

Über die bei der Hydrolyse der Plagioklase und einiger Karbonatminerale nachgewiesene Wasserstoffion-Konzentration

Von

Yosiharu UMEGAKI

(Geologisch-Mineralogisches Institut, Kaiserliche Universität zu Kyoto)

Mit 8 Text-figuren

(Eingegangen am 6. Februar, 1938)

Inhalt

	Seite
Einführung	141
Methodisches	142
Experimentelles	144
Folgerung	149
Zusammenfassung	153

Einführung

Es steht ausser allem Zweifel, dass einerseits die Behandlung der zur Wasserstoffion-Konzentration in Beziehung stehenden Probleme, wie dies schon von CLARK,¹⁾ ATKINS,²⁾ STEVENS³⁾ usw. angedeutet wurde, eine wichtige Rolle im Gebiet der Geochemie spielt, während andererseits die z. B. von Prof. YAMADA⁴⁾ und seinen Assistenten ausgeführte Messung des pH-Wertes beim Erzbehacken eine ebenso wenig zu vernachlässigende Aufgabe darstellt. Unter Berücksichtigung dieser Umstände hat der Verfasser auf die Anregung von Prof. MATSUBARA die bei der Hydrolyse der Plagioklase und einiger Karbonatminerale im Wasser gewonnenen pH-Werte gemessen und zudem hierbei die beachtenswerte Tatsache feststellen können, dass die in dem von BOWEN⁵⁾ untersuchten, binären System zwischen Albit und Anorthit be-

1) W. M. CLARK, The determination of hydrogen ions, (1928), 549.

2) W. R. G. ATKINS, Royal Dublin Soc. Sci. Proc., 19 (1930), 455.

3) R. E. STEVENS, J. Wash. Acad. Sci., 22 (1932) 540;

U. S. Dep. Int. Geol. Surv., Prof. Papers, 185 A (1934), 1.

4) G. YAMADA, Anniv. Vol. ded. Prof. SAITO, (1932), 26 usw.

5) N. L. BOWEN, Amer. J. Sci., 35 (1913), 577.

stehende, ununterbrochene Beziehung auch mit der Änderung der pH-Werte beweisbar ist. Im Falle von Karbonaten mannigfache Resultate infolge der verschiedenen Basizität der einzelnen Mineralien ergibt. Hiernach scheint es möglich zu sein, die Gleichgewichtsverhältnisse der betreffenden Mineralien im Wasser zu erschliessen. Für die mit den pH-Werten des Grundwassers in der Tiefe der Erdrinde in Beziehung stehenden Anschauungen von SCHNEIDERHÖHN,¹⁾ MATSUBARA,²⁾ HIMMEL³⁾ usw. lässt sich hier auch eine Erklärung finden.

Methodisches

Zur Messung der pH-Wertes in einer Lösung kann man im allgemeinen das elektrische Verfahren anwenden: Wird die elektromotorische Kraft, mit E Volt ausgedrückt, der aus der gesättigten Kalomel- und eine Wasserstoffgas-Elektrode von beliebiger Konzentration $[H^+]$ bestehenden galvanischen Kette gemessen und jede Potentialdifferenz sowohl zwischen Kalomel- und normaler Wasserstoffgas-Elektrode, als zwischen letzterer und der betreffenden Wasserstoffgas-Elektrode mit E_1 und E_2 Volt bezeichnet, so muss E der algebraischen Summe von E_1 und E_2 gleich sein. Also ergibt sich:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ &= E_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[H^+]} \end{aligned}$$

Da hier $R=1,986 \times 4,189$ Volt Coulomb und $F=96540$ Coulomb sind, ist

$$\begin{aligned} E &= E_1 + \frac{1,986 \times 4,189 T}{0,4343 \times 96540} \log \frac{1}{[H^+]} \\ &= E_1 + 0,0001984 T \log \frac{1}{[H^+]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Folglich ist } \text{pH} &= \log \frac{1}{[H^+]} \\ &= \frac{E - E_1}{0,0001984 T} \end{aligned}$$

Da hier die Experimente bei 25°C, 760 mmHg ausgeführt worden sind und $E_1=0,2458$ Volt ist, so folgt schliesslich:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{E - 0,2458}{0,0001984(273,1 + 25)} \\ &= \frac{E - 0,2458}{0,0591}, \end{aligned}$$

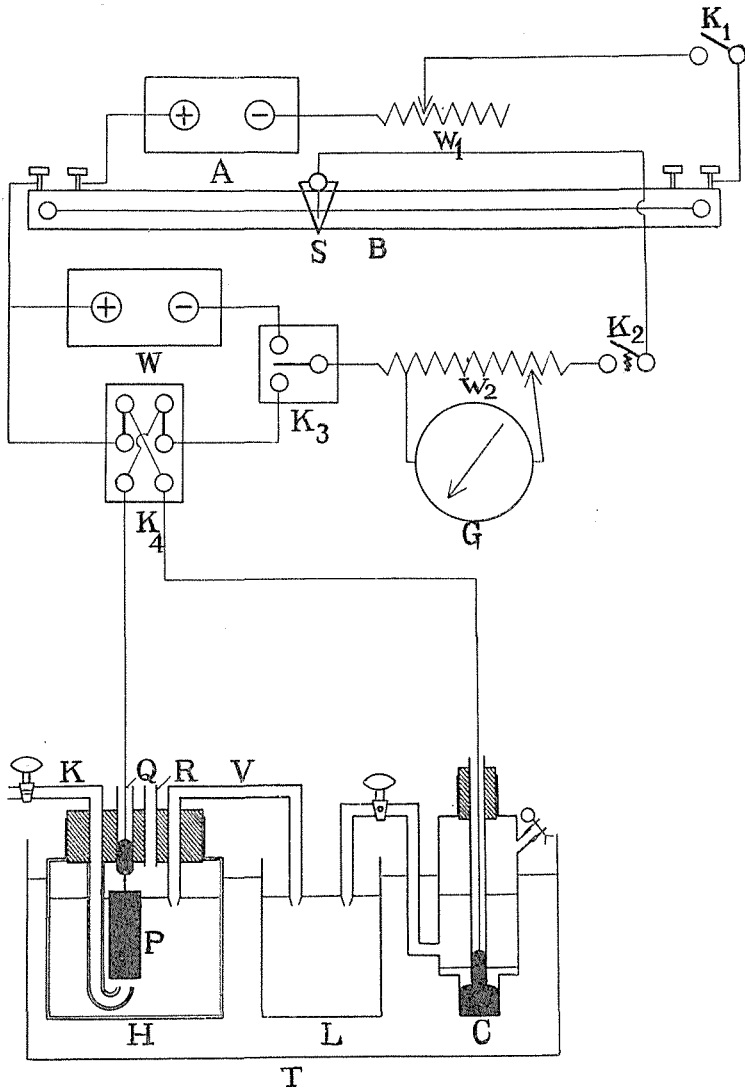
wobei jedoch das Diffusionspotential wegen der innerhalb engster Grenzen schwankenden Messungsfehler vernachlässigt worden ist. Wenn man nur die elektromotorische Kraft E der betreffenden Kette betrachtet, so wird der beliebige pH-Wert nach der oben genannten Formel berechnet.

1) H. SCHNEIDERHÖHN, Fortschr. Min. Krist. Pet., 9 (1924), 93.

2) A. MATSUBARA, Die elektrischen Forschungsmethoden je nach den Umständen der Untererde (japanisch), IWANAMI Lehrs., (1934), 8. 32.

3) H. HIMMEL, N. Jb. Min. Geol. Pal., Ref. 1 (1935), 523.

Fig. 1



Im folgenden geben wir hier sowohl die Schemata zum Messen wie auch die verwendeten Apparate in Fig. 1 wieder. Mit der gesättigten Kalomel(C)- und Wasserstoffgas-Elektrode(H), die in einen Thermostat(T) von 25°C eingelegt werden, wird eine galvanische Kette gebildet. Das Gefäß(H), das einen Inhalt von ca. 70 ccm hat, wird mit einem Gummistöpsel verschlossen, durch welchen folgende Rohre eingeführt sind: das Wasserstoffgas-Leitungsrohr(K), das Elektrode-Rohr(Q), an welchem das mit dem Platinmoor bedeckte Platinblech(P) hängt, das Gas-Ausgangsrohr(R), durch welches auch die Probe ins Gefäß hineingebracht wird, und das Heberrohr(V), das mit dem mit der

gesättigten Chlorkalium-Lösung geronnenen Agar-agar gefüllt wird. Dabei ist es natürlich nötig, das Innere des Gefäßes und die ins Wasser eintauchenden Teile der Rohre mit einer dünnen Paraffinschicht zu bedecken, das durch Rohr(K) eingeführte Wasserstoffgas, womit die Oberfläche des Platinbleches gesättigt und auch die Lösung im Gefäß umgerührt wird, vollkommen zu reinigen^{1,2)} und die Gas-Leitungsgeschwindigkeit konstant zu regulieren. In das Becherglas(L) wird gesättigte Chlorkalium-Lösung gefüllt, womit beide Electroden verbunden werden. Es ist nun (A) der Akkumulator von 6 Volt, (B) die WHEATSTONSche Brücke, auf welcher das Kontaktinstrument(S) geleitet wird, (W) die Normalzelle, (G) das Galvanometer von LEEDS u. NORTHROP, W_1 und W_2 je der für die Messung passend regulierte Widerstand. Der elektrische Kreis von (A) sowie der von (G) werden jeder mit K_1 und K_2 eingeschaltet; der Kreis ausser der WESTONSchen Kette noch der elektromotorischen Kraft mit K_3 abwechselnd hergestellt, wobei die Richtung des Stroms der letzteren mit K_4 geändert wird. Dadurch wird die elektromotorische Kraft zwischen der beliebig konzentrierten Wasserstoffgas- und gesättigten Kalomel-Elektrode nach der gewöhnlichen Potentiometrie gemessen.

Experimentelles

In genau 50 ccm reinst destillierten Wassers, dessen pH-Wert ausser mit Schwefelsäure noch mit Natriumhydroxyd beliebig reguliert worden war, wurden 0,1 g-0,5 g der auf das feinste pulverisierten, d. h. das 200 Sieb passierenden Proben gegeben, wonach die Versuche unter den Bedingungen von 25°C, 760 mmHg stattfanden.

(A) Versuche mit Plagioklas

Nach quantitativer Analyse von Alkali, Kalk, Kiesel- und Tonerde, deren Resultate in Tabelle 1 wiedergegeben wurden, hat die Bestimmung der einzelnen Plagioklase ohne Rücksicht auf Verunreinigungen der Probe stattgefunden, obgleich sich hierbei deswegen geringe Fehler nicht umgehen liessen.

Daraus werden die folgenden Werte berechnet:

Albit	$Ab_{98}An_2$
Oligoklas	$Ab_{84}An_{16}$
Andesin	$Ab_{69}An_{31}$
Labrador	$Ab_{45}An_{55}$
Anorthit	Ab_7An_{93}

Leider konnte der Verfasser nur bei Bytownit, da keine reine Probe vorhanden war, keine Untersuchung vornehmen.

Das Verhältnis zwischen dem pH-Wert und der Zeitdauer der Reaktion bei der Hydrolyse der einzelnen Plagioklase findet sich in den nachstehenden Tabellen (Tab. 2-6) und Figuren dargestellt.

1) L. MOSER, Die Reindarstellung von Gasen, (1920), 39.

2) S. HAKOMORI, J. Elektrochem. Ass. Japan, Vol. 5, No. 12, (1937), 37.

Tabelle 1.

Mineral	Exp. Nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Summe
Albit	1	68,00	20,08	0,60	11,39	0,10	0,04			100,21
	2	67,50	20,00	0,58	11,25	0,14	0,06	0,01		99,54
Oligoklas	1	61,13	24,48	5,25	8,72	0,28	0,01	0,02		99,89
	2	62,00	23,24	4,83	8,98	0,32	0,02	0,02		99,41
Andesin	1	57,80	26,75	8,54	6,75	0,01	0,20	0,10		100,15
	2	57,71	26,74	8,50	6,73	0,02	0,28	0,15		100,13
Labrador	1	52,77	30,17	12,63	4,19	0,10	0,83	0,08	0,01	100,78
	2	52,08	30,00	12,20	4,10	0,13	1,03	0,10		99,64
Anorthit	1	44,77	36,42	18,99	0,40	0,08	0,02	0,10		100,78
	2 ¹⁾	44,49	36,00	19,49	0,59	0,03	0,08	0,04		100,72

Albit aus Moss, Norwegen; Oligoklas aus Bamle, Norwegen; Labrador aus Labrador; Andesin aus Iozima; Anorthit aus Miyakezima.

Tabelle 2 (Albit)

Zeitdauer (in Minuten)	pH												
	Versuche mit												
	0,1 g				0,3 g				0,5 g				
0	5,74	6,20	6,72	7,09	7,21	6,23	6,80	7,06	7,24	6,28	6,75	7,10	7,28
5	6,21	6,91	7,38	7,58	8,05	6,59	7,21	7,62	7,90	6,79	7,40	7,80	8,23
10	6,38	7,39	7,55	7,78	8,26	7,00	7,79	7,88	8,03	7,11	7,71	8,02	8,39
15	6,47	7,64	7,69	7,87	8,31	7,42	8,03	8,03	8,10	7,59	8,00	8,20	8,50
20	6,64	7,75	7,79	7,95	8,34	7,71	8,19	8,18	8,20	7,82	8,22	8,32	8,52
25	6,74	7,82	7,90	8,03	8,38	8,00	8,30	8,30	8,29	8,03	8,31	8,40	8,51
30	6,80	7,98	8,09	8,11	8,40	8,15	8,37	8,40	8,38	8,28	8,40	8,47	8,53
35	6,84	8,10	8,15	8,18	8,43	8,29	8,41	8,47	8,47	8,35	8,46	8,49	„
40	6,98	8,22	8,25	8,26	8,45	8,39	8,45	8,50	8,49	8,40	8,48	„	„
45	7,02	8,31	8,36	8,35	8,46	8,43	8,47	8,51	8,50	8,46	„	„	„
50	7,03	8,41	8,42	8,43	8,48	8,47	8,48	„	„	8,47	„	„	„
55	7,04	8,45	8,43	8,45	„	8,46	„	„	„	„	„	„	„
60	7,05	8,46	„	„	„	8,49	„	„	„	„	„	„	„
75	7,06	8,47	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
90	7,07	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
120	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
Mittlerer Wert	8,46				8,50				8,49				

1) H. S. WASHINGTON bei S. KÖZU, Sci. Rep., Tohoku Imp. Univ., II Ser., No. 1 (1914), 23.

Tabelle 3 (Oligoklas)

Zeitdauer (in Minuten)	pH											
	Versuche mit											
	0,1 g				0,3 g				0,5 g			
0	6,18	6,66	7,05	7,15	6,19	6,47	7,09	7,29	6,25	6,80	7,11	7,59
5	6,51	6,89	7,11	7,41	6,46	7,09	7,39	7,51	6,88	7,19	7,39	7,97
10	6,75	7,06	7,30	7,62	6,70	7,25	7,66	7,70	7,24	7,51	7,60	8,19
15	7,00	7,31	7,59	7,83	7,11	7,40	7,86	7,94	7,54	7,81	7,85	8,29
20	7,30	7,65	7,81	8,03	7,41	7,63	8,01	8,09	7,83	8,13	8,12	8,37
25	7,60	7,89	8,03	8,18	7,68	7,87	8,10	8,20	8,15	8,21	8,30	8,39
30	7,85	8,05	8,20	8,30	7,90	8,05	8,24	8,31	8,29	8,27	8,37	„
35	8,07	8,12	8,31	8,33	8,07	8,24	8,27	8,33	8,34	8,30	„	„
40	8,13	8,20	8,38	8,35	8,26	8,31	8,30	8,34	8,35	8,31	„	„
45	8,30	8,25	8,39	8,36	8,29	8,35	8,32	„	„	„	„	„
50	8,37	8,30	„	„	8,30	8,36	„	„	„	„	„	„
55	8,39	8,31	„	„	8,31	„	„	„	„	„	„	„
60	8,40	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
90	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
120	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
Mittlerer Wert	8,37				8,33				8,36			

Tabelle 4 (Andesin)

Zeitdauer (in Minuten)	pH											
	Versuche mit											
	0,1 g				0,3 g				0,5 g			
0	6,23	6,81	7,03	7,24	6,28	6,83	7,05	7,22	6,26	6,74	7,10	7,30
5	6,79	7,00	7,26	7,45	6,65	7,28	7,55	7,56	6,69	7,10	7,40	7,66
10	7,18	7,20	7,46	7,68	6,98	7,60	7,78	7,86	7,03	7,54	7,63	7,86
15	7,40	7,43	7,67	7,88	7,28	7,81	7,90	8,00	7,40	7,90	7,87	8,06
20	7,63	7,64	7,83	8,01	7,54	7,91	8,06	8,10	7,79	8,06	8,09	8,18
25	7,85	7,86	7,96	8,10	7,76	8,01	8,13	8,14	8,00	8,12	8,13	8,20
30	7,94	7,99	8,09	8,15	7,99	8,10	8,15	8,16	8,10	8,13	8,15	„
35	8,06	8,09	8,14	8,16	8,10	8,12	8,16	8,17	8,12	8,15	8,16	„
40	8,11	8,13	8,17	8,18	8,14	8,14	„	„	8,13	„	„	„
45	8,13	8,17	8,16	„	8,15	8,13	„	„	„	„	„	„
50	8,14	8,20	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
55	8,15	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
60	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
90	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
120	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
Mittlerer Wert	8,17				8,15				8,16			

Tabelle 5 (Labrador)

Zeitdauer (in Minuten)	pH											
	Versuche mit											
	0,1 g				0,3 g				0,5 g			
0	6,16	6,65	7,10	7,27	6,30	6,81	7,01	7,19	6,20	6,77	7,01	7,20
5	6,73	7,10	7,37	7,44	6,59	7,04	7,30	7,56	6,72	7,02	7,39	7,66
10	7,00	7,39	7,50	7,58	6,83	7,31	7,42	7,81	7,00	7,30	7,60	7,87
15	7,18	7,50	7,60	7,70	7,11	7,50	7,58	7,90	7,32	7,59	7,76	8,04
20	7,35	7,62	7,73	7,84	7,30	7,70	7,70	7,96	7,60	7,71	7,90	8,06
25	7,52	7,74	7,85	7,96	7,50	7,79	7,80	8,00	7,73	7,92	7,97	„
30	7,65	7,83	7,93	7,98	7,69	7,84	7,88	8,01	7,92	7,95	8,00	„
35	7,78	7,90	7,96	8,00	7,76	7,87	7,92	„	7,95	7,96	„	„
40	7,87	7,97	8,00	„	7,84	7,86	7,94	„	7,97	„	„	„
45	7,96	7,98	8,02	„	7,88	„	„	„	„	„	„	„
50	8,00	7,99	„	„	7,90	„	„	„	„	„	„	„
55	8,01	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
60	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
99	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
120	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
Mittlerer Wert	8,01				7,93				8,00			

Tabelle 6 (Anorthit)

Zeitdauer (in Minuten)	pH											
	Versuche mit											
	0,1 g				0,3 g				0,5 g			
0	6,16	6,68	7,08	7,19	6,20	6,89	7,09	7,15	6,23	6,77	7,03	7,28
5	6,56	7,13	7,38	7,49	6,56	7,04	7,36	7,36	6,50	6,90	7,24	7,37
10	6,70	7,38	7,59	7,62	6,80	7,22	7,50	7,49	6,78	7,06	7,35	7,48
15	6,96	7,60	7,63	7,68	7,11	7,38	7,64	7,63	7,05	7,24	7,47	7,59
20	7,21	7,63	7,70	7,74	7,38	7,48	7,70	7,75	7,32	7,44	7,58	7,63
25	7,43	7,71	7,73	7,78	7,51	7,59	7,80	7,77	7,50	7,62	7,69	7,68
30	7,54	7,73	7,75	7,81	7,60	7,64	7,84	7,78	7,63	7,70	7,73	7,70
35	7,63	7,75	7,78	„	7,66	7,69	7,86	„	7,73	7,76	7,76	7,75
40	7,75	7,76	7,79	„	7,69	7,70	7,88	„	7,80	7,78	7,77	„
45	7,77	„	„	„	7,68	„	„	„	7,81	7,79	„	„
50	„	„	„	„	7,69	„	„	„	„	„	„	„
55	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
60	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
90	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
120	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
Mittlerer Wert	7,78				7,76				7,78			

Alle Versuchsergebnisse werden in Fig. 7 zusammengefasst, in der die mittleren pH-Werte von jedem Plagioklas aufgezeigt werden. Im Gegensatz zu den von STEVENS und TAMM¹⁾ angegebenen höheren pH-Werten für Albit, Labrador und Oligoklas hat der Verfasser obige Ergebnisse gewonnen, wonach er aber bemerken konnte, dass alle Plagioklase bei ihrer Hydrolyse aufwiesen und jeder ausserdem einen bestimmten pH-Wert zeigte, unabhängig von dem anfänglichen pH-Wert des Wassers oder der Menge der benutzten Probe; obwohl es natürlich klar ist, dass sich das Gleichgewicht, um so schneller einstellt, je grösser die Probemenge ist.

(B) Versuche mit Karbonatmineralien

Unter Beobachtung aller Bedingungen der ersten Versuche wurden je 0,5 g von den verschiedenen gepulverten Mineralien genommen und die reinsten sorgfältig ausgewählt, ohne dass ihre Zusammensetzung bestimmt wurde. Das Verhältnis zwischen dem bei Hydrolyse der Proben gewonnenen pH-Wert und der Zeitdauer der Reaktion war wie folgt.

Tabelle 7 a.

Zeitdauer (in Minuten)	pH									
	1. Calcit		2. Strontianit		3. Dolomit		4. Magnesit		5. Aragonit	
0	6,57	7,09	6,94	7,08	6,83	7,11	6,74	7,09	6,62	7,49
5	9,00	9,03	9,45	9,42	8,98	9,08	8,47		8,73	8,90
10	9,36	9,50	9,50	9,48	9,09	9,10	8,92	8,78	8,85	9,05
15	9,49	9,53	9,52	9,51	9,13	9,18	9,03	9,07	8,95	9,08
20	9,57	9,56	9,53	9,52	9,15	9,19	9,05	9,09	9,03	9,09
25	9,59	9,57	9,54	9,53	9,16	9,20	9,08	9,10	9,05	„
30	9,60	9,60	„	9,52	9,21	9,22	9,09	9,11	9,07	9,10
35	9,62	9,63	„	„	9,22	9,24	9,11	9,12	9,09	9,11
40	9,63	9,64	„	„	9,23	9,25	9,12	9,14	„	9,12
45	„	9,65	„	„	9,24	9,26	9,13	9,16	„	„
50	„	„	„	„	9,25	9,28	9,14	9,17	„	„
55	„	„	„	„	9,26	„	„	„	„	„
60	„	„	„	9,53	„	„	„	„	„	„
90	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
120	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„

Calcit aus dem Ani-Bergwerk; Strontianit aus Bernardino, California; Dolomit aus dem Kinka-Bergwerk; Magnesit aus Niuhsbinshan, Manchoukuo; Aragonit aus Tairamura, Nagano.

1) O. TAMM, Chem. Erde, Bd. 4 (1930), 420.

Tabelle 7 b.

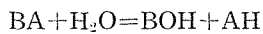
Zeitdauer (in Minuten)	pH										
	6. Manganspat		7. Eisenspat		8. Cerussit			9. Malachit		10. Zinkspat	
0	6,90	7,00	6,59	7,06	6,86	6,59	7,10	6,86	7,00	6,65	7,03
5	6,95	7,20	„	6,89	5,99	6,32	6,86	6,69	6,89	4,54	4,93
10	7,05	7,23	6,62	6,83	„	6,28	6,52	6,48	6,73	4,35	4,50
15	7,14	7,24	6,65	6,82	6,00	6,27	6,39	6,29	6,50	4,02	4,12
20	7,18	7,26	6,67	6,80	6,03	„	6,36	6,07	6,29	3,96	4,00
25	7,21	7,28	6,69	6,79	6,07	6,26	6,34	5,98	6,00	„	3,93
30	7,24	7,30	6,70	6,78	6,11	„	„	5,90	5,90	3,95	3,90
35	7,26	7,32	6,72	6,77	6,15	6,25	6,33	5,87	5,83	3,94	3,88
40	7,28	7,35	6,73	6,76	6,17	6,23	„	5,83	5,82	3,92	3,87
45	7,30	7,37	„	6,74	6,20	„	6,32	5,80	5,83	„	„
50	7,31	7,38	6,74	6,73	6,23	6,23	6,31	5,81	„	3,91	3,86
55	7,35	7,39	6,75	„	6,25	„	„	„	„	„	„
60	7,36	„	„	„	„	6,22	„	„	„	„	„
90	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
120	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„

Manganspat aus Tosibetu, Hokkaido; Eisenspat aus Wissen, Deutschland; Cerussit aus dem Ogoya-Bergwerk; Malachit aus dem Ani-Bergwerk; Zinkspat aus Kiura, Oita.

Obige Versuche lassen die merkwürdige Tatsache erkennen, dass die Erdalkal karbonate stets die höchsten pH-Werte, die anderen dagegen verschiedene Werte aufweisen; wobei ausserdem zu beachten ist, dass alle diese Mineralien, wenn auch innerhalb beschränkter Grenzen, die Tendenz, als Puffer zu wirken, aufweisen. In Fig. 8 werden die Resultate zusammengefasst.

Folgerung

Das aus der starken Base BOH und schwachen Säure AH bestehende Salz BA dissoziiert im Wasser gemäss:



Trotzdem der auf der elektrolytischen Dissoziation der Säure beruhende $[H^+]$ Wert sehr gering ist, zeigt der $[OH^-]$ Wert dennoch infolge des ausserordentlich hohen Dissoziationsgrades der Base eine höhere Grösse, da K_W des Wassers konstant ist.

Aus diesem Grund ist es möglich, das Auftreten der höheren pH-Werte bei der Hydrolyse der aus Alkali- oder Erdalkalihydroxyd und Kieselsäure zusammengesetzten Plagioklase zu verstehen, da das erstere eine starke Base, die letztere dagegen eine schwache Säure ist. Ferner ist es klar, dass der Unterschied in den pH-Werten der einzelnen Plagioklasarten auf dem Grad

Fig. 2 (Albit)

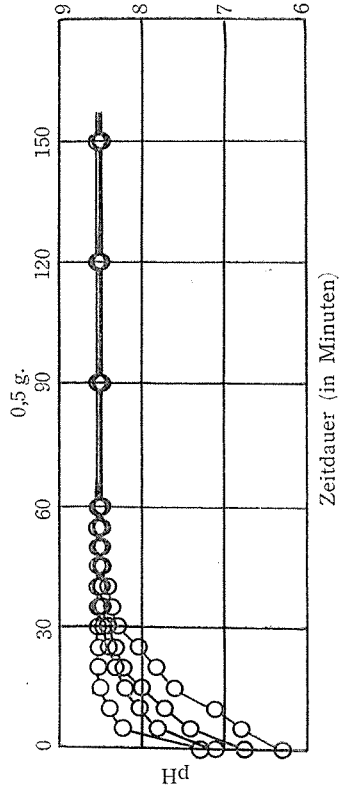
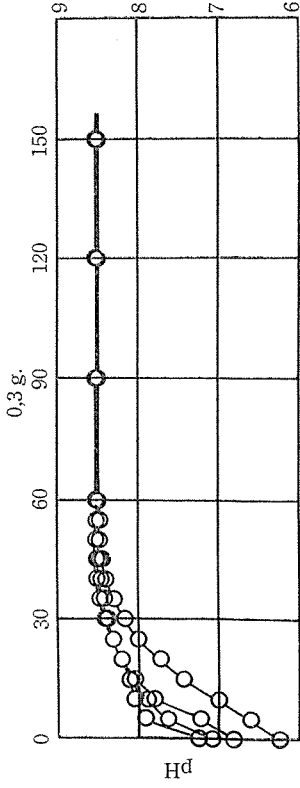
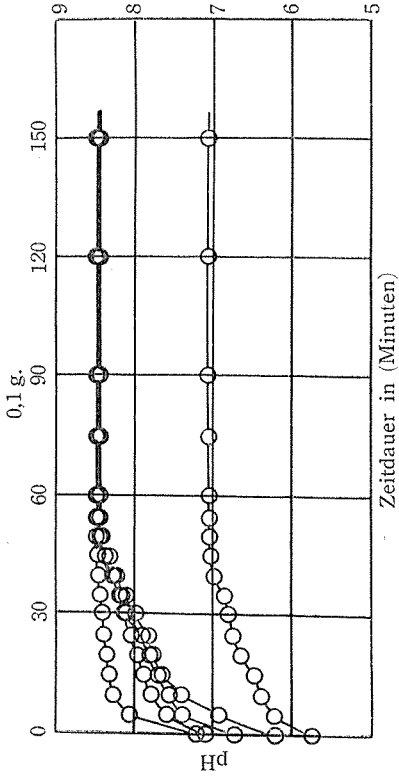


Fig. 3 (Oligoklas)

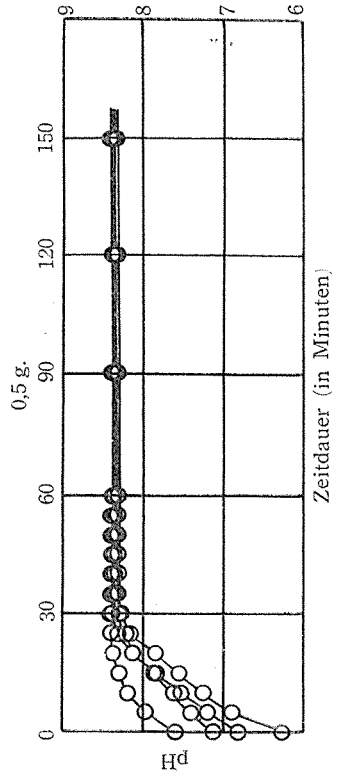
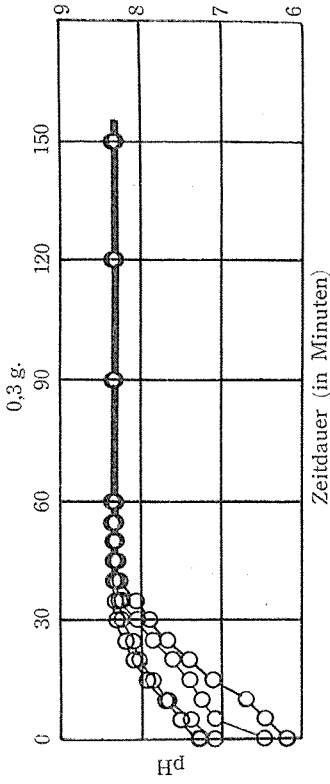
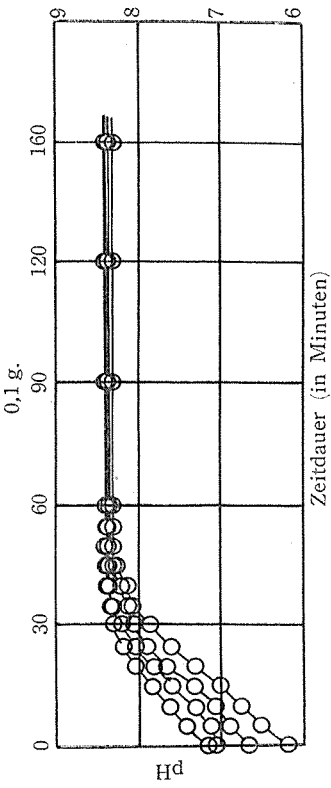


Fig. 4
(Andesin)

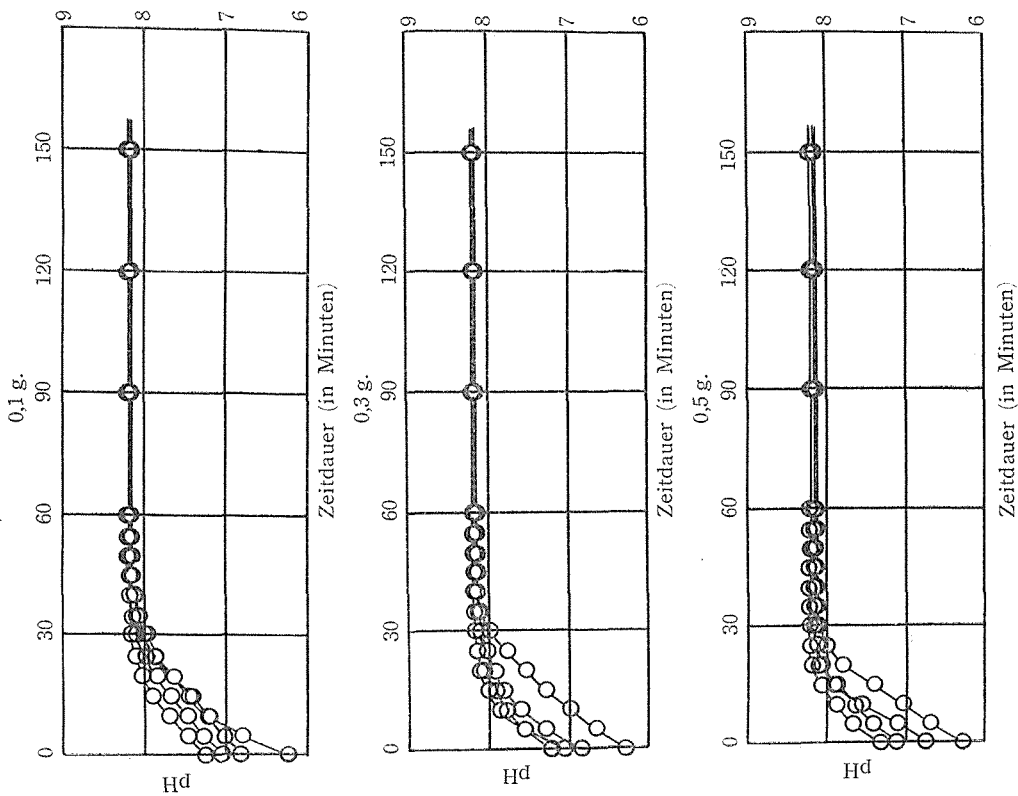


Fig. 5
(Labrador)

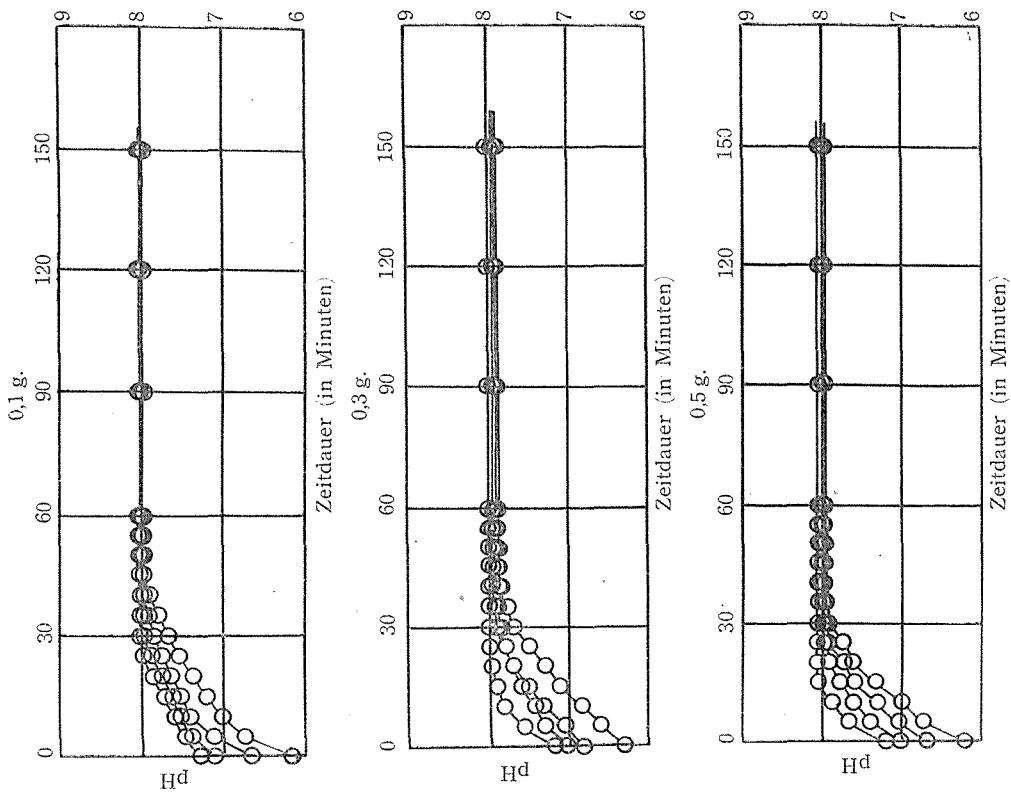


Fig. 6
(Anorthit)

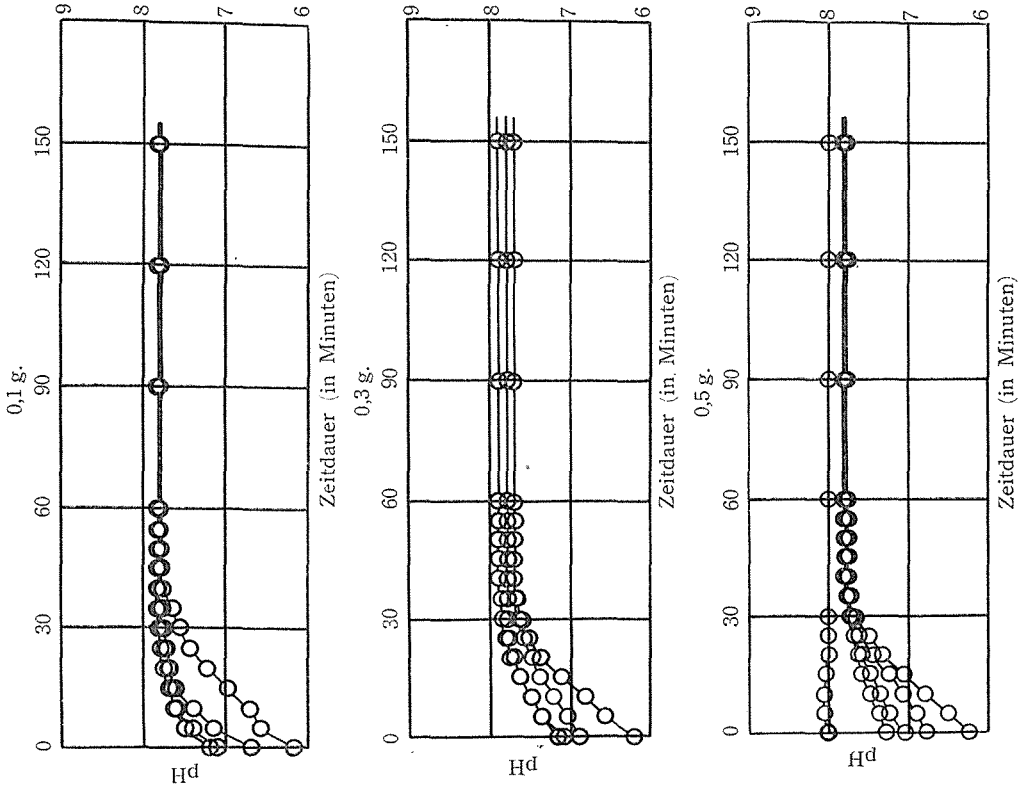
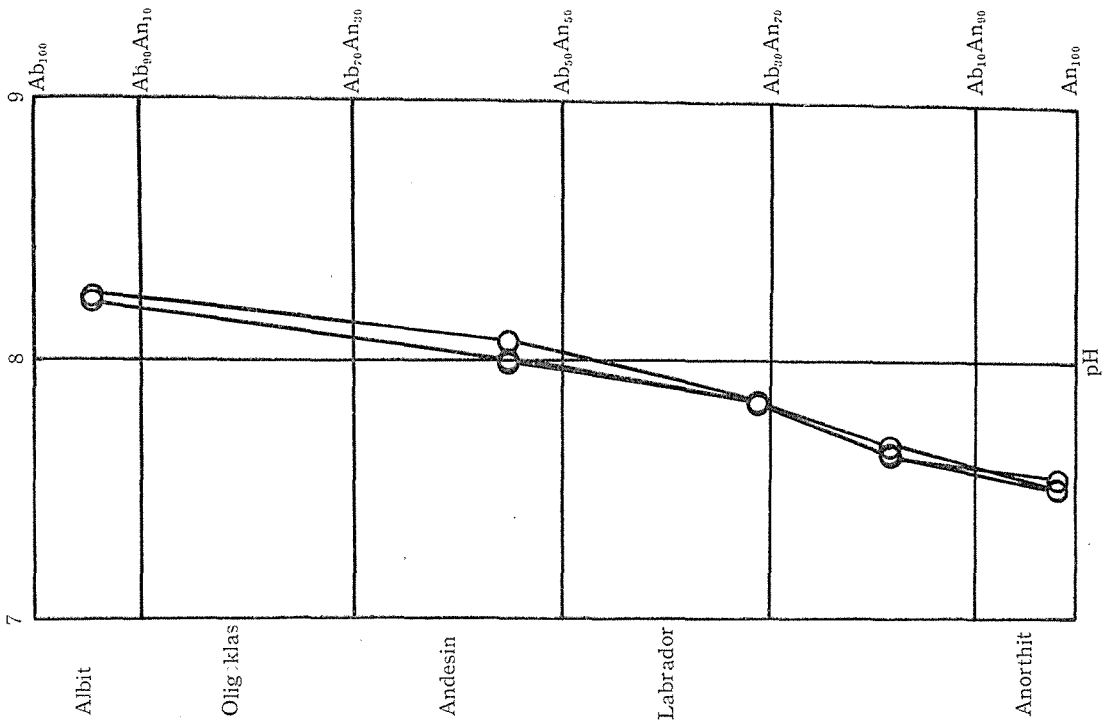
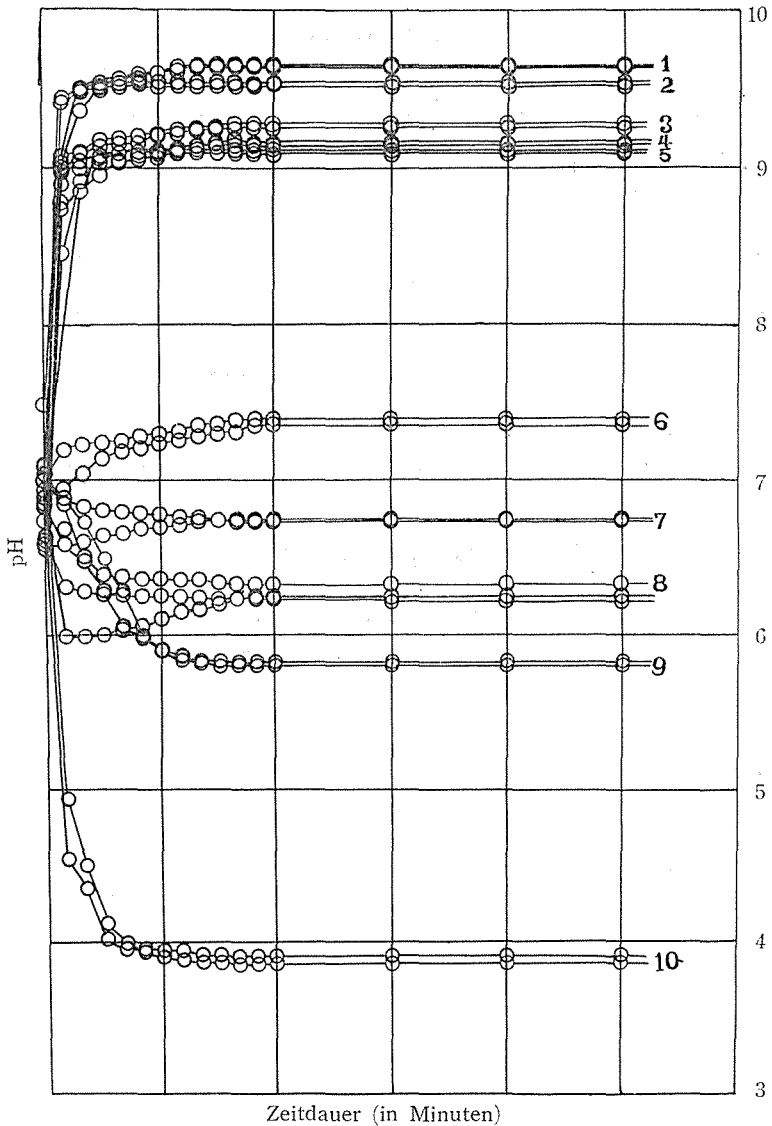


Fig. 7





der Basizität der dissoziierten Alkali- und Erdalkalihydroxyde beruht und hierbei die von BOWEN besprochene, ununterbrochene Beziehung zwischen Albit und Anorthit bestätigt wird.

Obschon man beim Versuche mit Karbonatmineralien wegen der Verbindung verschiedener starker Basen mit schwachen Kohlensäuren mannigfache Ergebnisse erhalten mag, steht es in demselben Sinne ausser Frage, dass höhere pH-Werte nur im Falle der Erdalkalikarbonate, die niedrigeren dagegen bei anderen Karbonaten gewonnen werden.

Zusammenfassung

(1) Zur Messung des pH-Wertes jedes Plagioklases und jedes Karbonatminerals im Wasser wurde das elektrische Verfahren praktisch verwertet und derselbe nach der Formel

$$\text{pH} = \frac{E - 0,2458}{0,0591}$$

berechnet, wo E die elektromotorische Kraft der aus der beliebig konzentrierten Wasserstoffgas- und gesättigten Kalomel-Elektrode bestehenden Kette zeigte, da die Versuche bei 25°C, 760 mmHg ausgeführt wurden.

(2) Bei den Plagioklasversuchen wurden nicht nur die höheren pH-Werte, sondern auch eine ununterbrochene Reihe zwischen Albit und Anorthit aufgezeigt.

(3) Im Falle der Karbonatminerale ergaben sich verschiedene Resultate, was auf die verschieden starke Basizität dieser Mineralien zurückzuführen sein dürfte.

Herrn Prof. Dr. A. MATSUBARA dankt der Verfasser herzlich für seine freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit. Desgleichen möchte er auch an dieser Stelle dem a. o. Prof. Herrn J. TAKUBO sowie Herrn H. UKAWA für die Beschaffung des Untersuchungsmateriales seinen verbindlichsten Dank sagen.