© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Bemerkungen und Versuche zu Tschermaks Methode der Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate.

Von **O. Mügge** in Königsberg i. Pr.

Die Tschermak'sche Methode ist in den letzten Jahren bereits auf eine stattliche Zahl von Mineralen angewandt und hat, wie bekannt, zu Formeln geführt, welche von den bisher meist üblichen z. T. erheblich abweichen. So erscheinen z. B. Anorthit und Olivin als Metasilikate [1] (Monticellit dagegen als Orthosilikat), Granat als Salz der Säure $Si_3O_8H_4$, Albit als Salz von $Si_3O_7H_2$, Labrador dagegen als Salz von $Si_5O_{13}H_6$ oder als Mischung der Salze von SiO_3H_2 und $Si_3O_7H_2$ usw. Nun kann man zwar nicht behaupten, daß die bisher diesen Silikaten gegebenen Formeln (ganz abgesehen von den sogen. Strukturformeln) wohl begründet seien, indessen erschienen sie immerhin als der einfachste Ausdruck der stöchiometrischen Verhältnisse, und man wird also nur dann geneigt sein, sie mit den Tschermak'schen zu vertauschen, wenn die neue Methode zu sicheren Resultaten führt.

Es sind aber über die Brauchbarkeit der Methode bereits von chemischer Seite Bedenken geäußert, nämlich von Jordis [2]. Er macht darauf aufmerksam, daß die Tschermak'sche Kurve nur angibt, „in welcher Zeit der Dampfdruck des Wassers in dem Gel einen bestimmten Betrag erlangt hat; nun hat aber van Bemmelen eingehend bewiesen, daß der Gehalt eines Gels an Wasser und dessen Dampfdruck verschieden sind, je nach der Vorgeschichte des Gels, und daß sich der Dampfdruck mit dem Wasserdampfdruck der Umgebung proportional, wenn auch langsam ändert. Dieser Forscher hat bei seinen Versuchen keinen Zusammenhang zwischen Konstitution und Dampfdruck nachweisen können. Auch

[1] Es ist hier und im folgenden von den möglichen Polymerien der Polykieselsäuren abgesehen.

[2] Jordis, Zeitschr. f. angew. Chem. 19. 1697. 1906.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

von Tschermak ist der Beweis, daß hier die Erscheinung nur durch Verschiedenheiten der Konstitution bedingt sein kann, nicht geführt worden."

Es soll im folgenden einiges angeführt werden, was m. E. ebenfalls zu Bedenken Anlaß gibt.

Zunächst handelt es sich darum, ob man nach den bisher vorliegenden Bestimmungen des Wassergehaltes eine Entscheidung zwischen den zahlreichen als möglich angenommenen Kieselsäuren herbeiführen kann. Von Tschermak und seinen Mitarbeitern [1] sind bisher Polykieselsäuren bis zur Hexakieselsäure zur Deutung ihrer Resultate herangezogen; diese sind samt ihrem Wassergehalt in der folgenden Tabelle verzeichnet, ebenso die bisher untersuchten Minerale und die in dem Gel ihrer Säuren für den Knickpunkt bestimmten Wassergehalte, ferner auch die Wassergehalte jener Polykieselsäuren bis zu den Hexakieselsäuren, welche in den genannten Arbeiten bisher nicht angenommen sind, endlich sind auch die Differenzen im Wassergehalt dieser Säuren in Spalte 3 hinzugefügt.

Man sieht, daß letztere vielfach nur 1—2 % betragen, ja in einigen Fällen bis auf 0,5 % heruntergehen, während anderseits die an demselben Mineral oder an Mineralen derselben Säure gefundenen Wassergehalte vielfach 1 %, zuweilen auch noch mehr, von den berechneten abweichen. Einige Minerale kann man, auch wenn nur Kieselsäuren bis zu den Hexasäuren angenommen werden, ebensogut anderen Säuren zuweisen als in den genannten Untersuchungen geschehen, z. B. Albit der Säure $Si_5O_{12}H_4$, Gadolinit der Säure $Si_5O_{13}H_6$, Serpentin pseudomorph nach Olivin der Säure $Si_6O_{19}H_{14}$ [2]. Im ganzen muß man aber zugeben, daß die gefundenen Wassergehalte dem angenommenen Hydrat leidlich gut entsprechen, wenigstens wenn man höhere als Hexakieselsäuren grundsätzlich als weniger wahrscheinlich ausschließt.

Eine andere Frage ist aber die, ob die Knickpunkte der Trocknungskurve — ihre Existenz vorausgesetzt — sich mit einer Genauigkeit von etwa 1 % bestimmen lassen und vor allem, ob denn die Lage dieser Knickpunkte sich nicht stetig mit der Trocknungstemperatur ändert. Liegen in den bis zu den Knickpunkten getrockneten Gelen bestimmte chemische Verbindungen, also wirkliche Hydrate vor, so muß man erwarten, daß der Knick-

[1] Tschermak, Wien. Sitzungsber. **112**. 355. 1903. — Ders. Zeitschr. f. phys. Chemie. **53**. 349. 1905. — Ders. Wien. Sitzungsber. **114**. 455. 1905. — Ders., Das. **115**. 217. 1906. — S. F. Hillebrand, Das. **115**. 697. 1906. — A. Himmelbauer, Das. **115**. 1177. 1906. — D. Fogy, Das. **115**. 1081. 1906.

[2] Die gefundenen Zahlen werden hier auf eine Mischung von Serpentin und Chrysotil gedeutet, da letzterer in feinen Adern beigemengt gefunden wurde. Fogy, l. c.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Säure	Wassergehalt			Mineral
	ber.	Diff.	gefunden	
SiO_4H_4	37,37		36,56. 37,23	$SiCl_4$
—	—		36,25	Dioptas
—	—		36,91	Willemit
—	—		37,91	Monticellit
—	—		38,34	Natrolith
—	—		38,12	Skolezit
—	—	—	38,08. 37,21	Kieselzinkerz
$Si_2O_7H_6$	30,91	6,46	30,54. 31,93	Gymnit
$Si_3O_{10}H_8$	28,46	1,45	. . . . .	—
$Si_4O_{13}H_{10}$	27,16	1,30	27,20. 27,62. 27,80 . .	Chrysotil
$Si_5O_{16}H_{12}$	26,36	0,80	. . . . .	—
$Si_6O_{19}H_{14}$	25,82	0,54	. . . . .	—
SiO_3H_2	22,98	2,84	23,02. 22,70. 22,43. 22,64. 22,20.	Serpentin (auch Bowenit)
—	—		24,3. 24,93	Serpentin nach
—	—		22,79. 25,49	Antigorit [Olivin
—	—		21,17. 20,23	Meerschaum
—	—		23,55. 22,17, 22,70 . .	Leucit
—	—		24,06. 22,79	Lievrit
—	—		22,06 (33?, 19?) . . .	Wollastonit
—	—		22,58	Pseudowollastonit
—	—		22,70	Pektolith
—	—		22,72. 23,79	Olivin
—	—		22,84, 23,12, 23,72 . .	Anorthit
$Si_6O_{17}H_{10}$	19,71	3,27	20,51	Heulandit
$Si_5O_{14}H_8$	19,27	0,44	. . . . .	—
$Si_3O_8H_4$	16,59	2,68	17,65	Prehnit
—	—		17,35. 17,45	Epidot
—	—		16,59	Zoisit
—	—		17,71. 16,98. 17,38. 16,40	Granat
$Si_5O_{13}H_6$	15,18	1,41	14,77. 15,53	Labrador
$Si_2O_5H_2$	12,98	2,20	13,10. 13,47	Datolith
—	—		14,22	Gadolinit
$Si_5O_{12}H_4$	10,66	2,32	. . . . .	—
$Si_3O_7H_2$	9,04	1,62	9,98	Albit
$Si_4O_9H_2$	6,94	2,10	. . . . .	—
$Si_5O_{11}H_2$	5,63	1,31	. . . . .	—
$Si_6O_{13}H_2$	4,74	0,89	. . . . .	—

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

punkt nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern bei allen Temperaturen innerhalb eines gewissen Temperatur- (bezw. Dampfdruck-) Intervalls stets mit demselben Wassergehalt sich einstellt. Es schien mir daher nicht überflüssig, einige Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen.

Als Material wurde der leicht zersetzbare Natrolith (Kristalle von Brevik) gewählt, für dessen Gel Tschermak 38,34 % H_2O fand und daraus auf H_2SiO_3 schloß. Es wurde eine größere Menge Kieselsäure dargestellt, unter Wasser aufbewahrt und zunächst ein Teil bei 18,5° der Trocknung überlassen. Nachdem die Gewichtsverluste 10 Tage annähernd konstant geblieben waren, ergaben sich von da an folgende Verluste (bei 24stündigen Wägungsintervallen):

9018	8682	8377	8080	7796	7518	7257
	336	305	297	284	222	261
7109	7058	7034	7025	7020	7019	
148	51	24	9	5	1	

Verzeichnet man die Werte graphisch, so erscheint der Knickpunkt nicht sehr ausgeprägt; er scheint beim Intervall 51 zu liegen. Nach der Tschermak'schen Methode als Schnittpunkt der benachbarten gradlinigen Strecken berechnet (oder aus der Zeichnung entnommen), ergibt sich der Wassergehalt im Knickpunkt zu 37,93 %, indessen würden nach dem Verlauf der Kurve Zahlen zwischen etwa 37—40 % noch möglich erscheinen.

Eine zweite Probe des Gels wurde bei 33,3° getrocknet (Wägungsintervall 24 St.)

8665	6883	5252	4953	4945	4943	4943
	1782	1631	299	8	2	0

Der Knickpunkt scheint jetzt etwas oberhalb 4953 zu liegen; er führt, wie vorher berechnet, auf nur 20,0 % H_2O. Der Knickpunkt erscheint in diesem Fall sehr ausgeprägt, aber vielleicht nur deshalb, weil die Trocknung schneller vor sich ging, die Wägungsintervalle daher relativ größer waren als vorher. Es schien daher sehr wohl möglich, daß eine Wägung in kürzeren Intervallen ein wesentlich anderes Bild von der Lage des Knickpunktes geben würde und es wurde deshalb noch eine zweite Partie des Gels bei nahe derselben Temperatur, nämlich 32,5°, der Trocknung überlassen und die Wägung an jedem Tage 2mal, mittags und abends, vorgenommen. Die graphisch verzeichneten Werte zeigen jetzt den Knickpunkt viel weniger ausgeprägt. Die gefundenen Gewichte (g), ihre Differenzen (Δ g), die Wägungsintervalle (Δ t, in Minuten) und das Verhältnis der letzten beiden sind (in der Nähe des Knickes) folgende:

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

g	Δg	Δt	Δg/Δt
7248			
	1035	1100	0,940
6213			
	264	510	0,518
5949			
	154	875	0,176
5795			
	30	570	0,053
5765			
	12	870	0,014
5753			
	4	515	0,008
5749			

Nimmt man den Knickpunkt oberhalb 5949 und konstruiert ihn nach der Tschermak'schen Annahme als Durchschnittspunkt der benachbarten gradlinigen Strecken, so findet man den Wassergehalt noch zu 35,08 %; nach dem ganzen Verlauf der Kurve scheint es aber mindestens ebenso berechtigt, den Knickpunkt beim Gewicht 5949 selbst zu nehmen, das führt auf nur 31,86 % H_2O; nähme man den Knickpunkt aber erst bei 5795 an, was m. E. auch nicht unberechtigt wäre, so würde der Wassergehalt natürlich noch niedriger ausfallen. Jedenfalls hat man m. E. mit einer Unsicherheit in der Bestimmung des Wassergehaltes von etwa 4 % zu rechnen.

Diese Unsicherheit vermindert sich nun keineswegs, wie es scheint, wenn die Trocknung ganz langsam, nämlich unterhalb der Zimmertemperatur vorgenommen wird, wie folgender Versuch bei 9° lehrte. Die Wägungen mußten hier fast einen Monat fortgesetzt werden (mit ca. 24stündigen Intervallen) und ergaben, nachdem die Gewichtsverluste 14 Tage lang ungefähr sich gleich geblieben waren, in den letzten 11 Tagen:

g	Δg	Δt	Δg/Δt
6764			
	171	1455	0,118
6593			
	188	1430	0,131[1]
6405			
	175	1425	0,123[1]
6230			
	168	1445	0,116
6062			
	146	1435	0,102
5916			
	138	1465	0,094
5778			
	102	1415	0,072
5676			
	60	1435	0,042
5616			
	42	1455	0,029
5574			
	46	1440	0,032[1]
5528			
	26	1460	0,018
5502			

Das Gefälle der Trocknungskurve Δg/Δt wird danach ganz allmählich immer geringer, ein deutlicher Knickpunkt ist m. E.

[1] Diese großen Werte sind wohl zweifellos dem Auftreten starken, trockenen Ostwindes mit großer Kälte zuzuschreiben, wodurch der Dampfdruck im Versuchszimmer stark erniedrigt wurde.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

nicht zu erkennen, man kann mindestens zwischen den Werten $g = 5700$ ca. und 5570 ca. schwanken, ersteres würde auf ca. 46 %, letzteres auf ca. 33,5 % H_2O führen (ersterer Gehalt ist höher als $Si(OH)_4$ entspricht).

Eine Zusammenstellung ergibt:

$t = 9^0$	$H_2O = 33{,}5-46\,\%$
18,5	37,9 (37 – 40)
32,5	35,1 (bis 31,9)
33,3	20,0 (ca.).

Man kann nun natürlich nicht behaupten, daß die bei 33° und bei 9° gefundenen Wassergehalte richtigere Werte für die Beurteilung der im Natrolith vorhandenen Kieselsäure liefern als der bei 18,50° oder bei Zimmertemperatur erhaltene. Es mag auch sein, daß die Säure des Natrolith bei 33° schon nicht mehr bestandfähig ist, aber dasselbe kann auch bei 18,5°, bei Zimmertemperatur und selbst schon bei 9° der Fall sein. Man wird also, auch wenn man von anderen Bedenken absieht, ehe man die auf den ersten Blick sehr bestechende Methode Tschermak's als sicheren Führer bei der Enträtselung der Konstitution der Silikate anerkennt, erst die Frage beantworten müssen, bei welcher Temperatur der Knickpunkt in der Tschermak'schen Kurve zu ermitteln ist. Der Umstand, daß ein und dasselbe Silikat, in der von Tschermak angegebenen Weise behandelt, bei Anwendung ungefähr der gleichen Menge Substanz und Trocknung bei nahe derselben Temperatur stets nahe denselben Knickpunkt ergibt, scheint mir für die Richtigkeit der Methode nicht beweisend.

Der Ansicht von Jordis, daß auch nach Feststellung der den natürlichen Silikaten zugrunde liegenden Kieselsäuren noch ein weiter Weg bis zur Aufstellung von Strukturformeln sein dürfte, möchte ich mich ebenfalls anschließen, ebenso aber seiner Anerkennung der Tschermak'schen Untersuchungen als wertvoller tatsächlicher Feststellungen, die ein Mittel zur Unterscheidung von Zuständen geben, deren Deutung aber noch aussteht.

Mikrochemische Reaktionen des Gipses und Anhydrites.

Von Dr. **Fran Tućan** in Zagreb (Kroatien).

Mit 3 Textfiguren.

In diesem Centralblatte (Jahrg. 1907, p. 688) veröffentlichte G. Berg eine kurze Notiz: „Schneller Nachweis eines Anhydritgehaltes in Gesteinen und künstliche Bildung mikroskopischer

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: 1908

Autor(en)/Author(s): Mügge Johannes Otto Conrad

Artikel/Article: Bemerkungen und Versuche zu Tschermaks Methode der Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate. 129-134