

sondern auch je nach ihrer grösseren oder geringeren Menge, in welcher sie beigemengt ist, die Veranlassung zur dunkleren oder helleren Färbung des Gesteins (in seinem gepulverten Zustande) zu erkennen.

XXXVI.

Ueber Kalke von Madeira.

Von

E. Schweizer.

(Aus den Mittheilungen Nr. 104 der naturf. Ges. in Zürich vom Verfasser mitgetheilt.)

Unter einer Anzahl verschiedener Gebirgsarten von Madeira, in deren Besitz ich durch die Güte des Herrn Prof. Heer gekommen bin, fanden sich zwei Kalksteine, welche auffallende Eigenthümlichkeiten in ihrer Zusammensetzung zeigen, wodurch ich mich veranlasst finde, specielle Mittheilungen über dieselben zu machen.

1. Kalk im Vinoso des Pico Crux.

Dieser Kalk bildet mitten in dem sogenannten Vinoso (vulkanischer Tuff) ein Nest von nicht sehr bedeutender Ausdehnung.

Er stellt eine dichte Masse von erdigem Ansehen, aber ziemlicher Festigkeit dar. Hie und da finden sich einzelne schwarze Körner (vulkanischer Sand) eingesprengt. Seine Farbe ist graulichweiss oder schwach gelblich. Sein specifisches Gewicht wurde zu 2,255 gefunden.

Beim Auflösen in Salzsäure bleibt ein starker Rückstand, der grösstentheils *Kieselsäure in der in Kali leicht löslichen Modification* ist. Bringt man ganze Stücke in verdünnte Salzsäure, so werden die Kieselerde-Partieen gelb und durchscheinend, während die Kalktheile als weisse körnige Absonderungen, die durch die kieseligen Theile

verbunden sind, erscheinen. Letztere behalten nach der vollständigen Lösung des Kalks die ursprüngliche Form des Stückes bei und haben ein ähnliches Ansehen wie die aus Silicaten durch Säure ausgeschiedene Kieselerde. Behandelt man den bei der Auflösung in Salzsäure gebliebenen Rückstand mit Kali in gelinder Wärme, so löst sich bis auf eine kleine Menge von schwarzem Sande alles auf, und sättigt man die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, so gesteht das Ganze zu einer gallertartigen Masse in Folge der Ausscheidung der Kieselsäure.

Auch ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure löst sich beim Erwärmen des gepulverten Kalkes mit Kalilauge eine beträchtliche Menge von Kieselsäure auf.

Erhitzt man eine Probe des Gesteins im Kölbchen, so giebt sie zuerst viel Wasser, hernach entwickeln sich *empyreumatische Dämpfe*, welche den Geruch des angebrannten Hornes besitzen und starke Reaction auf *Ammoniak* zeigen, während der Rückstand eine schwarze Farbe von ausgeschiedener *Kohle* annimmt.

Ich erhitzte eine grössere Menge (circa 20 Grm.) des gepulverten Gesteins in einem Destillationsapparate, zuletzt bis zum Glühen, und erhielt in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche eine gelbe Farbe hatte, sehr deutlich den Geruch der Destillationsprodukte von stickstoffhaltigen thierischen Stoffen besass und stark ammoniakalisch reagirte. In dem kältern Theile des Retortenhalses hatte sich etwas Brandöl und Brandharz angesetzt.

Es geht aus diesen Versuchen, die häufig mit dem gleichen Resultate wiederholt wurden, unzweideutig hervor, dass der Kalkstein in nicht unbeträchtlicher Quantität *stickstoffhaltige organische Ueberreste* enthält.

Beim Auflösen des Kalkes in Salzsäure bleibt ein Theil der organischen Substanz in der Kieselsäure und kann daraus nicht durch Auswaschen entfernt werden, der andere Theil geht in die Lösung über und ertheilt derselben eine gelbe Farbe.

In der von der Kieselerde abfiltrirten sauren Flüssigkeit entsteht durch Ammoniak ein geringer Niederschlag, der *Eisenoxyd*, Spuren von *Thonerde* und, wie ich mich durch

die verschiedenen Methoden überzeugte, *Phosphorsäure* enthält.

Ausser *kohlensauren Kalk*, als Hauptbestandtheil, enthält die Substanz endlich auch noch *Magnesia*.

Quantitative Analyse.

Um für alle Bestimmungen möglichst gleichartiges Material verwenden zu können, wurde ein grösseres Stück des Kalks gepulvert und von dem Pulver die nöthigen Quantitäten für die einzelnen Bestimmungen abgewogen.

Bestimmung des Wassers und der verbrennlichen Stoffe. 2,032 Grm. des Minerals wurden so lange gelinde geglüht, bis die anfänglich ausgeschiedene Kohle vollständig verbrannt war, und der Rückstand, um allfällig entwichene Kohlensäure wieder zu ersetzen, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Der gesammte Glühverlust betrug 0,305 Grm. = 15,01 p. C. — Ich versuchte nun auch, die Menge des Wassers und der organischen Substanz getrennt zu bestimmen. Zu dem Ende hin erhitzte ich 2,520 Grm. des Gesteins in einem Platintiegel bei 200—250° so lange, bis nach wiederholter Wägung kein merklicher Gewichtsverlust mehr beobachtet werden konnte. — Der Verlust betrug 0,252 Grm. = 10 p. C. Wasser. — Nachher bestimmte ich den weitem Gewichtsverlust durch Glühen ganz auf die im vorhergehenden Versuche angegebene Weise und fand ihn zu 0,120 Grm. = 4,76 p. C. Die Summe beider Gewichtsverluste 14,76 p. C. stimmt sehr nahe mit dem ganzen Gewichtsverlust 15,01 p. C. überein.

Wenn man nun auch berücksichtigt, mit welcher Hartnäckigkeit die Kieselsäure kleine Mengen von Wasser zurückhalten kann, so lässt sich doch annehmen, dass der zweite Gewichtsverlust annähernd die Quantität der bei circa 200° getrockneten organischen Substanz angiebt.

Bestimmung des in Säuren und Kali unlöslichen Theils. Der beim Auflösen von 12,038 Grm. des Kalks in Salzsäure gebliebene Rückstand wurde auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen, getrocknet und dann so lange mit Kalilauge in der Wärme behandelt, bis sich nichts mehr löste. Der

hierbei zurückgebliebene schwarze Sand wog 0,189 Grm. = 1,57 p. C. des Kalkes.

Bestimmung der Kohlensäure. Dieselbe geschah nach der Methode von Fresenius und Will. Der Kalk wurde in dem in Rose's analytischer Chemie Bd. II p. 809 beschriebenen Apparate durch Salzsäure zersetzt. 2,079 Grm. gaben 0,533 Grm. Kohlensäure = 25,63 p. C.

Bestimmung der übrigen Bestandtheile. Kieselerde, Eisenoxyd etc., Kalk und Magnesia wurden nach den bekannten Methoden bestimmt. — Ich zersetzte 1,963 Grm. des Mineralpulvers mit ziemlich concentrirter Salzsäure, dampfte das Ganze auf dem Wasserbade zur völligen Trockniss ein, behandelte den Rückstand, nachdem ich ihn mit Salzsäure befeuchtet hatte, mit Wasser und bestimmte hierauf die ausgeschiedene Kieselsäure auf bekannte Weise. Die Menge derselben betrug 0,431 Grm. = 21,95 p. C. Davon ist aber abzuziehen die Quantität des beigemengten Sandes 1,57 p. C. Es bleiben also 20,38 p. C. Kieselsäure. Aus der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit fällte ich mit Ammoniak das Eisenoxyd etc., löste den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und präcipitirte wieder mit Ammoniak, um die bei der ersten Fällung mit ausgeschiedenen Theile von Kalk und Magnesia zu entfernen. Der Niederschlag betrug alsdann 0,007 Grm. = 0,36 p. C.

Kalk und Magnesia wurden wie gewöhnlich, der erstere durch oxalsaures Ammoniak, letztere durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen. — Ich erhielt 1,024 Grm. kohlensauen Kalk = 0,573 Kalk = 29,19 p. C. Kalk und 0,483 Grm. phosphorsaure Magnesia = 0,154 Magnesia = 7,84 p. C. Magnesia.

Stellt man die Resultate aller Bestimmungen zusammen, so enthält der Kalkstein in 100 Theilen:

	Sauerstoff.	
Kieselsäure	20,38	
Kohlensäure	25,63	18,64
Kalk	29,19	8,34
Magnesia	7,84	3,14
Eisenoxyd, PhO^3 etc.	0,36	
Organische Substanz	4,76	
Wasser	10,00	14,76
Sand	1,57	
	<hr/> 99,73	

Wie schon aus der Vergleichung der Sauerstoffmengen hervorgeht, reicht die Quantität der Kohlensäure nicht vollständig hin, um die vorhandenen Basen, Kalk und Magnesia, zu sättigen, ein Theil der letztern muss also mit Kieselsäure verbunden sein.

Nimmt man an, es sei aller Kalk mit Kohlensäure verbunden, so enthält das Mineral 52,12 p. C. kohlensauren Kalk und es bleiben noch 2,70 p. C. Kohlensäure für die Magnesia übrig. Ist die kohlensaure Magnesia ferner als neutrales Salz MgO, CO_2 vorhanden, so sind 2,45 p. C. Magnesia an Kohlensäure gebunden.

Nach diesen Voraussetzungen hätte dann der Kalkstein in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	20,38
Magnesia, an Kieselsäure gebunden	5,39
Kohlensaure Magnesia	5,15
Kohlensaurer Kalk	52,12
Eisenoxyd, PO_3 etc.	0,36
Organische Substanz	4,76
Wasser	10,00
Sand	1,57
	<hr/> 99,73

Für diese Interpretation sprechen die Resultate einer zweiten Analyse, bei der ich die Zersetzung des Mineralpulvers durch *verdünnte* Salzsäure vornahm und nach der Zersetzung das Ganze nicht zur Trockniss abdampfte, sondern die ausgeschiedene Kieselsäure ohne weiters aufs Filter brachte.

Ich fand in 100 Theilen:

Kieselsäure (nach Abzug des Sandes)	26,18
Kalk	28,86
Magnesia	1,90

Die Differenz zwischen den Kieselsäurebestimmungen in beiden Analysen beträgt 5,30, diejenige der Magnesiabestimmungen 5,94, während die Quantitäten des Kalkes nahezu die gleichen sind.

Die Menge der Kieselsäure nach der zweiten Analyse ist also gerade um das grösser, als diejenige der Magnesia kleiner ist wie nach der ersten Analyse. Es lässt sich diess ganz einfach dadurch erklären, dass man annimmt, es sei eine jener Differenz entsprechende Quantität Magne-

sia in dem Kalksteine mit Kieselsäure verbunden und es sei bei der zweiten Analyse die kieselsaure Magnesia nicht durch die verdünnte Salzsäure zersetzt worden. Diese Annahme stimmt aber auch mit der Voraussetzung überein, dass sämmtlicher Kalk an Kohlensäure gebunden ist, indem hiernach 5,39 p. C. Magnesia, eine Quantität, welche den angeführten Differenzen nahe kömmt, als kieselsaure Magnesia vorhanden ist. — Endlich gewinnt jene Voraussetzung an Wahrscheinlichkeit, weil die Kalkbestimmungen beider Analysen so nahe mit einander übereinstimmen, was wohl schwerlich der Fall sein könnte, wenn ein Theil des Kalkes an Kieselsäure gebunden wäre.

Als ich bei meinen ersten Versuchen mit dem Kalksteine die Beobachtung machte, dass derselbe nicht nur eine beträchtliche Menge von der in Alkalien leicht löslichen, der Substanz des Opales ähnlichen Kieselsäure, sondern auch eine auffallende Quantität stickstoffhaltiger organischer Substanzen enthält, glaubte ich, es mit einem jener Gebilde zu thun zu haben, welche grossentheils aus Kieselinfusorien bestehen. Allein die mikroskopischen Untersuchungen, welche die Herren Heer und Frey mit dem Gesteine anstellten, zeigten, dass eine solche Annahme nicht zulässig ist. — Hr. Prof. Frey äussert sich darüber folgermassen:

„In den beiden mir übergebenen Erdarten von Madeira (dem Kalk von Pico Crux und dem nachher zu beschreibenden Kalk von Canical) zeigt die mikroskopische Untersuchung keinerlei als organisch zu erkennende Reste. Das Ganze ist eine feinkörnige Masse. Von thierischen Resten in solcher Menge, dass hiedurch der Stickstoffgehalt erklärt werden könnte, ist (wenn auch einige mikroskopische Formelemente darin übersehen sein sollten) nicht im Entferntesten die Rede.“

Dieses Resultat der mikroskopischen Untersuchung macht es wahrscheinlich, dass das Vorhandensein der stickstoffhaltigen organischen Substanz mehr ein zufälliges ist, dass dieselbe im *aufgelösten* Zustande an Ort und Stelle gekommen und dort von den unorganischen Bestandtheilen des Gesteines aufgenommen worden ist.

Hält man das isolirte Vorkommen des letztern im vulkanischen Tuff mit seinen Hauptbestandtheilen zusammen, so scheint überhaupt die Annahme gerechtfertigt, als sei dasselbe das *Produkt einer ehemaligen Therme*.

Will man sich eine Vorstellung von der Bildungsweise des Gesteines machen, so kann man annehmen, dass die Therme eine verhältnissmässig beträchtliche Quantität von Kalk- und Talksilicaten enthielt, dass dieselbe auf ihrem spätern Laufe mit Strömen von Kohlensäuregas in Berührung kam, durch welches das Kalksilicat vollständig, das schwieriger zersetzbare Magnesiasilicat nur theilweise, unter Abscheidung von Kieselsäure in Carbonat verwandelt wurde, und dass sie endlich auf eine Stelle traf, wo thierische Ueberreste vorhanden waren*).

Von den jetzt noch thätigen Thermen ist mir nur eine bekannt, deren Absatz mit dem Kalk vom Pico Crux in der Zusammensetzung einige Aehnlichkeit hat. Es ist diess die warme Quelle von St. Allyre bei Clermont in der Auvergne**). Der aus dem Wasser derselben entstandene Kalktuff enthält nach Berzelius ausser kohlensaurem Kalk und kohlenaurer Magnesia 0,52 p. C. phosphorsauren Kalk Magnesia und Manganoxydul und 6,8 p. C. gallertartige Kieselsäure. Bischof nimmt ebenfalls hier an, dass die Magnesia zunächst an Kieselsäure gebunden sei und macht darauf aufmerksam, dass durch eine directe Bestimmung der Kohlensäure zu ermitteln wäre, ob und wie viel Kalk man sich mit der Kieselsäure vereinigt zu denken hätte.

2. Kalk von Caniçal.

Nach der Angabe des Herrn Prof. Heer findet sich dieser Kalk in einem auf vulkanischem Tuff geschichteten Sandlager.

Er bildet in dem Sande mannigfach gestaltete Massen, welche zum Theil die Form von Baumstämmen und Wurzeln besitzen und daher als Ueberbleibsel von Wald-

*) Vergleiche Bischof's Lehrbuch der chem. u. physik. Geologie Bd. I p. 347, 509—511, 769—771.

**) Ebendas. Bd. I p. 891.

bäumen etc. angesehen worden sind. In demselben Sande kömmt eine unzählige Menge von Landschneckenschalen vor, welche oft 3—4' übereinander geschichtet sind.

In seinem äussern Ansehen hat der Kalk viele Aehnlichkeit mit dem Kalktuff. Er ist graulichweiss, porös und von geringem Zusammenhalt.

Im Glosröhrchen erhitzt giebt er eine beträchtliche Menge *brenzlicher ammoniak-haltiger* Produkte.

In verdünnter Salzsäure löst er sich unter ausserordentlich starkem Aufschäumen mit Zurücklassung schleimiger Flocken und etwas schwarzen Sandes auf. Die schleimigen Flocken bestehen grösstentheils aus stickstoffhaltiger organischer Substanz.

Durch die qualitative Analyse wurden ausserdem in dem Gesteine nachgewiesen; Wasser, *Phosphorsäure* in Verbindung mit Kalk und Magnesia; kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia.

Die quantitative Analyse, welche in ähnlicher Weise wie die des Kalkes vom Pico Cruz ausgeführt wurde, gab folgendes Resultat:

Kohlensaurer Kalk	84,29	
Kohlensaure Magnesia	5,48	
Phosphorsaure Erden	1,00	
Stickstoffh. org. Substanz	4,66	7,07
Wasser	2,41	
Sand	1,48	
	<hr/> 99,32	

So eigenthümlich auch das Vorkommen dieser Kalkmassen in dem Sandlager ist, so ist es doch mehr als wahrscheinlich, dass dieselben auf ähnliche Weise wie die Kalktuffe überhaupt sich durch Absatz aus Gewässern gebildet haben. Zieht man den Gehalt an phosphorsauren Salzen, so wie den bedeutenden Gehalt an stickstoffhaltiger organischer Substanz von schleimiger Beschaffenheit in Betracht, so liegt die Vermuthung nahe, es haben jene massenhaften Anhäufungen von Landschnecken das Material zur Bildung des Gesteins geliefert.

Schliesslich erwähne ich noch zweier Kalksteine von andern Fundorten auf Madeira.

Der erste kommt von der Levada des Pico Crux. Der selbe ist nach der qualitativen Analyse dem Kalke aus dem Vinoso des Pico Crux in jeder Beziehung ganz ähnlich, nur ist er stellenweise durch Eisenoxyd, das durch Salzsäure gelöst wird, stark gelb gefärbt.

Der zweite bildet bei St. Vincente ein Lager und wird dort zum Brennen benutzt. Es ist ein gewöhnlicher krystallinisch-körniger Kalkstein von weisser Farbe, der sich vollständig in Salzsäure auflöst und weder Phosphorsäure noch merkliche Quantitäten organischer Substanz enthält, obgleich hin und wieder Versteinerungen von Seeschnellen und Seeigeln darin vorkommen sollen.

XXXVII.

Ueber die wolframsauren Salze.

Von

Dr. W. Lotz.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 49.)

Die Ansichten Laurents über die verschiedenen Modificationen der Wolframsäure (S. dies. Journ. XLII, 116) machten eine Wiederholung der Analysen nothwendig, namentlich der Ammoniaksalze, und diese hat der Vf. ausgeführt nach einer etwas zuverlässigeren Methode, als sie selbst von Berzelius angewendet worden. Um den Ammoniakgehalt direct zu finden, wurde das Salz mit Kalilösung destillirt und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt, die Wolframsäure ergab sich durch Glühen einer andern Portion und das Wasser aus dem Verlust.

Die Darstellung der Ammoniaksalze geschah aus Wolfram von Zinnwald, welcher gepulvert mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure digerirt wurde. Die