

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

Der Classensecretär legt vor und bespricht eine Abhandlung von Prof. K. Haushofer:

„Ueber das Verhalten des Dolomit gegen Essigsäure.“

Karsten berichtete im Jahre 1848, dass aus einem Gemenge von Calcit und Dolomit durch verdünnte Essigsäure bei 0° nur der Calcit ausgezogen werde, während der Dolomit als unlöslich zurückbleibe.¹⁾ Seither sind die Versuche mehrfach wiederholt worden²⁾; die Angaben über die Ergebnisse lauten jedoch so widersprechend, dass ich schon früher auf die Nothwendigkeit einer durchgreifenden Prüfung der Thatsachen hinwies. Dies schien um so mehr geboten, als das bezeichnete Verhalten nicht bloß als specielles Kennzeichen des Dolomit sich behauptete sondern auch als Beweisgrund dafür galt, dass derselbe nicht ein Gemenge sondern eine chemische Verbindung der Carbonate von Kalkerde und Magnesia sei.

Dass bei solchen Operationen auch die Bestandtheile des Dolomit in Lösung gehen, ist schon früher nachgewiesen

1) Karst. Arch. f. Min. XXII, 589.

2) Forchhammer Journ. f. prakt. Chem. 1850, 49, 55; Pfaff Pogg. Ann. 1851, 488; Roth Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. 1852, 565 und Tschermak Min. Mitth. 1876, 69. T. Sterry Hunt Sill. Am. J. 1859 28, 181. Dölter u. Hörnes Jahrb. Geol. Reichsanst. 1875, 319.

worden. Allein über die relativen Mengen, über den Einfluss von Zeit, Temperatur und Concentrationsgrad des Lösungsmittels, über das Verhalten krystallisirter Varietäten finden sich keine Angaben, welche für Vergleichung ausreichen. Um in dieser Richtung experimentelles Material zu gewinnen, zugleich aber auch in der Erwartung vielleicht einige Anhaltspunkte für die Constitution des Dolomit zu finden, nahm ich eine Reihe von Lösungsversuchen mit krystallisirten und krystallinischen Normaldolomiten, Dolomiten von abweichender Zusammensetzung, mit Braunspath, Breunnerit und Magnesit vor, deren Ergebnisse in den nachstehenden Tabellen zusammengefasst sind. Zur Erläuterung derselben möge Folgendes dienen.

Für die vorzunehmenden Versuche wurden folgende Vorkommnisse gewählt:

I. Dolomit aus dem Asbest des Greiners im Zillertal; krystallisirt, ausgezeichnet klar und wasserhell, spiegeelflächig spaltbar; Rhomb. = $106^{\circ}14'$, spec. Gew. = 2,948. Zwei Analysen unter Beobachtung aller Massregeln für die grösste erreichbare Genauigkeit des Resultates ergaben:

	I.	II.	Mittel:
CaOCO_2	53,52	53,58	53,55
MgOCO_2	44,48	44,55	44,51
FeOCO_2	2,02	2,03	2,02
	100,02	100,16	100,08

Das Kalk- und Magnesiicarbonat stehen fast genau in dem Mengenverhältniss gegeneinander, wie es dem Normaldolomit zukommt; die Berechnung auf die kleinsten ganzen Molecularzahlen verlangt für

31 Mol.	CaOCO_2	53,26	Procent
31 "	MgOCO_2	44,74	"
1 "	FeOCO_2	2,00	"

Zu minder genau der Analyse entsprechenden Zahlen gelangt man, wenn man das Eisenoxydulcarbonat als Vertreter eines Theiles Magnesiicarbonat rechnet; die nächsten sind:

31 Mol.	CaOCO_2	mit 54,04 Procent
30 „	MgOCO_2	„ 43,93 „
1 „	FeOCO_2	„ 2,03 „

II. Dolomit aus Sachsen (näherer Fundort unbekannt) krystallisirt, durchscheinend, sehr vollkommen spaltbar; Rhomb. = $106^\circ 24'$, spec. G. = 2,909.

Die Analyse ergab:

	Mol.	Berechnet
$\text{CaOCO}_2 = 52,77$	27	52,77
$\text{MgOCO}_2 = 42,55$	26	42,68
$\text{FeOCO}_2 = 4,59$	2	4,55

Auch dieser Dolomit (oder Braunspath) kann als ein Normaldolomit angesehen werden, dessen Magnesia theilweise durch Eisenoxydul vertreten wird; aber auch hier entsprechen die Resultate der Analyse nicht genau einer solchen Annahme.

III. Dolomit vom Tribulaun in Tirol; feinkörnig, schneeweiss; sp. G. = 2,904.

Die Analyse ergab:

	Normaldolomit:
$\text{CaOCO}_2 = 54,57$	54,35
$\text{MgOCO}_2 = 45,33$	45,65
	99,90

Die Zusammensetzung entspricht bis auf ganz geringe Abweichungen, die wohl auf die Fehler der Analyse bezogen werden können, genau einem Normaldolomit.

IV. Dolomit vom Tholaberg bei Redwitz im Fichtelgebirge; krystallisirt, die Flächen ein wenig gewölbt, im

Habitus dem Perlspath ähnlich. Sp. G. = 2,843; Rhomb. = 106° bis $106^{\circ}10'$.

Analytisches Resultat:

$$\begin{array}{rcl} \text{CaOCO}_2 & = & 57,40 \\ \text{MgOCO}_2 & = & 38,00 \\ \text{FeOCO}_2 & = & 4,80 \\ \hline & & 100,20 \end{array}$$

Bei der Berechnung dieser Werthe auf die kleinsten ganzen Molekularzahlen erhält man

$$\begin{array}{rcl} 14 \text{ Mol.} & = & 57,37 \text{ Procent } \text{CaOCO}_2 \\ 11 \text{ „} & = & 37,86 \text{ „ } \text{MgOCO}_2 \\ 1 \text{ „} & = & 4,77 \text{ „ } \text{FeOCO}_2 \end{array}$$

Die vorhandene Menge Eisenoxydulcarbonat reicht nicht mehr hin, um die Magnesia bis zu der dem Normaldolomit entsprechenden Menge zu ergänzen; das nächstliegende Verhältniss, wenn man das Eisenoxydul zur Magnesia rechnet, wäre ein Dolomit aus

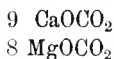
$$\begin{array}{rcl} 7 \text{ Mol. } \text{CaOCO}_2 & \text{mit } & 58,13 \text{ Procent} \\ 6 \text{ „ } \text{MgOCO}_2 & \text{„} & 41,87 \text{ „} \end{array}$$

V. Dolomit von d. Monte Somma. Feinkörnig, schneeweiss; sp. G. = 2,860

Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{rcl} \text{CaOCO}_2 & = & 58,86 \\ \text{MgOCO}_2 & = & 41,18 \\ \hline & & 100,04^1) \end{array}$$

1) J. Roth analysirte einen ähnlich zusammengesetzten Dolomit von demselben Fundorte mit 57,25% CaOCO_2 und 42,75% MgOCO_2 ; ein anderer entsprach der Formel



Diese Zusammensetzung entspricht noch genauer als die von Nr. IV. dem Verhältnisse $7 \text{ CaOCO}_2 \cdot \text{MgOCO}_2$.

VI. Dolomit von Bruneck in Tirol (aus einem Steinbruche unmittelbar an der Stadt). Dicht, graulichweiss; spec. G. = 2,852.

Nach der Analyse bestand er aus

58,36	CaOCO_2
41,37	MgOCO_2
0,25	FeOCO_2
99,98	

Auch diese Varietät besitzt sehr nahe die Zusammensetzung

$$\left\{ \begin{array}{ll} 7 \text{ CaOCO}_2 & \text{mit 58,13 Procent} \\ 6 \text{ MgOCO}_2 & 41,87 \quad , \end{array} \right.$$

VII. Süsswasserdolomit von Steinheim; dicht, z. Th. stalaktitisch, einem Travertin ähnlich, gelblichgrau, mit Planorbis-Steinkernen. Sp. G. = 2,704.

Die Analyse gab

62,98	CaOCO_2
36,61	MgOCO_2
0,40	Organische Substanz, bei 100° getrocknet u. gewogen.
99,99	

Nach Abzug der organischen Substanz wird die Zusammensetzung

63,2	CaOCO_2
36,8	MgOCO_2

und entspricht damit annähernd einem Dolomit von dem Verhältnisse:

$$\left\{ \begin{array}{ll} 3 \text{ CaOCO}_2 & \text{mit 64,10 Procent} \\ 2 \text{ MgOCO}_2 & , \quad 35,90 \quad , \end{array} \right.$$

VIII. Breunerit von Hall in Tyrol. Krystallisirt, schwarz.
Rhomb. = $106^{\circ}51'$

Resultat der Analyse und Berechnung auf Molecular-
zahlen:

	Ohne Rückstand: Mol: Berechnet:		
$\text{MgOCO}_2 =$	68,21	72,6	18 73,18
$\text{FeOCO}_2 =$	20,81	22,1	4 22,13
$\text{CaOCO}_2 =$	5,00	5,3	1 4,69
Unlös. Rückstand	6,01		
	100,03 ¹⁾		

Einfache Verhältnisse wie man sie bei chemischen Verbindungen voraussetzt, sind aus diesen Zahlen nicht abzuleiten, selbst dann nicht, wenn man das Kalkcarbonat als Beimengung betrachten will und abzieht. Dazu gibt aber das Verhalten des Minerals durchaus keine Veranlassung, denn es braust selbst als Pulver mit verdünnten Säuren in der Kälte nicht.

IX. Ferner habe ich noch den krystallisirten weingelben Magnesit von Snarum analysirt und fast genau die Resultate erhalten, welche Scheerer ²⁾ angibt; meine Zahlen sind

99,03	Procent	MgOCO_2
0,71	„	FeOCO_2
99,74		

Und endlich fand ich in dem weissen dichten Magnesit von Frankenstein 99,84 MgOCO_2 nebst Spuren von Kieselsäure und Wasser.

1) Eine von Stromeyer analysirte Varietät von demselben Fundorte und Habitus enthielt keinen Kalk und besass überhaupt eine andere Zusammensetzung, nämlich

89,6	MgOCO_2
8,0	FeOCO_2
2,4	MnOCO_2

2) Journ. f. prakt. Chem. 50, ₉₅.
[1881. 2. Math.-phys. Cl.]

Das Material zu den Analysen wurde als Durchschnittsprobe aus grösseren Mengen des feinen Pulvers genommen, welches bei 100° getrocknet worden war. Der leichteren Uebersicht wegen sind die Ergebnisse der Analysen auch in den folgenden Tabellen an der entsprechenden Stelle angeführt.

Gewogene Mengen des Pulvers (in d. Regel 2—3 gr.) wurden hierauf der Einwirkung eines reichlichen Ueberschusses von Essigsäure in verschiedenen Graden der Verdünnung ausgesetzt. In Folge der zwar langsam aber doch merklich stattfindenden Kohlensäureentwicklung konnte die Bildung einer gesättigten Flüssigkeitsschicht über dem Pulver nicht eintreten; dessenungeachtet wurde dasselbe oftmals aufgerührt. Die Mehrzahl der Versuche wurde bei Temperaturen zwischen 0° und —3° angestellt, einige bei 18 bis 20°. Endlich wurden einige Lösungsversuche mit Citronensäure und Salzsäure hinzugefügt. Angaben über Lösungsmittel, Zeit und Temperatur enthält die letzte Verticalcolumnne.

Nach Ablauf der festgesetzten Zeit von 48 Stunden (wo nicht Abweichungen angegeben sind) wurden die Rückstände abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, gewogen und analysirt. Sie durften keine Spur von Essigsäure mehr enthalten. Die Lösungen wurden bei einigen Versuchen zur Trockne verdunstet, gegläht und gleichfalls analysirt; später unterliess ich es, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Menge des gelösten Theiles mit vollkommen genügender Sicherheit aus der Analyse des Rückstandes zu berechnen war.

Die Ergebnisse der Analysen gliedern sich in folgende Verticalcolumnnen:

A. Gelöster Theil:

- a) Gelöste Mengen der Carbonate, berechnet auf 100 Theile des angewandten Pulvers;

b) Zusammensetzung des gelösten Theiles nach Procenten.

B. Rückstand:

a) Rückständige Mengen der Carbonate, berechnet auf 100 Theile des angewandten Pulvers;

b) Zusammensetzung des Rückstandes nach Procenten.

I. Normaldolomit $\left(\begin{smallmatrix} 54,35 & \text{CaOCO}_2 \\ 45,65 & \text{MgOCO}_2 \end{smallmatrix} \right)$

A.

B.

Gelöster Theil: Rückstand:

Analyse :	a. b.		a. b.		
	v. 100: Pro- cental:		v. 100: Pro- cental:		
- CaOCO ₂ =53,55	18,20	51,75	35,31	54,44	48 Stdn. mit
MgOCO ₂ =44,51	16,20	46,06	28,27	43,60	50 ⁰ / ₀ Essig-
FeOCO ₂ = 2,02	0,76	2,19	1,26	1,94	säure ¹⁾ bei
	<u>35,16</u>		<u>64,84</u>		0 ⁰ C.
.	19,21	53,39	34,30	53,56	25 ⁰ / ₀ Essig-
	16,26	45,19	28,22	44,07	säure.
	0,51	1,42	1,52	2,37	
	<u>35,98</u>		<u>64,04</u>		
.	17,60	52,19	35,91	54,15	15 ⁰ / ₀ Essig-
	15,68	46,50	28,80	43,44	säure.
	0,44	1,31	1,59	2,41	
	<u>33,72</u>		<u>66,30</u>		
.	29,67	53,10	23,84	56,28	20 ⁰ / ₀ Citro-
	25,18	45,08	19,30	41,41	nens. (20 gr.
	1,02	1,82	1,01	2,31	kryst. Citro-
	<u>55,87</u>		<u>44,15</u>		nens. in 100 g
					Säure)

1) 50 CC Eisessig in 100 CC Säure.

5) Vom Tribu-	$\text{CaOCO}_2=54,57$	15,17	52,74	39,40	55,38	25% Essig-
laun	$\text{MgOCO}_2=45,33$	13,59	47,26	31,74	44,62	säure.
		<u>28,76</u>		<u>71,14</u>		
6) Derselbe		21,66	53,96	32,91	54,99	25% Essig-
		18,48	46,04	26,95	45,01	säure.
		<u>40,14</u>		<u>59,86</u>		bei 20° C.
7) Derselbe		16,69	53,75	37,88	55,01	15% Essig-
		14,36	46,25	30,97	44,99	säure.
		<u>31,05</u>		<u>68,85</u>		
7a) Aus Sachsen	$\text{CaOCO}_2=52,77$	14,55	54,45	38,06	52,28	25% Essig-
	$\text{MgOCO}_2=42,55$	11,37	42,94	30,93	42,48	säure.
	$\text{FeOCO}_2=4,59$	0,70	2,61	3,81	5,24	
		<u>26,62</u>				

II. Kalkreichere Dolomite.

A.

B.

Gelöster Theil: Rückstand:

		a.	b.	a.	b.	
Analyse:		v. 100: Pro-	cental:	v. 100: Pro-	cental:	
8) Von der	$\text{CaOCO}_2=58,86$	13,32	68,00	45,61	56,56	Mit 50% Es-
Somma.	MgOCO_2	41,18	6,28	34,99	43,44	sigsäure.
		<u>100,04</u>	<u>19,60</u>	<u>80,60</u>		
9) Derselbe		18,51	66,04	40,33	55,72	Desgl. 20 Tg.
		9,06	33,96	32,10	44,28	
		<u>27,57</u>		<u>72,43</u>		
10) Derselbe		18,21	69,21	40,67	55,14	Mit 10% Es-
		8,10	30,79	33,08	44,86	sigsäure 48
		<u>26,31</u>		<u>73,75</u>		Stunden.
11) Derselbe		26,64	64,34	32,21	54,96	Desgl. bei
		14,70	35,66	26,41	45,04	20° C.
		<u>41,34</u>		<u>58,62</u>		

12) Von der	CaOCO ₂ =58,86	16,10	68,92	42,76	55,86	Mit 5 ⁰ / ₀ Es-
Somma.	MgOCO ₂	41,18	7,45	31,07	33,65	44,13 sigsäure bei
		100,04	23,55	76,41		20 ⁰ C.
13) Derselbe		29,23	62,88	29,63	55,32	Mit 20 ⁰ / ₀ Ci-
		17,25	37,12	23,93	44,68	tronens. 48
		46,48		53,56		Std. bei 0 ⁰
14) Von Brun-	CaOCO ₂ =58,36	22,53	64,14	36,03	55,43	Mit 50 ⁰ / ₀ Es-
eck	MgOCO ₂ =41,37	12,58	35,86	28,86	44,57	sigsäure,
	FeOCO ₂ = 0,25 ¹⁾	35,11		64,89		
		99,98				
15) Derselbe		31,96	63,60	27,24	54,55	Mit 25 ⁰ / ₀ Es-
		18,52	36,30	22,56	45,45	sigsäure.
		50,21		49,80		
16) Vom Thola-	CaOCO ₂ =57,4	36,39	59,16	20,91	54,32	Mit 15 ⁰ / ₀ Es-
berg.	MgOCO ₂ =38,0	22,48	36,55	15,42	40,07	sig. bei 20 ⁰
	FeOCO ₂ = 4,8	2,64	4,29	2,16	5,61	
		100,2	61,51	38,49		

III. Süßwasserdolomit von Steinheim.

A. B.

Gelöster Theil: Rückstand:

		a.	b.	a.	b.	
Analyse:		v. 100:	Pro-	v. 100:	Pro-	
			cental:		censal:	
17)	CaOCO ₂ =62,98	26,72	67,32	36,27	60,53	Mit 50 ⁰ / ₀ Es-
	MgOCO ₂ =36,61	12,97	32,68	23,64	39,47	sigsäure.
	Rückstand= 0,40 ²⁾	39,69		(0,40)		
		99,99		60,31		

1) Wurde nicht weiter berücksichtigt.

2) Organische Substanz, bei 100⁰ getrocknet. Wurde bei den Rückständen in Rechnung gebracht.

18)	CaOCO ₂ =62,98	42 66	65,59	20,32	58,81	Mit 25% Es-
	MgOCO ₂ =36,61	22,38	34,41	14,23	41,19	sigsäure.
	Rückstand= 0,40 ¹⁾	65,04		(0,40)		
		99,99		34,95		
19)		47,11	64,29	15,87	60,29	Mit 12% Es-
		26,16	35,71	10,85	39,71	sigsäure.
		73,27		(0,40)		
				27,12		
20)		38,52	65,41	24,46	60,12	Mit 5% Es-
		20,39	34,59	16,22	39,99	sigsäure.
		58,91		(0,40)		
				41,08		
21)		58,29	63,56	4,69	59,51	Mit 10% Ci-
		33,42	36,44	3,19	40,49	tronensäure.
		91,71		(0,40)		
				8,28		
22)		11,42	67,61	51,56	62,34	15 Sec. mit
		5,47	32,39	31,14	37,66	sehrschwach.
		16,89		(0,40)		Salzsäure bei
				53,10		18° C.

IV. Breunerit von Hall (Tirol).

Analyse:	A.		B.	
	Gelöster Theil:		Rückstand:	
	a.	b.	a.	b.
	v. 100: Pro-		v. 100: Pro-	
	cental:		cental:	
			(ohne Rückstand)	
23)	MgOCO ₂ =68,21	3,23 55,88	64,98	73,64 Mit 25% Es-
	FeOCO ₂ =20,81	0,68 11,76	20,13	22,81 sigsäure.
	CaOCO ₂ = 5,00	1,87 32,36	3,13	3,55
	Unlöslicher Rückstand= 6,01	5,78	6,01	(unlös. Rückst.)
			94,25	

1) Organische Substanz, bei 100° getrocknet. Wurde bei den Rückständen in Rechnung gebracht.

V. Magnesit.

Gelöst von 100: Rückstand:

24) Von Sna-	MgOCO ₂ =99,03	2,64	97,36	Mit 50% Es-
rum. Kry-	FeOCO ₂ = 0,71	Spuren		sigsäure.
stallisirt.				
25) Von Fran-	MgOCO ₂ =99,84	17,96	82,04	Desgl.
kenstein ;	Spuren SiO ₂ ; H ₂ O			
dicht,				
weiss. Sp.				
Gew. =				
2,702.				
26) Derselbe		41,76	58,24	Mit 10% Es-
				sigsäure.

Aus den gewonnenen Zahlen ergibt sich zunächst, dass von starker wie von verdünnter Essigsäure auch bei niedrigen Temperaturen die Bestandtheile des Dolomit in beträchtlichen Mengen gelöst werden und dass demzufolge eine auch nur annähernde Trennung desselben von Calcit auf diesem Wege nicht zu erreichen ist. Es zeigt sich ferner durchgängig, dass die Dauer der Einwirkung, der Konzentrationsgrad der Säure und die Temperatur vorzugsweise auf die Menge des Gelösten, in geringerem Grade auf das Mengenverhältniss der gelösten Carbonate von Einfluss ist. Die Menge des Gelösten wächst wie vorausszusehen mit zunehmender Wärme und mit der Dauer der Einwirkung; sie ist bei Anwendung verdünnter Essigsäure in der Regel grösser als bei stärkerer Concentration und erreicht — wenigstens bei den kalkreicheren Dolomiten der Tabellen II und III — ein Maximum bei Anwendung 12 procentiger Essigsäure. — Citronensäure zeigt im Allgemeinen eine viel grössere Energie als Essigsäure. Uebrigens ist die Löslichkeit sicher auch von dem Aggregationszustand und von dem Grad der Zerkleinerung abhängig.

Die meisten dieser Thatsachen waren wohl vorauszu-

sehen und haben desshalb keine grössere Bedeutung. Mehr Beachtung verdienen die Zusammensetzungsverhältnisse der gelösten und rückständigen Theile. Schon bei den Versuchen mit normalen Dolomiten zeigen sich darin Unterschiede, welche zwar gering sind aber doch über die Gränzen der analytischen Fehler hinausreichen und insgesamt in gleichem Sinne sprechen. Im Allgemeinen nähert sich die Zusammensetzung des Rückstandes in der ersten Versuchsreihe mehr der normaldolomitischen, als die des gelösten Theiles, welcher durchwegs einen höheren Magnesiagehalt besitzt als der ursprüngliche Dolomit. Das ergibt sich besonders deutlich bei dem Versuch Nr. 5 mit dem sehr nahe normal zusammengesetzten Dolomit vom Tribulaun und führt zu dem Satze, dass sich aus dem Normaldolomit die Magnesia leichter löse als der Kalk. Der Grund dieser Erscheinung lässt sich nicht auf die Löslichkeitsverhältnisse der entstehenden essigsauren Salze von Kalk und Magnesia zurückführen. Beide sind fast zerfliesslich und lösen sich in jeder Menge Wasser. Ueberdiess war stets ein reichlicher Ueberschuss des Lösungsmittels vorhanden, die Bildung schwerlöslicher basischer Magnesiasalze ausgeschlossen und durch das Fehlen von Essigsäure im ausgewaschenen Rückstand widerlegt.

Noch auffallender, aber in entgegengesetztem Sinne, wird der Unterschied in der Zusammensetzung des gelösten Theiles und des Rückstandes bei den kalkreicheren Dolomiten der Versuchsreihen II. und III. Bei diesen ist die Lösung viel reicher an Kalk als der ursprüngliche Dolomit, der Rückstand reicher an Magnesia. Letzterer kommt bei den Dolomiten der Gruppe II der Zusammensetzung des Normaldolomit um so näher, je kleiner seine Menge, je mehr gelöst ist. Man könnte daraus schliessen, dass diese Dolomite Gemenge aus Normaldolomit und Calcit seien. Die Folgerung muss aber desshalb bedenklich erscheinen,

weil zugleich sehr beträchtliche Mengen von Magnesia in Lösung gehen (bei Nr. 15 z. B. fast die Hälfte des vorhandenen Magnesiicarbonates) und weil auch krystallisirte Dolomite von ähnlicher Zusammensetzung (Nr. 16 vom Tholaberg) sich gleich verhalten; vollkommen unvereinbar mit jener Annahme ist das merkwürdige Verhalten des Dolomits der III. Versuchsreihe, bei welchem die Operation in keinem Falle zu normaldolomitisch zusammengesetzten Rückständen führte, selbst wenn man die Lösung sehr weit fortschreiten liess. (In einem Versuche, Nr. 21, betrug die Menge des Rückstandes nur noch 8,23% von dem angewandten Pulver, die Zusammensetzung desselben war aber fast die gleiche wie bei dem Versuch Nr. 17 mit demselben Dolomit, wobei 60% Rückstand geblieben waren). Dabei muss es auffallen, dass die gelösten Antheile der Dolomite unter II fast dieselbe Zusammensetzung haben wie die von III.

Obwohl sich in den vorliegenden Versuchsreihen eine gewisse Gleichartigkeit und Bestimmtheit der Erscheinungen nicht verkennen lässt, wird es doch schwer, über die Ursachen und den Zusammenhang derselben zu einem haltbaren Schluss zu kommen. Die Differenzen in der Zusammensetzung der gelösten und rückständigen Theile aller Dolomite müssen als das Ergebniss fractionirter Lösungen angesehen werden. Solche können aber bei homogenen Körpern nicht stattfinden, wenn nicht zugleich Umsetzungen in neue Verbindungen von ungleicher Lösbarkeit auftreten. Die Vorgänge bei der Auflösung des Polyhalit, Glauberit und Syngenit in Wasser gründen sich auf eine Zersetzung dieser homogenen Körper durch das Wasser, wobei sich schwerlöslicher Gyps und leichtlösliches Alkalisulfat bilden und zugleich trennen; ein gleiches gilt von dem Verhalten des Carnallit bei unzureichendem Zutritt von Wasser, wobei zerfliessliches Chlormagnesium von min-

der leicht löslichem Sylvin sich scheiden lässt ¹⁾; auch die Zerlegung von Apatit durch kochendes Wasser in Chlorcalcium und phosphorsauren Kalk ²⁾ und viele andere Vorgänge z. B. die Zersetzung der Silicate durch Säuren etc. gehören in diese Reihe von Erscheinungen, können aber doch nicht als Analoga für die Zerlegung der Dolomite durch Essigsäure betrachtet werden. Freilich ist der letztere Vorgang auch keine einfache Lösung sondern eine Zersetzung, wobei sich neue Verbindungen, — die Acetate von Kalk und Magnesia — bilden. Diese sind aber so leicht und gleichmässig löslich, dass der Vorgang bei genügendem Ueberschuss des Lösungsmittels sich von dem einer einfachen Lösung kaum mehr unterscheidet. Es musste nahe liegen, an eine ungleiche Löslichkeit der beiden essigsäuren Salze zu denken und darauf die Unterschiede in der Zusammensetzung des gelösten und rückständigen Theiles zurückzuführen. Ein directer Versuch spricht jedoch gegen diese Erklärungsweise. Ein Gemenge aus

73,0 kohlensaurem Kalk

27,0 kohlensaurer Magnesia

wurde in Essigsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Staubtrockniss abgedampft, das Pulver gut gemengt und mit einer geringen Menge Wasser so rasch ausgelaugt, dass ein guter Theil ungelöst blieb; die auf diese Weise getrennten Mengen wurden für sich analysirt und ergaben:

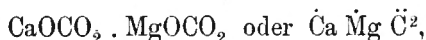
A. Lösung:	B. Rückstand:
$\text{CaOCO}_2 = 72,8$	73,2
$\text{MgOCO}_2 = 27,2$	26,8

1) Bischof, Steinsalzbergwerke bei Stassfurth 1864; Tschermak Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 1868, 58, 144.

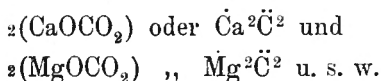
2) H. Rose, Pogg. Ann. 1851, 42, 559.

Die Differenzen liegen wohl innerhalb der analytischen Fehlergrößen, wenn man nicht daraus entnehmen will, dass die essigsäure Magnesia um ein Geringes leichter löslich sei als der essigsäure Kalk; ob sich aber daraus so grosse Unterschiede erklären lassen, wie die bei den Lösungsversuchen mit Essigsäure erzielten, muss doch sehr fraglich erscheinen.

Neuerdings hat die Anschauung grosse Verbreitung gefunden, dass der Normaldolomit — wenigstens in seinen krystallisirten Varietäten — eine homogene chemische Verbindung ¹⁾, ein Doppelsalz ²⁾ der Carbonate von Kalk und Magnesia sei und dass auch den übrigen Mineralien der Gruppe ähnliche chemische Verbindungen als isomorphe Componenten zu Grunde lägen. Die chemische Formel des Normaldolomit müsste demgemäss mit



die des Calcit, Magnesit etc., um die für die Isomorphie nöthige Analogie festzuhalten, mit



gegeben werden. Aus dem Umstande, dass die Mehrzahl der Braunspäthe, Ankerite etc. ziemlich genau der Formel $(m \dot{\text{Ca}} \dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}}^2 + n \dot{\text{Ca}} \dot{\text{Fe}} \ddot{\text{C}}^2)$ entspricht ³⁾ und aus der überraschenden Analogie, welche sich darin mit der Zusammensetzung der Diopside aus den Componenten $m \dot{\text{Ca}} \dot{\text{Mg}} \ddot{\text{Si}}^2 +$

1) J. Roth, Allg. u. chem. Geologie I, 52.

2) G. Bischof Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, 2. Aufl., II, 128, 131.

3) Vgl. E. Boricky über die Zusammensetzung der Ankerite, Tschermak Min. Mitth. 1876, 47 ff.

n Ca Fe Si^2 ⁴⁾ zeigen würde, erwächst der Theorie eine beachtenswerthe Unterstützung. Allein die Möglichkeit, normale Dolomite durch Lösung zu fractioniren, stimmt nicht damit überein. Viel besser lässt sich die Gesammtheit der vorliegenden Thatsachen mit der u. a. von Rammelsberg vertretenen Ansicht in Einklang bringen, wonach die Dolomite etc. isomorphe Mischungen aus den einfachen Carbonaten von Kalk, Magnesia etc. sind. Der grössere Widerstand der krystallisirten kohlensauren Magnesia (Magnesit) gegen die Auflösung im Vergleich mit Calcit ist bekannt und auch in den vorliegenden Versuchen ziffermässig ausgedrückt (Nr. 24). Man darf aber den Widerstand gegen die Trennung der Moleküle durch die Lösung nicht mit der Löslichkeit in quantitativem Sinne verwechseln, d. h. mit der Menge, in welcher eine Substanz sich überhaupt bis zur Sättigung in einer Flüssigkeit auflöst. Diese ist bei den Magnesiasalzen im allgemeinen sogar grösser als bei den Kalksalzen, z. B. bei den Sulfaten beider. So wird es einerseits erklärlich, wie die Widerstandsfähigkeit der Magnesitmoleküle den in der Krystallpartikel des Dolomit symmetrisch zwischengelagerten Calcit vor der Auflösung schützen und diese im ganzen dadurch verzögern kann, andererseits aber auch, wie die Lösung sogar etwas mehr Magnesia aufnehmen kann, sobald sie einmal vor sich geht.

Bei kalkreicheren Dolomiten ist die Zahl der Calcitmoleküle in der Krystallpartikel eine grössere als die der Magnesitmoleküle; letztere werden den Calcit nicht mehr in dem gleichen Maasse vor der Auflösung schützen und man kann sich, anknüpfend an die Idee einer symmetrischen Anordnung der Moleküle, unschwer eine Vorstellung davon machen, wie in solchem Falle eine das Zusammensetzungs-

4) Vgl. Tschermak in dessen Min. Mitth. 1871. 30 und Dölter, ebend. 1877, 3. Hft. und 1879, 200.

verhältniss weit übersteigende Menge von Calcit gelöst werden kann.

Wenn auch die für eine Reihe von analogen Problemen wichtige Frage nach der Constitution des Dolomit durch die vorliegende Untersuchung in keiner Richtung entschieden werden konnte, so mögen darin doch vielleicht Stützpunkte liegen, die im Zusammenhang mit anderen künftig einmal eine Grundlage für die Lösung der Aufgabe bilden können.
