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

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Ueber die Darstellung der Kieselsäuren.

Von G. Tschermak.

Die Versuche, welche vom Jahre 1902 an ausgeführt wurden, um die bei der Zersetzung der Silikate gebildeten Säuren zu bestimmen, gründen sich auf eine einfache Methode, die aber eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln erfordert, auf denen das Gelingen der Untersuchung beruht. Im Laufe der Zeit sollen solche Bestimmungen, die ein unerwartetes Resultat geben, wiederholt werden. Wenn ich es erlebe, daß die Arbeit zu einem solchen Abschluß gebracht wird, welcher eine Charakterisierung der häufigsten Silikate gestattet, will ich im Vereine mit meinen Mitarbeitern die Ergebnisse in systematischer Form zusammenfassen und samt einer Diskussion in einer besonderen Schrift veröffentlichen. Eine in letzter Zeit erschienene Kritik nötigt mich jedoch schon jetzt zu einigen Bemerkungen, die den Zweck haben, ein Mißverständnis meiner Methode und der Deutung der Resultate zu beseitigen.

Ich bin von der Annahme ausgegangen, daß bei der Zersetzung jedes Silikates durch Salzsäure bei gewöhnlicher, unter Umständen auch etwas erhöhter Temperatur, jene Kieselsäure gebildet wird, als deren Salz dieses Silikat zu betrachten ist. Ich sagte A 358 [1]. „Es bleibt zunächst fraglich, ob sich bei solchen Zersetzungen die Kieselsäuren tatsächlich in der Zusammensetzung ausscheiden, welche der zersetzten Verbindung entspricht . . . . Hier kann jedoch nur die Erfahrung entscheiden.“ Ich kann nur wiederholen, daß der Ausgangspunkt meiner Untersuchungen eine Annahme ist, die so lange gilt, als nicht wirkliche Widersprüche sich herausstellen. Bisher haben sich keine solchen ergeben, wenn auch einige Resultate alt gewohnte Anschauungen

[1] Im Texte sind die folgenden Abhandlungen durch Buchstaben bezeichnet: A: Zeitschr. f. physikal. Chemie. **53**. p. 349—367 (1905). B: Sitzungsber. d. Wiener Akad. **112**. Abt. I. p. 355—374 (1903). C: Ebenda. **114**. p. 455—466 (1905). D: Ebenda. **115**. p. 217—240 (1906).

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

der Mineralogen zu modifizieren geeignet sind. Eine fernere Annahme ist diese, daß die beim gleichförmigen Eintrocknen der erhaltenen reinen Kieselsäure eintretenden Gewichtsänderungen im Sinne einer Entwässerungs- und einer Umwandlungskurve zu deuten sind. Auch diese ist eine Annahme, die nicht von vornherein bewiesen werden kann, die aber so lange brauchbar erscheint, als ihre Ergebnisse keinem begründeten Widerspruch begegnen. In der Tat sind bisher noch keine Beobachtungen bekannt geworden, die zum Aufgeben derselben nötigen.

Als Bedingungen eines reinen Versuches der Darstellung einer Kieselsäure wurden von mir folgende betrachtet.

1. Sicherheit bezüglich des Ausgangspunktes. Das angewandte Silikat muß homogen, vollkommen rein sein und dasjenige darstellen, wofür es angesprochen wird, daher in den meisten Fällen eine, wenn auch nicht vollständige Analyse desselben erforderlich ist. Was die homogene Beschaffenheit betrifft, möchte ich darauf hinweisen, daß viele Beobachter, die sich mit dem Studium der Kieselsäure beschäftigten, solche durch Zersetzung von Wasserglas darstellten, das nach den Beobachtungen von Kohlrausch keine einheitliche Verbindung darstellt. Aus demselben erhält man, wie ich mich durch Versuche überzeugte, ein Gemisch von Orthokieselsäure mit wasserstoffärmeren Säuren. Beobachtungen, die an derlei Mischungen angestellt wurden, dürften kaum geeignet sein, einen Einwand gegen die genannte zweite Annahme zu begründen.

2. Reinheit der zu prüfenden Kieselsäuren. Ich habe bei Angabe der Methode hierüber ausreichende Angaben gemacht. A 351. C 456. A 358.

3. Zweckmäßige Begrenzung der Gewichtsmengen. Hierüber wurde schon A 355 mitgeteilt, es sei am vorteilhaftesten eine solche Menge der ursprünglichen Substanz anzuwenden, daß die zu erhaltende Kieselsäure 1 bis 1,5 g wiegt. Der Grund hierfür ist der folgende: Das Trocknen der feuchten Kieselsäure vollzieht sich nicht mit der vorausgesetzten Gleichförmigkeit durch die ganze Masse, vielmehr werden die äußeren Teile früher einen bestimmten Grad der Trockenheit erreichen als die inneren. Denkt man sich die trocknende Kieselsäure ein zylindrisches Gefäß ausfüllend, so wird die oberste Schichte zuerst in jenen Zustand kommen, der dem Knickpunkt der Trocknungskurve entspricht, die darauf folgende wird erst in einem späteren Zeitpunkte den Knickpunkt erreichen usf. Die Wägungen des ganzen geben sonach den durchschnittlichen Betrag der wirklichen Änderungen an und daraus folgt, daß der auf solche Art gefundene Knick niemals ein scharfer sein kann. Bei Anwendung relativ großer Mengen wird der Knickpunkt ganz verwischt. Versuche, die mit 2 g und mehr angestellt werden, gaben kein

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

befriedigendes Resultat. Werden anderseits zu kleine Gewichtsmengen verwendet, so wird die Lage des Knickpunktes undeutlich und die unvermeidlichen Fehler üben auf das Resultat einen solchen Einfluß, daß es unbrauchbar wird. Aus vielen Vorversuchen hatte sich ergeben, daß bei Anwendung der oben genannten Gewichtsmengen der Knickpunkt am deutlichsten hervortritt.

4. Zweckmäßige Zeitintervalle. Bei der Bestimmung der Orthokieselsäure hat sich ein Zeitintervall der Wägungen von 24 Stunden als genügend klein erwiesen, bei den höher zusammengesetzten Säuren, für welche die Gewichtsdifferenzen in der Nähe des Knickpunktes und späterhin kleinere sind, war es zur Auffindung des Knickpunktes vorteilhaft, kleinere Intervalle eintreten zu lassen, D 218. Es wurden auch Versuche mit Intervallen von drei Stunden ausgeführt, wobei sich zeigte, daß, wie schon die Betrachtung unter 3. erwarten läßt, der Knickpunkt kein scharfer ist, sondern die Kurve an der kritischen Stelle sich abrundet. Durch Anwendung kleiner Zeitintervalle ist demnach mit Ausnahme bestimmter Fälle nicht viel gewonnen, abgesehen davon, daß durch die vielen Wägungen das Verdampfungsregime gestört werden kann.

5. Geeignete Verdampfungsgeschwindigkeit. Wird der Trocknungsversuch so angestellt, daß die austretende Wassermenge per Zeiteinheit sehr verkleinert wird, so verflacht sich die Kurve an der kritischen Stelle. Als eine aus Analcim erhaltene Säure in einem Gefäße getrocknet wurde, das oben sich stark verengte, ergaben sich bei täglich einmaliger Wägung in der Nähe des Knickpunktes die Zahlen in mg:

1502	1448	1400	1363	1345	1344
54	48	37	18	1	

Hier wird die Entscheidung schwer, wohin der Knickpunkt zu verlegen sei. Ein Parallelversuch unter gewöhnlichen Umständen zeigte, daß er bei 1360 eintreten sollte. Daraus ist zu erkennen, daß Umstände, welche die Verdampfungsgeschwindigkeit sehr verkleinern, die Auffindung des Knickpunktes beeinträchtigen.

6. Berücksichtigung der Temperatur. Schon bei der Zersetzung von Silikaten, welche niedrig zusammengesetzte Säuren liefern, muß darauf geachtet werden, daß die Temperatur sich nicht merklich erhöht, weil die Gefahr besteht, daß die ausgeschiedene Kieselsäure sich z. T. in wasserstoffärmere Verbindungen verwandelt. A 361 wurde mitgeteilt: „Als mehrere gleiche Mengen der gereinigten feuchten Orthokieselsäure durch fünf bis zehn Tage einer Temperatur von 80° ausgesetzt und dann dem vorbeschriebenen Trocknungsverfahren unterworfen wurden, ergaben sich Zahlen, die auf einen Wassergehalt von 28—20 % (statt 37,37 %) führten. Durch längeres Erwärmen wird dem-

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

nach die Orthokieselsäure in andere Säuren von geringem Wasserstoffgehalt umgewandelt."

Aus demselben Grunde wird man beim Trocknen der erhaltenen Säuren höhere Temperaturen vermeiden müssen, abgesehen davon, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit sehr verstärkt wird und man bei dem Wägungsintervall von 24 oder auch von 12 Stunden sehr große Differenzen erhielte, welche die Lage des Knickpunktes schwer erkennbar machen.

7. Beobachtung der Erscheinungen beim Trocknen. A 355 wurde gesagt: Ein Umstand, der die Regelmäßigkeit der Kurve beeinträchtigt, ist der, daß das Trocknen nicht in dem ganzen Präparate gleichförmig erfolgt, vielmehr an den Rändern stärker vorschreitet als in der Mitte. . . Ein Umstand, der bisweilen störend wirkt, ist der, daß beim Eintrocknen sich häufig Sprünge bilden, wodurch die trocknende Oberfläche in kurzer Zeit sehr vergrößert wird. Diese Erscheinung bewirkt bisweilen eine solche Ungleichförmigkeit des Verlaufes der Trocknung, daß manche Beobachtung für die Berechnung unbrauchbar wird.

8. Wiederholung der Versuche. Darauf bezieht sich die Stelle A 358: „Es besteht die Gefahr, bei Anwendung der angeführten Methode einen Knickpunkt zu übersehen, und infolgedessen für die beobachtete Kieselsäure einen geringeren Wassergehalt zu fixieren. Daher müssen die Versuche wiederholt werden."

Es bleibt allerdings zu wünschen, daß die Wiederholung auch unter anderen Umständen, z. B. bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werde. Die Anwendung höherer Temperaturen verbietet sich aber aus den unter 6. angeführten Gründen. Bei niederen Temperaturen ist, wie gesagt, die Verdampfungsgeschwindigkeit zu gering. Man könnte aber bei solchen Versuchen durch Verminderung des Dampfdruckes der Umgebung oder durch einen rascheren Luftwechsel zu brauchbaren Resultaten gelangen. Es wird mich freuen, wenn ein geübter Beobachter, der unter Erfüllung der vorgenannten, für das Gelingen als günstig erkannten Bedingungen an die Arbeit geht, eine solche Prüfung unternimmt.

Diese Bemerkungen wurden vorausgeschickt, um die Einwürfe, die in einem eben erschienenen Aufsatze von O. Mügge vorgebracht wurden[1], möglichst kurz besprechen zu können. Daselbst werden Versuche angeführt, welche beweisen sollen, daß die Gewichtskurve beim Trocknen der Kieselsäure entweder keinen oder keinen deutlichen Knickpunkt zeigt. Diese Versuche leiden aber an dem erheblichen Mangel, daß sie mit zu großen Mengen: 7, 4,9, 5,7, 5,5 g ausgeführt sind. Nach den Bemerkungen unter 3. tritt aber in solchem Falle kein deutlicher Knickpunkt ein.

[1] In dies. Centralbl. 1908. No. 5. p. 129—134.

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

Ob die angeführten Wassergehalte richtig berechnet sind, läßt sich nicht kontrollieren, da die Angabe des Glühverlustes für das Endgewicht fehlt. Ebenso fehlen die Angaben, ob die unter 1., 2., 7. angegebenen Bedingungen erfüllt wurden. Der Versuch bei Zimmertemperatur gab trotz der zu großen angewandten Menge einen beiläufig erkennbaren Knickpunkt und es wurden 37,93 % Wasser gegenüber der theoretischen Zahl von 37,37 % berechnet. Die beiden Versuche bei höherer Temperatur sind aus den unter 6. angegebenen Gründen ungeeignet, einen Knickpunkt zu verraten. Auf p. 134 jenes Aufsatzes wird gesagt: „Es mag sein, daß die Säure des Natrolith bei 33° schon nicht mehr bestandfähig ist, aber dasselbe kann auch bei 18,5° und selbst schon bei 9° der Fall sein.“ Letzteres ist aber nicht richtig, weil die Versuche mit Orthokieselsäure, aus $SiCl_4$ dargestellt, bei 16° auf einen Wassergehalt führten, der dem berechneten entspricht. Der Versuch bei 9° leidet, abgesehen von der zu großen angewandten Menge, an dem unter 5. angeführten Mangel, der die Auffindung des Knickpunktes erschwert. Vergl. auch 8.

Die vier angeführten Versuche sind demnach ungeeignet, einen Beweis gegen die Existenz eines Knickpunktes in der Gewichtskurve zu liefern.

Ein anderer Einwurf, den ich allerdings nicht erwartet hätte, betrifft die Ableitung der Formel der erhaltenen Säure. Ich habe wiederholt bemerkt A 363, C 458, daß die aus den Versuchen erhaltenen Zahlen für den Wasserstoffgehalt der Säure nicht genau sein können, sondern in Betracht der Versuchsfehler nur annähernde Werte darstellen. Demgemäß wird die Formel der Säure nicht aus diesen Werten berechnet, sondern mit Zuhilfenahme der empirischen Formel des zersetzten Silikates bestimmt. Man verfährt also hier ähnlich, wie bei den gewöhnlichen nicht genauen Bestimmungen der Dampfdichte, die zur Kontrolle des vermutlichen Molekulargewichtes dienen und die nur darüber Aufschluß geben, welches der möglichen Molekulargewichte anzunehmen ist.

Um bei dem im genannten Aufsatze benutzten Beispiele zu bleiben, will ich anführen, daß für die Albitsäure ein Glühverlust von 9,98 % gefunden wurde B 367. Aus der empirischen Formel des Albits Si_3O_8AlNa ergibt sich, daß die zu erwartende Säure entweder der Formel $Si_3O_8H_4$ mit 16,59 % Wasser oder der Formel $Si_3O_7H_2$ mit 9,04 % Wasser entsprechen werde. Der gefundene Wert 9,98 kommt der letzteren Zahl nahe, nicht aber der ersteren. Demzufolge wurde für die Albitsäure die Formel $Si_3O_7H_2$ angenommen.

Von dem gefundenen Wassergehalte ausgehend könnte man innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler zu den Formeln $Si_{11}O_{26}H_8$ mit 9,79 % oder $Si_8O_{18}H_6$ mit 10,06 % oder wie es

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

Mügge versuchte, zu $Si_5O_{12}H_4$ mit 10,66 % Wasser gelangen. Es würde aber schwer halten, die Verbindung Albit von einer dieser Säuren abzuleiten. Nebenbei gesagt, gehört der Versuch mit Albit zu denjenigen, die noch wiederholt werden müssen.

Wenn nun in jenem Aufsatze p. 130 die Frage aufgeworfen wird, „ob man nach den bisher vorliegenden Bestimmungen des Wassergehaltes eine Entscheidung zwischen den zahlreichen als möglich angenommenen Kieselsäuren herbeiführen kann", so beruht diese Fragestellung auf der irrigen Voraussetzung einer Berechnung der Formel der Säuren aus deren Wassergehalt allein, ebenso ist die Zusammenstellung auf p. 131 von dieser Voraussetzung geleitet.

So sehr ich mich freuen würde, wenn ein bedeutender Forscher wie Mügge, dem wir so schöne Arbeiten auf mineralogischem Gebiete verdanken, seine Mühe der Erforschung der Kieselsäuren zuwenden wollte, so sehr bedaure ich, sagen zu müssen, daß dieser erste Schritt eine Kritik ist, deren Berechtigung ich nicht anerkennen kann und daß der dort erhobene Einwand gegen die Grundsätze meiner Untersuchung m. E. nicht stichhaltig ist.

Schwerspat mit Lamellen vom Rosenhof bei Clausthal.

Von **K. Andrée** in Clausthal.

Mit 3 Textfiguren.

Kürzlich gelangten von der Grube Rosenhof von einer 107 m unter Tage gelegenen Fundstelle in der Wand des Schachtes „Neuer Turm Rosenhof" eine Anzahl Stücke grobkristallinischen Schwerspates in die Sammlung der Königlichen Bergakademie in Clausthal, welche in ausgezeichneter Weise die gleichen Erscheinungen zeigen, wie sie M. Bauer[1] als Zwillingslamellierung nach Gleitflächen, mit einem Makrodoma {601} als Zwillingsfläche, interpretierte. Seitdem wurden Schwerspäte mit solcher Lamellierung mehrfach beschrieben und A. Johnsen[2] führte diese neuerdings auf eine „orientierte Plastizität" und „— vielleicht bis zur Knickung gesteigerte — Verbiegungen der Basis" um die b-Achse zurück, da er „durchaus verschiedene, zwischen {10,6 . 0 . 1} und {4,9 . 0 . 1} liegende" Symbole für die Zwillingsebene fand, während M. Bauer[3] noch weiterhin geneigt ist, Schiebungen nach Gleitflächen anzunehmen.

---

[1] M. Bauer, N. Jahrb. f. Min. etc. 1887. I. 37 ff. Taf. I. Fig. 9.

[2] A. Johnsen, Biegungen und Translationen. Ebenda 1902. II. 133—153, wo auch die betr. Fundpunkte und die übrige Literatur zu finden sind.

[3] M. Bauer, Lehrbuch der Mineralogie. 1904. 839.

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): Tschermak Gustav (Edler von Seysenegg)

Artikel/Article: Ueber die Darstellung der Kieselsäuren. 225-230