Glühen in einem geringen Maasse löslich.

Wenn die Kieselsäure sich ausgeschieden hat, ob im schleimig-gallertartigen oder im pulverförmigen Zustand, so ist sie, wie wir gesehen haben, von derselben Beschaffenheit. Die Kieselsäure in ihrer Lösung im Wasser kann aber nicht als eine besondere Modification angesehen werden; wir wissen nicht, ob sie in ihrer Lösung als amorphe oder als krystallisirte Kieselsäure enthalten ist. Es hängt von der mehr oder weniger innigen Verbindung der Kieselsäure mit den Basen in den verschiedenen Silicaten ab,

ob sie aus diesen durch Säuren im pulverförmigen oder gallertartigen Zustand abgeschieden wird. Aus künstlich durch Schmelzen dargestellten Silicaten wird die Kieselsäure bald pulverförmig bald mehr gallertartig ausgeschieden, wenn diese bei stärkerer, oder bei schwächerer Hitze dargestellt worden sind.

Die amorphe Kieselsäure wird ferner durch Zersetzung des Fluorkieselgases vermittelt Wassers erhalten. Diese Kieselsäure, nachdem sie sich gallertartig ausgeschieden, ist löslicher im Wasser als irgend eine, welche auf andere Weise dargestellt worden ist. Sie ist nach dem Trocknen von solcher feinen Zertheilung, und bildet ein so feines Pulver, dafs, nachdem es gut getrocknet worden, es in einem Glase beim Schütteln desselben wie eine Flüssigkeit Wellen schlagen kann. Wegen der auferordentlich voluminösen Beschaffenheit desselben ist es schon schwer das absolute Gewicht von einer gewissen Menge mit Sicherheit zu bestimmen; noch bei weitem schwieriger ist aber die Bestimmung des specifischen Gewichts. Graf Schaffgotsch hat dasselbe aber zu 2,2 bestimmt. Sie polarisirt das Licht nicht, ist daher amorph, wie andere Kieselsäure, welche sich gallertartig ausgeschieden hat. Wegen ihrer grofsen Zertheilung besitzt sie die chemischen Eigenschaften der amorphen Kieselsäure im höchsten Grade. — Wird diese Kieselsäure lange und anhaltend einem Weifsglühen ausgesetzt, so erhält sie, wie auch schon Gr. Schaffgotsch gefunden hat, die Dichtigkeit 2,301. Nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen, hatte sie das specifische Gewicht 2,291.

Auch die Kieselpanzer der Infusorien bestehen aus amorpher Kieselsäure. Sie polarisiren das Licht nicht, und haben nach Graf Schaffgotsch die Dichtigkeit 2,2. Infusorienpanzer aus der Lüneburger Haide, lange mit Chlorwasserstoffsäure und mit Wasser behandelt, hatten nach anhaltendem Rothglühen das specifische Gewicht 2,224; dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, zeigten sie die Dichtigkeit 2,303. — Wenn daher auf nassem Wege durch

die Natur die krystallisirte Kieselsäure von dem specifischen Gewichte 2,6 durch einen unorganischen Proceß gebildet wird, und gebildet worden ist, so verwandelt sich noch fortwährend dieselbe in amorphe Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 durch organische Processe.

Die beiden Modificationen der Kieselsäure von den Dichtigkeiten 2,6 und 2,2 unterscheiden sich wesentlich von einander in ihren chemischen Eigenschaften, wie dieß schon seit längerer Zeit bemerkt worden ist, während sie in manchen physikalischen Eigenschaften übereinstimmen. So besitzt das Glas, das durch Schmelzung des Bergkrystalls dargestellt worden ist, wie auch mancher in der Natur vorkommende Opal eine ähnliche Härte wie der krystallisirte Bergkrystall.

Der fein pulverisirte Bergkrystall und der Feuerstein sind nicht ganz unauflöslich durchs Kochen in einer verdünnten Lösung von Kalihydrat, aber die Menge des Gelösten ist sehr gering gegen die, welche von derselben Menge von Kalilösung an Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 aufgenommen wird. Während 1 Theil Kieselsäure, aus dem Fluorkieselgase durch Wasser erhalten, sich leicht und vollständig durchs Kochen in einer Kalilösung löste, die 2 Theile festes Kalihydrat enthielt, wird von einer gleichen Lösung aus einem Theile fein pulverisirten Quarz nur 0,009 Theile und aus einem Theile pulverisirten Feuerstein nur 0,038 Theile Kieselsäure durchs Kochen gelöst.

Daher eignet sich nur die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 zur Darstellung eines kieselsauren Alkalis auf nassem Wege, und besonders ist es die Kieselsäure der Infusorienpanzer der Lüneburger Haide, welche man in großer Menge und in reinem Zustand erhält, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit behandelt, und darauf mit Wasser auswäscht, durch welche man durch Kochen mit Lösungen von Kali- und Natronhydrat mit großer Leichtigkeit ein kieselsaures Alkali erhält, wie dieß

erst durchs Schmelzen des Quarzes mit festem Alkalihydrat darzustellen ist.

Die Lösungen der feuerbeständigen kohlensauren Alkalien verhalten sich gegen die beiden Modificationen der Kieselsäure auf eine ähnliche Weise. Die feingepulverte krystallisirte Kieselsäure des Quarzes und des Feuersteins ist durchs Kochen nicht ganz unauflöslich darin, aber von einer concentrirten Lösung des kohlensauren Natrons wird von der Kieselsäure aus dem Fluorkiesel 15 mal mehr durchs Kochen aufgelöst als von sehr fein gepulvertem Quarze und Feuerstein, welche beide eine gleich geringe Löslichkeit gegen die Lösung des kohlensauren Alkali zeigen.

Während eine concentrirte rauchende Fluorwasserstoffsäure sich äußerst stark erwärmt und aufbraust, wenn Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 in sie getragen wird, wird die feinpulverisirte Kieselsäure von dem specifischen Gewichte 2,6 langsam und ruhig von derselben aufgelöst. Eine geringe Erwärmung ist mehr zu bemerken, wenn Feuerstein, als wenn Quarz aufgelöst wird. Aber auch der Quarz löst sich, wenn auch nur langsam, vollständig in rauchender Fluorwasserstoffsäure auf.

Die Silicate verhalten sich gegen die Fluorwasserstoffsäure ähnlich wie gegen Chlorwasserstoffsäure; im Allgemeinen indessen zersetzt jene Säure die kieselsauren Verbindungen mit mehr Energie als Chlorwasserstoffsäure. Solche Silicate, welche durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzt werden, und aus welchen die Kieselsäure gallertartig durch sie ausgeschieden wird, werden durch die Fluorwasserstoffsäure mit derselben Heftigkeit zersetzt und aufgelöst, wie die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2. Diejenigen, welche mehr der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, werden schwerer und langsam aber doch vollkommener als durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Bei Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat man den großen Vortheil durch die vollständige Lösung des Silicats sich von der vollständigen Zersetzung desselben zu überzeugen. Selbst die feldspathartigen Mineralien lösen sich in rauchender Fluor-

wasserstoffsäure auf, und wenn durch eine schwächere Säure etwas ungelöst bleibt, so besteht dieß aus nicht aufgeschlossenen aber sehr verändertem Mineral. Nur diejenigen Silicate, welche selbst durchs Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali oft nicht ganz vollständig zersetzt werden, werden auch nur schwierig und etwas unvollständig durch Fluorwasserstoffsäure zerlegt, wie z. B. der Zirkon.

Die beiden Modificationen der Kieselsäure verhalten sich wie gegen Fluorwasserstoffsäure auch verschieden gegen Fluorammonium ¹⁾. Mengt man die Säure von der Dichtigkeit 2,2 mit der zwei- oder dreifachen Menge des Salzes, und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, so wird dieselbe vollständig ohne Rückstand verflüchtigt. Mengt man hingegen fein gepulverten Quarz mit Fluorammonium, so wird derselbe weit schwieriger verflüchtigt. Man muß das Mengen mit neuen Quantitäten von Fluorammonium und

- 1) Dieses Salz, welches bei der Zersetzung der Silicate eine große Anwendung finden wird, läßt sich leicht rein aus mancher käuflichen unreinen Fluorwasserstoffsäure darstellen. Dieselbe enthält gewöhnlich viel Fluorkiesel, etwas Eisen, Blei und auch Fluorcalcium. Man übersättigt sie mit Ammoniak, zu welchem man etwas kohlen-saures Ammoniak und Schwefelammonium hinzufügt, läßt das Ganze in einem Glasgefäße sich absetzen und dampft die filtrirte Flüssigkeit in einer Platinschale im Wasserbade bis zur Trockniß ab. Sie wird bald sauer und man muß von Zeit zu Zeit etwas festes kohlen-saures Ammoniak in die Flüssigkeit bringen. Wenn die Lösung fest zu werden beginnt, muß man mit einem Platinspatel umrühren, und in der fest gewordenen Masse sorgfältig durch einen Platin- oder Silberspatel oder Löffel alle Klümpchen zerdrücken, worauf man das Salz sorgfältig austrocknet. Es ist immer, wenn man auch viel Ammoniak beim Abdampfen hinzugefügt hat, ein saures Salz, und besteht aus Fluorammonium und Fluorwasserstoff. Man darf es nur in Platin- oder Silbergefäßen oder in Schachteln von Guttapercha, aber nicht in Schachteln von gewöhnlicher Pappe, in denen es feucht wird, und auch nicht selbst kurze Zeit in Glas- oder Porcellangefäßen aufbewahren. Mit der erwähnten Vorsicht bereitet zieht es bei gewöhnlicher Temperatur keine Feuchtigkeit aus der Luft an (wie dieß in einigen Lehrbüchern angegeben wird). Enthält es aber Klümpchen, die beim Trocknen nicht zerdrückt worden sind, so wird es an der Luft leicht feucht.

das Erhitzen drei- bis viermal wiederholen, um denselben vollständig zu verflüchtigen ¹⁾

Wenn die Kieselsäure des Bergkrystalls und des Quarzes geschmolzen worden ist, so hat dieselbe, wie dies schon oben angeführt worden ist, ihre große Dichtigkeit verloren, und das spec. Gewicht 2,2 angenommen. Aber zugleich hat sie auch die chemischen Eigenschaften, durch welche sich die Säure von der Dichtigkeit 2,6 auszeichnet, verloren. Ich fand, daß die geschmolzene Kieselsäure des Bergkrystalls im fein gepulverten Zustande in Lösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Natron durchs Kochen ebenso löslich ist, wie die Kieselsäure aus dem Fluorkiesel, und in concentrirter Fluorwasserstoffsäure löst sie sich wie diese unter starker Erwärmung schnell und vollkommen auf. Die Kieselsäure des Bergkrystalls hat ferner durchs Schmelzen,

1) Durch Fluorammonium lassen sich die Silicate weit vollständiger als durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Selbst solche Silicate, die sich nur schwierig und unvollständig sowohl durch Fluorwasserstoffsäure als auch durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegen lassen, werden durch die Behandlung mit Fluorammonium vollständig zersetzt. Man mengt das feingepulverte Silicat mit der sechsfachen Menge des Salzes in einer Platinschale, setzt etwas Wasser hinzu, um das Ganze zu einem Brei anzurühren, erwärmt das Ganze gelinde, erhöht allmählig die Temperatur bis zum Rothglühen und erhitzt so lange bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Gewöhnlich ist das Silicat bei der ersten Behandlung vollständig zersetzt. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt und die überschüssige Schwefelsäure abgedampft. Lösen sich die schwefelsauren Salze mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig in Wasser auf, und bleibt ein geringer Rückstand, so kann dieser durch eine erneute Behandlung mit Fluorammonium vollständig zersetzt werden. Ist viel Kalkerde im Silicat, so ist die Menge des zur Lösung nothwendigen Wassers bedeutend.

Zur Verflüchtigung des Fluorammoniums und des Fluorkiesels braucht man nur eine schwache Rothglühhitze anzuwenden. Es ist nicht rathsam stärker zu erhitzen, denn wenn im Silicate Thonerde enthalten ist, so bildet sich durch starkes Glühen ein Fluoraluminium, das durch concentrirte Schwefelsäure schwierig zu zersetzen ist.

Hr. Potyka hat zuerst mehrere Silicate durch Fluorammonium in meinem Laboratorium zerlegt und die befriedigendsten Resultate erhalten.

die Eigenschaft das Licht zu polarisiren, vollständig verloren.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 kommt in der Natur als Opal vor. Es findet ein wichtiger Unterschied zwischen der in der Natur vorkommenden Kieselsäure vom amorphen und vom dichten Zustande, in welchem sie beim ersten Anblick auch amorph erscheint, statt, der nicht auf dem Wassergehalte beruht, welcher in der amorphen Modification gewöhnlich angetroffen wird.

Gr. Schaffgotsch hat gefunden, dafs die Opale nach starkem Glühen eine Dichtigkeit zeigen, die sich der von 2,2 nähert. Er hat namentlich den Hyalith von Walsch in Böhmen untersucht, der von ausgezeichneter Reinheit ist. Er enthält nach ihm 3,0 Proc. Wasser gegen 95,5 Proc. Kieselsäure, 0,8 Proc. Eisenoxyd und 0,2 Proc. Kalkerde. Sein spec. Gewicht fand er 2,16 und 2,15. Diefs ist aber fast dasselbe spec. Gewicht wie das der amorphen Kieselsäure, die bei 150° getrocknet worden ist, und welche, wie oben erwähnt, die Dichtigkeit 2,145 zeigt, und 4,85 Proc. Wasser enthält.

Wird dieser Hyalith der stärksten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so vermehrt er sein Volumen außerordentlich, und bildet eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen. Das Pulver zeigte ein spec. Gewicht von 2,148. Diese Dichtigkeit ist indessen nicht die richtige; sie ist wegen der Porosität des Pulvers zu gering. Wurde dasselbe aufs feinste auf der Agatplatte präparirt und geschlämmt, so hatte das Pulver das spec. Gewicht 2,20.

Der Ursprung der Opale kann ein verschiedener seyn. Viele Opale kommen im Basalt, und in andern vulkanischen Formationen vor, in welchem sie wohl weniger durch Schmelzung als durch Zersetzung desselben entstanden sind. Der Basalt zeigt beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten wie der Opal. Er enthält verschiedene Mengen von Wasser, die durch eine Temperatur von 100° und darüber nicht aus ihm verjagt werden können. Aber dieses Wasser im Basalt gehört größtentheils unstreitig den zeolithartigen Ver-

bindungen an, die sich durch den lange dauernden Einfluß des meteorischen Wassers in der Masse des Basaltes gebildet haben, und welche in den Höhlungen der geschmolzenen Basaltmasse zu großen Krystallen sich haben ausbilden können.

Die Menge des Wassers, welche in den verschiedenen Opalen enthalten ist, ist sehr verschieden. Jedenfalls ist in ihnen die Kieselsäure mit dem Wasser nicht nach bestimmten einfachen Verhältnissen verbunden; wie wir solche Verbindungen der Kieselsäure mit Wasser auch künstlich nicht mit Sicherheit darzustellen im Stande sind, obgleich dieß oft behauptet worden ist. Die Kieselsäure ist auf nassem Wege vielleicht fast die schwächste aller unorganischen Säuren; sie verbindet sich daher in allen Verhältnissen mit einer so schwachen Base wie das Wasser, das bisweilen als eine fast ebenso starke Säure, wie es die Kieselsäure ist, auftreten kann ¹⁾.

Sehr viele opalartige Massen sind nicht in plutonischen Formationen entstanden und haben einen anderen Ursprung. Man findet den Opal oft als Ausführungsmasse von Versteinerungen wie die dichte Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,6. E. E. Schmied und Schleiden theilen die Beschreibung und die Untersuchung mehrerer Kieselhölzer mit ²⁾, welche theils in Hornsteinmasse von der Dichtigkeit 2,6 übergegangen sind, theils aus opalartigem Kieselgestein bestehen. Aus der Beschreibung von Schleiden scheint hervorzugehen, daß letztere mehr in einem zusammenge-

1) Die höchst schwach saure Eigenschaft der Kieselsäure, wenn sie auf nassem Wege wirkt, ist auch die Ursach, daß sie sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit Basen zu Silicaten verbindet, wenn diese auf nassem Wege erzeugt werden, weshalb es oft mit den größten Schwierigkeiten verknüpft ist, eine rationelle Formel für gewisse Silicate aufzustellen, wobei bisweilen nur mit einer gewissen Willkühr verfahren werden muß. Es ist dieß besonders bei Silicaten der Fall, welche als spätere Zersetzungsproducte durch den Einfluß von Wasser und anderer Agentien aus ursprünglich krystallisirten Silicaten entstanden sind.

2) Ueber die Natur der Kieselhölzer. Jena, 1855.

drückten und gebogenen Zustand sich befinden, was bei ersteren nicht bemerkt wird.

Diese Opale mögen vielleicht aus einer erhärteten Gallerte von Kieselsäure entstanden seyn. Die aufgelöste Kieselsäure hatte sich durch Säuren oder durch andere Einflüsse gallertartig von der Dichtigkeit 2,2 ausgeschieden ¹⁾. Die Kieselsäure hingegen von größerer Dichtigkeit, welche den Feuerstein, den Chalcedon und den krystallisirten Quarz bildet, mag aus einer vollständigen Lösung der Kieselsäure entstanden seyn. Wenn dieselbe sich langsam concentrirte, so konnte daraus krystallisirter Quarz entstehen.

Daher kann auch die krystallinische Kieselsäure gemengt mit der amorphen vorkommen. So kommt zu Kofemütz in Gängen von Serpentin neben dem Chrysopras, der aus krystallinischer Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 besteht, auch Opal vor. Kleine Mengen von der opalartigen Kieselsäure scheinen häufig mit der dichten krystallinischen vorzukommen, und mögen zum Theil die Ursache der kleinen Verschiedenheiten seyn, die wir in dem chemischen und physicalischen Verhalten der dichten krystallinischen und der krystallisirten Kieselsäure finden, welcher Ansicht auch schon Fuchs war. In dem Feuerstein hat Ehrenberg Infusorienpanzer gefunden, die wie schon oben angeführt worden, aus einer Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 bestehen.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 nimmt Wasser auf, sowohl wenn sie damit übergossen wird, als auch wenn dasselbe ihr als Feuchtigkeit aus der Luft dargeboten wird. Es ist bekannt, daß es schwierig ist, bei quantitativen Analysen die Kieselsäure nach schwachem Rothglühen mit großer Sicherheit zu wägen, weil sie schnell Wasser aus der Luft anzieht. Dieses aufgenommene Wasser wird dann

1) Klaproth giebt bei der Untersuchung des sächsischen Hydrophans von Selitz bei Hubertsburg an (Beiträge Bd. 2, S. 155), daß derselbe in der Grube noch weich ist, und in diesem Zustand Eindrücke von andern Körpern annimmt. Auch Glocker führt Fälle ähnlicher Art an, (Bischoff's Lehrbuch Bd. 2, S. 1229).

zum Theil von der Kieselsäure bei Temperaturen festgehalten, die höher sind als der Kochpunkt des Wassers. Ich habe schon oben bemerkt, daß die Kieselsäure, wie man sie bei der Zersetzung der Silicate durch Säuren erhält, noch bei 150° an 4,85 Proc. Wasser zurückhalten kann, welche durch ein gelindes Glühen daraus verjagt werden können.

Wurde Kieselsäure, aus dem Apophyllit durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, nach dem schwachen Glühen der Luft ausgesetzt, darauf zwei Tage hintereinander mit Wasser gekocht, dann getrocknet und bis zu 150° C. erhitzt, so hatte sie bei dieser Temperatur noch 1,6 Proc. Wasser zurückgehalten, das sie erst durchs Glühen verlor.

Kieselsäure aus dem Stilbite durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, nach dem Glühen einer feuchten Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur 4 Wochen hindurch ausgesetzt, hatte, ohne mit Wasser übergossen und getrocknet worden zu seyn, nur 1,05 Proc. Wasser, das bei 150° C. festgehalten wurde, aufgenommen.

Geglühte Kieselsäure, (aus dem Apophyllit) einer feuchten Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt, nur kurze Zeit mit Wasser gekocht, und dann unter Wasser gewogen, zeigte das spec. Gew. 2,155, hatte aber nur 0,31 Proc. Wasser bei 150° C. zurückbehalten.

Wir sehen also, daß die amorphe Kieselsäure nach dem Glühen Wasser aufnehmen, und dasselbe bei ziemlich hoher Temperatur als Hydrat behalten kann ¹⁾. Die Erklärung

- 1) Wenn man das spec. Gewicht von pulverförmigen Körpern auf die Weise bestimmt, daß man das Pulver unter Wasser kocht, sodann nach dem Erkalten, unter Wasser wägt, darauf das Wasser abdampft, und das absolute Gewicht des rückständigen Pulvers nach dem Glühen bestimmt, so kann man Fehler begehen, wenn das Pulver durch die Behandlung mit Wasser sich in ein Hydrat verwandelt. Man vergleicht dann das Volum des Hydrats vom Pulver mit dem Volum des verdrängten Wassers, während man das absolute Gewicht nicht des Hydrats, sondern des wasserfreien Pulvers bestimmt hat. Das spec. Gewicht vieler Substanzen wird auf diese Weise oft unrichtig bestimmt; namentlich auch das der amorphen Kieselsäure. Dasselbe fällt um so

der Bildung der Opale, oder der Hydrate der Kieselsäure in der Natur aus der amorphen Kieselsäure bietet daher keine Schwierigkeiten dar.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 nimmt weder im krystallisirten noch im dichten krystallinischen Zustand auf eine ähnliche Weise Wasser an, wie dies bei Arten der Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,2 der Fall ist.

Die in der Natur sich findende amorphe Kieselsäure polarisirt gewöhnlich das Licht nicht. Mancher Hyalith indessen polarisirt das Licht, was indessen nicht besonders auffallend erscheinen muß, da auch mehrere Arten eines schnell abgekühlten Glases die Eigenschaft zeigen, das Licht zu polarisiren.

Ich muß hier noch einer Kieselsäure Erwähnung thun, welche als ein Hüttenproduct sich bisweilen in den Spalten sowohl des Gestells von ausgeblasenen Hohöfen, als auch in denen der Eisensauen sich findet. Schnabel hat eine solche Kieselsäure untersucht ¹⁾ und in ihr außer Kieselsäure nur 1,24 Proc. Thonerde und 0,16 Proc. Kalkerde mit Spuren von Magnesia und von Eisenoxydul gefunden. Er giebt aber die Dichtigkeit dieser Kieselsäure zu 2,59 an, so daß man nach dieser Angabe das Hohofenproduct für krystallisirte Kieselsäure halten müßte.

Ich habe Gelegenheit gehabt, nur kleine Mengen dieser Kieselsäure zu untersuchen. Aus allen erhielt ich durchs Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, doch nicht in sehr bedeutender Menge. Dieses Ammoniak war als solches nicht in der Kieselsäure enthalten, oder vielleicht aus der

richtiger aus, je stärker die Kieselsäure vor dem Wägen unter Wasser geglüht worden ist, denn dann wird sie um so weniger schnell Wasser anziehen. — Die abweichenden Bestimmungen des specifischen Gewichts mancher Substanzen, wenn dasselbe auch mit Sorgfalt bestimmt worden ist, haben wohl in diesem Umstande ihren Grund. Diese Abweichungen sind in vielen Fällen wohl unbedeutend, da von geglühten Pulvern das Wasser nur höchst langsam aufgenommen wird. Ein Abwägen des Pulvers unter Alkohol oder besser unter Steinöl muß in den Fällen, wo sich Hydrate bilden können, richtigere Resultate geben.

1) Pogg. Ann. Bd. 85, S. 462.

Luft absorbirt worden, wie bekanntlich der Eisenrost aus der Luft ammoniakhaltig wird. Denn durch bloßes Glühen konnte aus der Kieselsäure kein Ammoniak entwickelt werden. Diese Kieselsäure enthält daher eine geringe Menge von Stickstoffsilicium, und ist auch wohl durch Verbrennung von Kiesel entstanden, der etwas Stickstoffkiesel enthielt. Daß die haarförmige Kieselsäure durch Verbrennung von Kiesel entstehen kann, ist namentlich von Schafhäutl beobachtet worden ¹⁾.

Wenn aber die Kieselsäure der Hohöfen durch Verbrennung von Kiesel entstanden ist, so ist es nach den bisherigen Erfahrungen nicht wahrscheinlich, daß sie krystallinische Kieselsäure sey. Sie polarisirt auch nicht das Licht, und ihr spec. Gewicht wurde 1,842 gefunden. Es diene zu dem Versuche freilich nur eine höchst geringe Menge von 0,35 Grm., so daß die Bestimmung der Dichtigkeit nicht auf Genauigkeit Anspruch machen kann. Es geht aber daraus hervor, daß diese Kieselsäure der amorphen und nicht der krystallinischen Modification angehört.

Die kleine Menge der Kieselsäure mit Natronkalk geglüht, gab nur eine sehr geringe Menge von Ammoniak. Sie entsprach nur 0,28 Proc. der angewandten Kieselsäure.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß wir bei der Kieselsäure zwei Zustände annehmen müssen, nämlich 1) den *amorphen* von der Dichtigkeit 2,2 bis 2,3 und 2) den *krystallisirten* von der Dichtigkeit 2,6. Letzterer entsteht, wie oben angeführt worden ist, nur auf nassem Wege oder wenigstens mit Hülfe von Wasser; die amorphe Kieselsäure entsteht theils ebenfalls auf nassem Wege, theils aber auch durch Schmelzung. Nur die krystallisirte Kieselsäure kommt im Granite vor.

Diese Thatsachen führen uns unwillkürlich auf die Hypothesen über die Entstehung des Granits, dieser so merkwürdigen Gebirgsart, die bei der Bildung des Erdkörpers

1) Journ. für prakt. Chemie Bd. 76, S. 266.

eine der wichtigsten Rollen gespielt hat, und in welcher die krystallisirte Kieselsäure als Quarz einen bedeutenden Gemengtheil ausmacht.

Nach Werner ist bekanntlich der Granit neptunischen Ursprungs. Er hat sich nie deutlich darüber ausgesprochen, ob die Bestandtheile desselben vollständig in Wasser aufgelöst gewesen, und durch ein allmähliges Krystallisiren aus der wässerigen Lösung sich ausgeschieden haben.

Nach Werner's Tode indessen haben die Geologen seine Theorie über die Bildung des Granits verlassen und demselben einen plutonischen Ursprung zugeschrieben. Diese Ansicht wurde bald eine allgemeine, und erfuhr lange Zeit hindurch fast keinen Widerspruch, was um so auffallender erscheinen muß, da sie in vieler Hinsicht von chemischer Seite nicht gut gerechtfertigt werden kann. Es waren daher auch, während die meisten Geologen der plutonischen Bildung des Granits noch unbedingt huldigen, Chemiker, welche zuerst dagegen auftraten. Die wichtigsten Widersprüche erfuhr diese Ansicht von Fuchs ¹⁾, besonders aber von G. Bischoff ²⁾. In neuester Zeit haben auch Delesse und andere sich für die Bildung des Granits auf nassem Wege erklärt ³⁾.

Fuchs stützt seine Einwendungen besonders auf das gemeinschaftliche Vorkommen von leicht- und schwer-flüssigen Mineralien im Granit, welche häufig in- und durcheinander gewachsen sind, so daß ihre gleichzeitige Entstehung nicht zu verkennen ist. Es sind ferner im Granit, und in den ihm ähnlichen Gebirgsarten nie glasartige Massen gefunden worden, die man als ein Product des Feuers ansehen könnte.

Bischoff erörtert sehr ausführlich im zweiten Bande seines Lehrbuchs die Gründe, durch welche er sich bewegen

1) Ueber die Theorie der Erde (1838); in den gesammten Schriften S. 199.

2) Dessen Lehrbuch der chemischen und physicalischen Geologie.

3) *Bulletin de la société géologique de France*. 2. Reihe, Bd. 15, S. 768.

findet, dem Granite einen neptunischen Ursprung zuzuschreiben. Er gesteht, dafs besonders die Thatsache, dafs der leichter schmelzbare Feldspath in dem weit schwerer schmelzbaren Quarze sich oft abgeformt findet, es gewesen sey, die ihn zuerst von der plutonischen Entstehung des Granits zurückgebracht habe. Bischoff zeigt besonders bei den einzelnen Gemengtheilen im Granit, wie dieselben sich fast nur auf nassem Wege haben bilden können. Seine Gründe sind im Allgemeinen so überzeugend, dafs man, vom chemischen Standpunkte aus, die meisten derselben vollkommen anerkennen mufs.

Die krystallisirten Silicate, wie sie der Granit enthält, können sowohl auf feurigem, als auch auf nassem Wege hervorgebracht werden.

Man hatte lange vergeblich versucht, den Feldspath sowohl auf nassem Wege, als auch durch Schmelzen des reinen Feldspathes oder durchs Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile krystallinisch darzustellen. Es ist indessen in neuerer Zeit Daubrée geglückt, durch Einwirkung von Wasser sowohl auf Obsidian, als auch auf Thon, wenn in diesem Falle noch Alkali hinzutreten kann, bei Druck und hoher Temperatur krystallisirten Feldspath zu erzeugen, welcher dem fein körnigen Trachyt ähnelt ¹⁾.

Was aber in kürzerer Zeit künstlich bewirkt wird, geschieht in der Natur durch die Länge der Zeit. Die Pseudomorphosen von Feldspath nach Leucit und Laumonit, welche von Sacchi, Haidinger, Bischoff und Ramelsberg beobachtet und untersucht worden, und die ohne Zweifel durch die Einwirkung des Wassers und anderer Einflüsse entstanden sind, liefern von einer andern Seite Beweise für die Erzeugung des Feldspathes auf nassem Wege ²⁾.

Indessen auch auf feurigem Wege hat man den Feldspath, und zwar in deutlichen ausgebildeten Krystallen er-

1) *Comptes rendus* 2. Semester Bd. 57, S. 792.

2) Bischoff's Lehrbuch Bd. 2, S. 2293 und 2170, und Pogg. Ann. Bd. 98, S. 142.

halten, aber nur zufällig. Bei dem Ausblasen eines Kupferrohrofens zu Sangershausen erhielt man Krystalle, die in der Form mit denen des Feldspathes übereinstimmten, und sich nach den Analysen von Heyne in der Zusammensetzung nur durch einen etwas größeren Kalkgehalt, und einen etwas geringeren Alkaligehalt von dem im Granite vorkommenden Feldspath unterschieden ¹⁾. Durchs Schmelzen von reinem Feldspath oder durchs Zusammenschmelzen der Bestandtheile desselben kann man den Feldspath nicht in Krystallen erhalten. Man erhält auch bei sehr langsamer Erkältung stets glasige Massen ohne irgend eine Spur von krystallinischer Structur. Gewiss nur durch eine Vereinigung seltener Umstände ist der Feldspath durch Schmelzen im krystallisirten Zustand erhalten worden.

Was den Glimmer betrifft, so hat derselbe bekanntlich eine mannichfaltige Zusammensetzung. Von den meisten Glimmerarten, namentlich von solchen, welche im Granit vorkommen, hat Bischoff nachgewiesen, daß sie auf nassem Wege entstanden seyn müssen ²⁾. Mehrere Mineralogen haben unzweideutige Bestätigung dieser Ansicht geliefert. Es sprechen besonders die Pseudomorphosen des Glimmers nach Skapolith, Feldspath und Andalusit dafür, auf welche Bischoff, mein Bruder und andere aufmerksam gemacht haben ³⁾. Daß aber Glimmer auch auf feurigem Wege entstehen kann, beweist das Vorkommen des Glimmers in den Laven des Vesuvs. Es findet indessen ein, wie es mir scheint, wesentlicher Unterschied zwischen den Glimmerarten statt, die wahrscheinlich auf nassem Wege entstanden sind, und denen, die als Producte der Schmelzung angesehen werden können.

In den meisten Glimmerarten, besonders aber in denen des Granits, ist etwas Wasser und Fluor enthalten. Diefs ist sowohl der Fall bei den Glimmerarten, welche nur aus Kalisilicat verbunden mit einem Silicate von Thonerde oder

1) Pogg. Ann. Bd. 33, S. 336.

2) Dessen Lehrbuch Bd. 2, S. 1378 und folg.

3) Bischoff's Lehrbuch Bd. 2, S. 1400

von Eisenoxyd bestehen, als auch bei denen, welche außerdem noch Magnesia-Silicat enthalten. Gewöhnlich ist aber der Gehalt von Wasser und von Fluor unbedeutend und nicht wesentlich, und nur einige Glimmerarten, namentlich die sogenannten Lepidolithe enthalten wesentlich Fluor, aber ohne Wasser.

Die Glimmerarten mit unbedeutenden Mengen von Fluor und Wasser, mit deren Untersuchung ich mich längere Zeit beschäftigt habe, haben diese unwesentlichen Bestandtheile offenbar aus den wässerigen Flüssigkeiten aufgenommen, in denen sie sich gebildet haben. Diese enthielten Kieselfluormetalle, und als solche ist das Fluor auch meistens in den Glimmerarten. Enthalten sie zugleich geringe Mengen von Wasser, so entweicht bei der Destillation aus ihnen dasselbe gemeinschaftlich mit Fluorkieselgas und in der Vorlage bildet sich etwas Kieselfluorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kieselsäure. Bisweilen aber ist das Fluor als Fluormetall in ihnen, und enthalten sie zugleich etwas Wasser, so entweicht dies bei der Destillation allein, und der Fluorgehalt kann dann erst bei der Zerlegung des Minerals gefunden werden. Von dieser Beschaffenheit ist z. B. der weiße Glimmer von Ochotzk in Sibirien ¹⁾. Enthalten aber die Glimmerarten nur etwas Fluormetall und kein Wasser, so verändern sie sich bei erhöhter Temperatur nicht, und behalten ihren metallischen Glanz, während die etwas Wasser enthaltenden Glimmerarten, wenn aus ihnen zugleich Kieselfluorgas bei erhöhter Temperatur entweicht, den Glanz verlieren und matt werden. Je mehr sie bloß Wasser und je weniger Fluorkiesel sie durchs Glühen verlieren, desto weniger werden sie matt ²⁾.

Die Gegenwart dieser für die Zusammensetzung der Glimmerarten ganz unwesentlichen Bestandtheile, wird wichtig, weil sie uns Beweise für die Entstehung des Glimmers auf nassem Wege liefert.

Der Glimmer, der auf vulkanischem Wege entstanden

1) Pogg. Ann. Bd. 1, S. 77.

2) Schweigger's Journ. Bd. 29, S. 290.

ist, unterscheidet sich wesentlich von dem, welcher im Granite vorkommt. Er enthält weder Wasser noch Fluor und verliert daher beim Glühen weder seinen Glanz, noch wird er matt. Ich habe zwei Glimmerarten, einen gelblich-grünen und einen schwärzlichgrünen, aus den Auswürflingen des Vesuvs durch die Hrn. Bromeis und Chodnew untersuchen lassen ¹⁾; allein obgleich nach der Gegenwart des Fluors mit Achtsamkeit geforscht wurde, konnte keine Spur davon aufgefunden werden. Diese Glimmerarten gehörten zur Gruppe der sogenannten Magnesiaglimmer.

Es ist ferner ein Glimmer von Mitscherlich untersucht worden, der sich in den Hüttenschlacken des Kupferwerks Garpenberg in Schweden gebildet hatte. Auch in diesem hat die Analyse kein Fluor und kein Wasser ergeben ²⁾.

So sehr diese Betrachtungen für eine Bildung des Granits auf nassem Wege sprechen, so ist es doch vorzüglich das Vorkommen des Quarzes in dieser Gebirgsart, welches für die Entstehung desselben am wichtigsten zu seyn scheint.

Es ist im Vorhergehenden gezeigt worden, dafs die krystallisirte Kieselsäure, wie sie im Quarze enthalten ist, nur mit Hülfe des Wassers dargestellt werden kann, und dafs die geschmolzene Kieselerde amorph ist, und nicht im Granite vorkommt.

Der Quarz im Granite scheint nach allen Wahrnehmungen meistentheils später als der Feldspath krystallisirt zu seyn, und gleichsam nur die Räume ausgefüllt zu haben, welche die anderen Gemengtheile des Granits übrig gelassen. Man hat diefs schon oft bemerkt, und schon mehrmals darauf hingewiesen, dafs diese Thatsache nicht für die plutonische Bildung des Granits spricht, da von allen Gemengtheilen desselben der Quarz der am schwer-schmelzbarste ist, und sich daher aus der geschmolzenen Masse zuerst durch Krystallisation ausgeschieden haben müsse, was

1) Pogg. Ann. B. 55, S. 112 und Bd. 61, S. 381.

2) Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1822 und 1823 S. 36.

aber offenbar meistens mit dem Feldspath und nicht mit dem Quarze der Fall gewesen ist. Nur bisweilen findet sich krystallisirter Quarz im Feldspath eingewachsen, wie z. B. im Granite des Prudelberges bei Warmbrunn in Schlesien, so wie im Granite des Brockens, wo dieß mein Bruder beobachtet hat ¹⁾).

Um die plutonische Bildung des Granits gegen die Einwendungen, die man aus dem Vorkommen des Quarzes im Granite hergeleitet hatte, zu vertheidigen, nahm man deshalb an, daß nach dem Schmelzen der Quarz weit unter seinem gewöhnlichen Erstarrungspunkte unter Umständen flüssig bleiben oder einen gewissen Grad der Weichheit und Biegsamkeit behalten könne und Fournet gründete darauf seine Theorie der Uberschmelzung (*surfusion*).

Von dieser hat indessen schon Durocher bemerkt, daß durch sie die Thatsachen nicht gut erklärt werden können, indem der Unterschied in der Schmelzbarkeit zwischen Feldspath und Quarz wohl 1000° beträgt, und ein solcher Unterschied im Schmelzpunkt und Erstarrungspunkte nicht füglich stattfinden kann ²⁾).

Durch die Annahme einer Bildung des Quarzes auf nassem Wege fallen alle Widersprüche fort, welche bei der Ansicht von der plutonischen Entstehung des Granits schwer und nur gezwungen zu heben sind. Die Bergkrystalle schliessen bisweilen außer Wasser oder anderen flüchtigen Flüssigkeiten Eisenoxydhydrat, kohlensaures Eisenoxydul und mehrere Substanzen ein, welche, wie schon Sénarmont richtig bemerkt, gleichsam als Zeugen seines Ursprungs auf nassem Wege gelten können. Wenn diese Bergkrystalle auf Gängen vorkommen und nicht im Granite selbst, so ist dagegen in diesem der Quarz als sogenannter Rauchtöpsel enthalten, der seine dunkle Farbe kleinen Mengen flüchtiger, oder leicht oxydirbarer, wahrscheinlich kohlenhaltiger Substanzen verdankt, und sie beim Glühen verliert.

1) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft Bd. I, S. 359.

2) *Comptes rendus* Bd. XX, S. 1275.

Sollte der Granit im geschmolzenen Zustand gewesen seyn, so ist es schwer zu erklären, wie neben einem sehr basischen Silicate, dem Glimmer, sich habe reine Kieselsäure als Quarz ausscheiden können. Auf nassem Wege indessen können beide sehr gut neben und nacheinander entstanden seyn, da auf nassem Wege die Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht als Säure wirkt, und den schwächsten Säuren, namentlich der Kohlensäure und dem Wasser an Stärke der Verwandtschaft nachsteht.

Man hat in solchen Fällen durch eine äußerst langsame Erkaltung die Ausscheidung der verschiedenen Gemengtheile des Granits erklärt. Dann wäre aus Gründen, die früher angeführt worden, der Quarz, ungeachtet er von den Gemengtheilen am schwersten schmelzbar ist, am längsten flüssig geblieben, hätte also zuletzt gleichsam die Mutterlauge gebildet, welche gewöhnlich gröfsere oder geringere Theile der Bestandtheile zurückbehält, welche früher durch Krystallisation sich ausgeschieden haben. Der Quarz im Granite aber ist von einer merkwürdigen Reinheit, und enthält keine der geringen Beimengungen, welche gewöhnlich in der dichten krystallinischen Kieselsäure enthalten sind.

Ich brauche wohl endlich kaum noch darauf aufmerksam zu machen, dafs das Aeufsere des Granits wenig Aehnlichkeit mit dem einer geschmolzenen Masse hat, welche durch sehr langsame Abkühlung krystallinisch geworden ist, wie z. B. mit dem sogenannten entglasten Glase, obgleich andrerseits ihm eine Aehnlichkeit mit manchen krystallinischen Laven nicht abzusprechen ist. Es ist bisher nicht geglückt, durchs Schmelzen selbst gröfserer Mengen von Granit eine geschmolzene Masse hervorzubringen, in welcher durch langsames Erkalten krystallinische Substanzen sich ausgeschieden hätten. Man hat immer obsidianartige Massen erhalten, und unstreitig mag der in der Natur vorkommende Obsidian durchs Schmelzen vom Granit (oder vielmehr von Trachyt) entstanden seyn.

Wird ein sehr quarzreicher Granit der Schmelzung unterworfen, so bleibt ein Theil des Quarzes unangegriffen

und ist mit dem grünlich schwarzen, obsidianähnlichen Glase gemengt, in welche sich Feldspath und Glimmer durch Schmelzen verwandelt haben, nachdem sie einen Theil des Quarzes aufgenommen. Je länger eine solche Schmelzung dauert, desto mehr wird wohl vom Quarz gelöst, und desto reicher an Kieselsäure wird das schwarze Glas, bis es zuletzt ganz in Obsidian sich verwandelt.

Für die Entstehung des Granits ist es interessant, die Kieselsäure zu untersuchen, welche beim Schmelzen des Granits von dem entstandenen obsidianartigen Glase nicht aufgelöst worden, nachdem die geschmolzene Masse einer langsamen Abkühlung ausgesetzt worden war.

Mein Bruder hatte Granit von Warmbrunn in Schlesien, der sehr reich an Quarz ist, im Platintiegel der Einwirkung der Temperatur des Gutofens der königlichen Porcellanfabrik ausgesetzt. Die geschmolzene Masse bestand aus dem schwarzen Glase, in welchem weisse Stückchen von Kieselsäure eingemengt waren. Nur auf der Oberfläche war die schwarze oder grünlichschwarze Masse des Glases mit einer äusserst dünnen leberbraunen Schicht überzogen, die durch Oxydation während des sehr allmählichen Erkaltens entstanden war.

Die kleinen Stückchen der Kieselsäure wurden mit grosser Sorgfalt von der obsidianartigen Masse getrennt. Sie waren sehr porös, und liessen sich mit der grössten Leichtigkeit zu Pulver zerreiben. Sie hatten das spec. Gewicht 2,337 in Stückchen und 2,352 als feines Pulver, also dieselbe Dichtigkeit, wie sie, wie wir oben gesehen haben, der Bergkrystall annimmt, wenn er im sehr fein gepulverten Zustand derselben Hitze ausgesetzt wird, wie dieser Granit.

Das feine Pulver der Kieselsäure aus dem geschmolzenen Granit löste sich in Fluorwasserstoffsäure mit grosser Leichtigkeit und so starker Erwärmung auf, wie sie nur durch amorphe Kieselsäure bei ihrer Lösung in Fluorwasserstoffsäure hervorgebracht wird. Beim Abdampfen der Lösung blieb ein Rückstand von nur 1,11 Proc., der von dem

obsidianartigen Glase herrührte, welches von manchen farblosen Stückchen der Kieselsäure nicht getrennt werden konnte, und in denselben als äusserst kleine schwarze Pünktchen durch die Lupe deutlich wahrzunehmen war.

Es sey mir erlaubt zu diesen Betrachtungen noch einige Thatsachen hinzuzufügen, welche mit der Erzeugung des Granits durch feurige Schmelzung in keiner Weise in Uebereinstimmung gebracht werden können.

Vor einiger Zeit habe ich mich mit den Ursachen der Lichterscheinungen beschäftigt, welche einige Oxyde und Mineralien beim Glühen zeigen ¹⁾. Die Mineralien, bei welchen man diese Lichterscheinung wahrnimmt, kommen alle ohne Ausnahme in einem ausgezeichneten Granite vor. Da sie schon oft bei nicht starkem Rothglühen die Lichterscheinung zeigen, und dabei in einen isomeren mehr indifferenten Zustand übergehen, so können sie nicht füglich anders als bei niedriger Temperatur auf nassem Wege erzeugt worden seyn; auch decrepitiren sie häufig außerordentlich stark, wie wasserfreie Verbindungen, die sich aus wässrigen Flüssigkeiten ausgeschieden haben.

Scheerer, der besonders die Aufmerksamkeit auf die Mineralien lenkte, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, und der dieselben pyrognomische Körper nennt, hat schon die Frage aufgeworfen, wie es möglich sey, dafs solche Mineralien in einem Urgebirge vorkommen können, das nach seiner Ansicht einst unter hohem Druck geschmolzen gewesen sey ²⁾. Da er gefunden hatte, dafs nach der Lichterscheinung jene Mineralien eine höhere Dichtigkeit erhalten, so nahm er an, dafs die Erkaltung der Gebirgsmasse eine sehr langsame gewesen sey, durch welche die Atome der erwähnten Mineralien bewogen wurden, eine losere Anordnung zu wählen. Er wurde in dieser Ansicht durch das Verhalten einiger Alanite bestärkt, von welchen der von Jotan Fjeld durchs Glühen die Lichterscheinung zeigt und dadurch an Dichtigkeit zunimmt, hingegen der

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 311.

2) Pogg. Ann. Bd. 51, S. 493.

Alanit von Snarum sie beim Glühen nicht zeigt, und sich dadurch nicht hinsichtlich des specifischen Gewichts verändert. Ersterer ist vor dem Glühen durch Säuren leicht, nach dem Glühen schwer oder nicht zersetzbar; letzterer ist vor und nach dem Glühen gleich schwer- oder unzersetzbar durch Säuren. — Ich habe indessen gezeigt, daß nicht alle Mineralien, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, nach derselben eine gröfsere Dichtigkeit annehmen, daß sogar einige wie der Samarskit nach der Lichterscheinung ein geringeres specifisches Gewicht erhalten.

Da die Geologen, wenn sie Hypothesen aufstellen, die mit den Gesetzen der Chemie im Widerspruch stehen, oft einen Druck annehmen, um die Schwierigkeiten bei der Erklärung wegzuräumen, so stellte ich einige Versuche an, um zu sehen, ob bei einem gewissen Drucke der Gadolinit und der Samarskit, mit welchen beiden ich vorzüglich Untersuchungen angestellt hatte, die Lichterscheinung ebenso zu geben im Stande wären, wie bei gewöhnlichem Barometerstande.

Zu dem Ende schlofs ich Stücke von Gadolinit von Ytterby in Glasröhren von schwer schmelzbarem Glase ein und erhitze das Ganze bis zum Glühen. Bei den meisten Versuchen wurde durch die Hitze das Glas an einer Stelle früher ausgeblasen als die Lichterscheinung entstand; aber bei einigen Versuchen glückte es mir vollkommen, das Lichtphänomen in der rothglühenden zugeschmolzenen Glasröhre wahrzunehmen, ohne daß dieselbe an einer Stelle sich öffnete. Die Temperatur, bei welcher der Gadolinit von Ytterby die Lichterscheinung zeigt, liegt zwischen dem Schmelzpunkt des Zinks und des Silbers. Nimmt man also an, daß dieselbe zwischen 400° und 500° C. erfolgt, und daß die Luft für jede 100° sich ungefähr um ein Drittel ihres Volums ausdehnt, so ist die Lichterscheinung des Gadolinit bei einem Drucke von zwei bis drei Atmosphären erfolgt.

Da der Samarskit das Lichtphänomen bei einer niedri-

geren Temperatur als der Gadolinit zeigt, so glückte es immer dieselbe in zugeschmolzenen Glasröhren beobachten zu können. Da nun der Samarskit sehr leicht, schon durch wiederholte Behandlung mit heißem Wasser, das Vermögen verliert, beim Glühen die Lichterscheinung zu zeigen, so ist es also grade nicht Druck, durch welche dieselbe verhindert werden kann. Es schien mir sogar, daß das Phänomen sicherer und deutlicher bei einem gewissen Druck stattfindet.

Man kann freilich annehmen, jene Mineralien, namentlich der Gadolinit, seyen gemeinschaftlich mit dem Granit durch Schmelzung entstanden, wären aber durch eine lange Einwirkung der Atmosphäre, des Wassers, einer erhöhten Temperatur und anderer Einflüsse in einen andern Zustand versetzt worden, hätten dadurch gleichsam Wärme gebunden, und wären in einen isomerischen Zustand versetzt worden, in welchem durch Glühen latente Wärme in ihnen frei wird, und eine Feuererscheinung zeigen könnte.

Eine solche Annahme würde nicht gegen die Ansichten streiten, welche ich mich in dieser Abhandlung zu vertreten bemühe. Denn gewiß kann wohl Niemand der Meinung seyn, daß die Bestandtheile des Granits vollständig im Wasser aufgelöst gewesen seyn, und durch allmähliche Krystallisation aus der wässrigen Lösung sich abgeschieden haben. Es ist möglich, daß die Bestandtheile des Granits sich aus einer ursprünglich vorhandenen vielleicht geschmolzenen Masse durch die Einwirkung des Wassers und anderer Agentien auf eine ähnliche Weise mit Hülfe von Wärme, auch von Druck gebildet haben, wie einige derselben Daubrée in der That dargestellt hat. Es sind dieß Ansichten, wie sie bisweilen, namentlich von Hunt ¹⁾, geäußert worden sind. So können neben den gewöhnlichen krystallisirten Gemengtheilen des Granits durch den Einfluß des Wassers und der erhöhten Temperatur sich auch amorphe Verbindungen, wie Gadolinit, erzeugt haben, welche die ihnen zugeführte Wärme noch zurückbehalten

1) *The american Journal* 2. Reihe Vol. 25, p. 435.

haben, dieselben aber beim Erhitzen verlieren und das Glühphänomen zeigen. Die krystallisirten Gemengtheile des Granits haben diese ihnen zugeführte Wärme unstreitig schon bei der Bildung ihrer Krystalle verloren, denn grade bei der Krystallisation wird Wärme frei.

Durch eine solche oder eine ähnliche Entstehung des Granits aus einer ursprünglich vielleicht geschmolzenen Masse, durch Einwirkung des Wassers, bei welcher unstreitig eine höhere Temperatur mitgewirkt haben kann, erklärt sich auch die Thatsache, dafs er keine Versteinerungen enthält, wenn gleich er zum Theil sich erst gebildet haben mag, als schon organische Wesen existirten.

Bei den Zersetzungen der Gesteine, namentlich der Silicate durch das Wasser, wie sie gegenwärtig auf der Erdoberfläche langsam bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, spielt die Kohlensäure in Verbindung mit Wasser eine Hauptrolle, und in den Zersetzungsproducten findet man vorzüglich kohlensaure Verbindungen. Man kann die Frage aufwerfen, warum bei der Entstehung des Granits auf nassem Wege, die Alkalien sich nicht mit Kohlensäure verbunden haben, und als kohlensaure Verbindungen durch das Wasser weggeführt worden sind. Denn auf nassem Wege und bei gewöhnlicher Temperatur ist die Kohlensäure eine stärkere Säure als die Kieselsäure, und aus einer Lösung des kieselsauren Alkalis kann die Kieselsäure durch Kohlensäure abgeschieden werden. Aber auch auf nassem Wege ist bei verschiedenen Temperaturen die chemische Verwandtschaft eine andere, und bei höherer Temperatur kann die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit den stärksten Basen nicht nur durch Kieselsäure, sondern selbst durch Wasser, welches unstreitig bei gewöhnlicher Temperatur die schwächste Säure, und schwächer als Kieselsäure ist, wenn es überhaupt als Säure auftritt, ausgetrieben werden, besonders wenn es in gröfseren Massen wirken kann. So treibt das Wasser die Kohlensäure aus unlöslichen kohlensauren Verbindungen schon bei der Kochhitze des Wassers aus, und selbst aus den kohlensauren

Alkalien und aus der kohlensauren Baryterde kann die Kohlensäure durch Wasser ausgetrieben werden, wenn jene bis zum schwachen Rothglühen erhitzt werden, während Wasserdampf über sie geleitet wird ¹⁾).

Es kann aber meine Absicht nicht seyn, eine Hypothese über die Bildung des Granits aufzustellen. Mein Hauptzweck war nur der, vom chemischen Standpunkte aus, auf die Schwierigkeiten aufmerksam zu machen, die einer Entstehung des Granits durch Schmelzung, wie sie jetzt von den meisten Geologen angenommen wird, entgegen stehen. Es ist möglich, daß diese Schwierigkeiten gehoben werden können, und daß vielleicht nach späteren Erfahrungen der Ansicht von der plutonischen Entstehung des Granits auch von chemischer Seite nichts entgegensteht. Wenn es z. B. gelingen sollte, durch Schmelzen eine krystallisirte Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 hervorzubringen, so wäre der Hauptgrund gegen die plutonische Bildung des Granits widerlegt. Bei dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft aber kann der Chemiker eine plutonische Entstehung des Granits nicht für wahrscheinlich halten.

Es folgt indessen aus diesen Bemerkungen, daß andere Gebirgsarten, welche Quarz enthalten, denen oft noch allgemeiner als dem Granit ein plutonischer Ursprung zugeschrieben wird, wie z. B. den Quarz führenden Porphyren und Trachyten, ebenfalls nicht durch Schmelzung entstanden seyn können. Einer der ausgezeichnetsten Porphyre dieser Art ist der Porphyr vom Auerberge bei Stollberg im Harze. In ihm läßt sich der Quarz, der darin meistens vollständig krystallisirt enthalten ist, doppelt sechsseitige Pyramiden bildend, leicht von der Masse des zersetzten Feldspaths trennen. Dieser Quarz zeigte das spezifische Gewicht 2,655.

Man kann mir bei den erörterten Betrachtungen den Vorwurf machen, von einem einseitigen Standpunkte ausgegangen zu seyn, ein Vorwurf, den ich verdiene. Aber ich kann die Bemerkung nicht unterdrücken, daß die Geo-

1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 423 und Bd. 86, S. 105.

logen bei der Aufstellung einer plutonischen Bildung des Granits fast nur durch Betrachtung und Beobachtung der Lagerungsverhältnisse, also nur durch Anschauung geleitet wurden, und daher auch einseitig verfahren sind. Nur durch eine lange und umsichtige Kritik können nach langem Forschen Fragen solcher Art beantwortet werden, Fragen, die man für unfruchtbare halten kann, deren Beantwortung oder Besprechung aber dem menschlichen Geiste ein Bedürfnis zu seyn scheint.

II. Ueber die Oxyde des Cers und die Sulfate des Ceroxydoxyduls; von C. Rammelsberg.

Berzelius und Hisinger entdeckten die gelben oder rothen Ceroxydsalze, von denen sie insbesondere das schwefelsaure und kohlensaure, so wie das schwefelsaure Ceroxyd-Kali beschrieben. Schwefelsaures Ceroxyd nannten sie nämlich das Salz, welches beim Auflösen des zimtbraunen sogenannten Ceroxyds in Schwefelsäure entsteht.

Als Mosander vor zwanzig Jahren in diesem braunen Oxyde die Gegenwart des Lanthan- und Didymoxyds nachgewiesen hatte ¹⁾, überzeugte er sich, daß das sogenannte Ceroxyd in der That *Ceroxydoxydul* sey, daß ein solches auch beim Glühen von salpetersaurem Ceroxydul zurückbleibt, so wie, daß das Ceroxydulhydrat, welches an der Luft sich gelb gefärbt hat, gleichfalls beim Glühen ein schwach röthlichweißes Oxydoxydul hinterläßt. Beringer, welcher im Jahre 1842 auf Wöhler's Veranlassung eine Arbeit über die lanthanfreien Cerverbindungen publicirte ²⁾, beging nichtsdestoweniger den großen Irrthum, das aus schwefel-

1) Diese Ann. Bd. 60, S. 297.

2) Ann. der Pharm. Bd. 42, S. 134.