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

Ueber Fällungen der gemengten Gels von Tonerde und Kieselsäure und deren Beziehungen zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit.

Von **H. Stremme** in Berlin.

I. Fällungen.

In den Jahren 1901—03 trieb ich im ersten chemischen Institute der Berliner Universität praktische Studien über die Fällungen, die bei der Vermischung von wassergelösten Kieselsäure- und Tonerdeverbindungen entstanden. Das Ergebnis dieser Studien, denen ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. O. Ruff oblag, ist in meiner Dissertation (Berlin 1903) niedergelegt. Auf Veranlassung von Herrn Professor Ruff, der an meiner damaligen Arbeit lebhaften Anteil nahm, veröffentliche ich nunmehr ihren Hauptinhalt. Es sind noch einige neue Feststellungen hinzugekommen. Einige Bestimmungen von Härte und spezifischem Gewicht und einige Versuche, Kieselsäure- und Tonerdegel direkt zu mengen, sind erst jetzt angestellt worden. Die theoretische Verwertung meiner Resultate ist hier z. T. anders, wie ich meine, besser begründet als in meiner Doktorarbeit. Die fünfjährige Ruhe dürfte ihr nicht geschadet haben.

Versuche mit Natriumsilikat und Aluminiumacetat.

Die größte Zahl meiner Versuche stellte ich mit Lösungen an, die Kieselsäure und Alkali (Natriumsilikat) einerseits und Tonerde und Essigsäure (Aluminiumacetat) anderseits in genau bestimmten Mengen enthielten. Aber auch „Kieselsäuresol", Natriumaluminat und Aluminiumsulfat wurden in bestimmten Konzentrationen verwendet. Alle diese Lösungen ließ ich unter wechselnden, stets vorher berechneten und nachher gemessenen Bedingungen aufeinander einwirken, so daß ich eine Anzahl von Versuchsreihen erhielt, die wohl geeignet sind, ein Licht auf die bisher unzureichend bekannten Beziehungen von Kieselsäure zur Tonerde in wässeriger Lösung zu werfen. Die bisherigen Feststellungen [1] hatten z. T. ergeben, daß ein wässeriges Silikat $Al_2O_3 . 3 SiO_2$ ausfiele oder daß Doppelsilikate, z. B. $Al_2O_3 . 3 SiO_2 + Na_2O . SiO_2$, entständen. Meine systematisch angestellten Versuche über diesen Gegenstand hatten ein wesentlich abweichendes Ergebnis.

---

[1] von Ammon, Ueber einige Silikate der Alkalien und Erden (Dissertation. Köln 1862). Jahresber. 1862 S. 140. Kasai, Die wasserhaltigen Aluminiumsilikate. Dissertation. München 1896.

Auch Becquerel, le Chatelier, Scheurer-Kestner haben gelegentliche Feststellungen hierzu gemacht.

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

Die am häufigsten verwendeten Lösungen von Natriumsilikat und Aluminiumacetat waren je $^1/_4$ normal alkalisch bezw. sauer. Sie enthielten $SiO_2 : Al_2O_3$ im Verhältnis von etwa 8 : 1, und zwar im Liter 29,04 g SiO_2 bezw. 6,17 g Al_2O_3. Ich ließ sie bei gewöhnlicher Zimmertemperatur so aufeinander wirken, daß in genau vorher und nachher bestimmter (berechneter und titrierter) Säurekonzentration 1 Molekel „Aluminiumoxyd" auf 1 bezw. 2 bezw. 3 Molekel „Kieselsäureanhydrid" traf. Diese genauen Bedingungen erreichte ich dadurch, daß die vorher berechneten Mengen der beiden Lösungen zunächst in verschiedene Gefäße mittels Büretten hineingemessen, dann zu gleichen Mengen verdünnt und unter Umschütteln schnell, gleichzeitig in ein drittes Gefäß gegossen wurden, in dem sich die zur Herstellung der gewünschten Endkonzentration nötige Menge an Säure oder Alkali in angemessener Verdünnung befand. So erhielt ich in den meisten Fällen eine zuerst klare Lösung, aus der sich bald der Niederschlag abschied. Die Endkonzentrationen der Säure schwankten zwischen 0 und 3,4facher Normalität.

a) 1 Al_2O_3 : 1 SiO_2.

Wenn ich 20 ccm meiner Aluminiumacetatlösung und 2,5 ccm Natriumsilikatlösung, d. h. also $Al_2O_3 : SiO_2$ im Verhältnis von 1 : 1, unter gleichzeitiger Verdünnung auf 200 ccm Gesamtflüssigkeit zusammengab, dann erhielt ich eine Lösung, die 0,0219fach normal essigsauer war. Unter diesen Umständen fiel kein Niederschlag, aber die Lösung wurde schwach getrübt. Gab ich nun beim Zusammengießen derselben Aluminiumacetat- und Natriumsilikatmengen soviel Natronlauge hinzu, daß die Endkonzentration an Säure gleich 0, d. h. die Gesamtflüssigkeit neutral war, dann fiel ein flockiger, kolloidaler Niederschlag, in dem $Al_2O_3 : SiO_2$ im Verhältnis von 1 : 1 vorhanden. Diese Fällung erhielt ich wenigstens angenähert stets bei Herstellung einer neutralen Endflüssigkeit, wenn nur nicht das Verhältnis von 1 Al_2O_3 : 1 SiO_2 in den Lösungen geändert wurde, in welchen Massen auch immer ich beide Flüssigkeiten zusammengab. Die von dieser Substanz abgegossene Flüssigkeit enthielt Tonerde und Kieselsäure nur noch in Spuren. Aber der kolloidale Niederschlag hatte einen Teil der in Lösung vorhandenen Salze absorbiert. Daß diese Salze mit der gefällten Kieselsäure und Tonerde nicht verbunden waren, ging daraus hervor, daß es mir gelang, durch langanhaltendes Dekantieren und Auswaschen mit heißem Wasser den Niederschlag fast völlig natronfrei zu erhalten.

Während bei 0,0219fach normalsaurer Endkonzentration die Lösung nur getrübt wurde, aber kein Niederschlag entstand, fiel wieder ein Körper aus, sobald ich mit den entsprechenden Mengen durch Zusatz von Essigsäure eine Gesamtkonzentration von 0,1facher

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

Normalsäure herstellte. Ich säuerte also die 0,0219 normalsaure Lösung nicht weiter an, sondern stellte mit neuen, gleichgemessenen Mengen die höhere Konzentration her. Diese bei höherem Säuregehalt gefallenen Kolloide waren ärmer an Tonerde und reicher an Kieselsäure, als die aus der Säurekonzentration O gefallenen. So analysierte ich einmal eine Gallerte von 1 Al_2O_3 : 4,8 SiO_2, die aus 0,1facher Normalsäure niedergeschlagen war; aus 0,2 n saurer Lösung 1 Al_2O_3 : 2,65 SiO_2. In der von diesen Fällungen abgegossenen Lösung befanden sich stets noch Tonerde und Kieselsäure.

Eine größere Versuchsreihe ließ erkennen, daß bei der schwachen Säurekonzentration von 0,02 und 0,06-facher Normalität kein Niederschlag fiel, sondern nur eine Trübung der Lösungen eintrat. Von 0,08 bis 0,3-facher Normalität erhielt ich bleibende Fällungen von geringerem Tonerdegehalt, als sie bei Neutralisation entstanden. Bei noch stärkerer Säurekonzentration fielen zwar auch zunächst noch Flocken, diese lösten sich schnell in der Säure wieder auf.

Wenn ich an Stelle der Essigsäure die stärker dissoziierte Schwefelsäure zur Herstellung der Endkonzentration benutzte, dann entstanden zwischen 0,03 und 0,06fach normalem Säuregehalt noch Niederschläge, aber über 0,075 n schon blieb die Flüssigkeit klar.

b) 1 Al_2O_3 : 2 SiO_2,
1 Al_2O_3 : 3 SiO_2.

Sobald ich die in diesen Verhältnissen zusammengegebenen Lösungen zur Neutralisation brachte, fiel der Gesamtgehalt an Kieselsäure und Tonerde in Flocken oder als Gallerte aus. Die bei höherer Säurekonzentration erhaltenen Niederschläge waren ebenso wie die von a) relativ ärmer an Tonerde. Aus 0,1 n saurer Lösung fiel z. B. 1 Al_2O_3 : 4,52 SiO_2 (bei 1 Al_2O_3 : 2 SiO_2); — aus 0,2 n 1 Al_2O_3 : 2,5 SiO_2, 1 Al_2O_3 : 6,18 SiO_2 (bei 1 Al_2O_3 : 2 SiO_2); 1 Al_2O_3 : 6,88 SiO_2 (bei 1 Al_2O_3 : 3 SiO_2). Die Fällungen traten hier auch bei höheren Säurekonzentrationen ein als die unter a festgestellten: der Fällungsbereich wurde mit der Kieselsäuremenge größer.

Andere Lösungen.

Gegenüber diesen systematischen Versuchsreihen mit Aluminiumacetat- und Natriumsilikatlösungen wurden Versuche mit anderen Lösungen nur in geringem Umfange angestellt. Eine sehr verdünnte Auflösung von frisch gefällter Tonerde in Natronlauge, also von Natriumaluminat, fällte die Natriumsilikatlösung

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

nicht. Erst nach dem Einleiten von Kohlensäure entstand ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung (1 Al_2O_3 : 12.12 SiO_2) aber gleichgültig ist, da die Mengenverhältnisse von Al_2O_3 : SiO_2 in den Lösungen nicht festgestellt waren. Natriumaluminatlösung wurde ebenso wie die des Natriumsilikates durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Konzentrierte Lösungen von Tonerde und Kieselsäure in Natronlauge sollen sich gegenseitig niederschlagen.

Ein 0,006 normal salzsaurer Kieselsäuresol, die kolloidale Lösung der Kieselsäure, der jedoch nie frei von der zur Zersetzung des Silikates verwendeten Salzsäure zu erhalten ist, wurde mit zehnprozentiger Aluminiumsulfatlösung behandelt. Bei dem Verhältnis von 1 Al_2O_3 : 1 SiO_2 (0,22 normal sauer) fiel ein Niederschlag von 1 Al_2O_3 : 13.1 SiO_2, während im Filtrate keine Kieselsäure, aber viel Tonerde nachgewiesen wurde. Wenn 1 Al_2O_3 auf 2 SiO_2 bei 0.45 Normalsäure traf, fiel 1 Al_2O_3 : 11,85 SiO_2. Also auch bei diesen beiden Versuchen wieder aus saurer Lösung das starke Überwiegen der Kieselsäure über die Tonerde. Letztere ist hier wohl überhaupt nur mit der leicht zu fällenden kolloidalen Lösung mitgefällt, denn auf 0.0966 g bezw. 0.1130 g SiO_2 kamen noch 0.0143 g bezw. 0.0147 g Al_2O_3, obgleich mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen wurde.

Die Niederschläge.

die ich bei den eben besprochenen Versuchen erhielt, waren kolloidal und farblos. In verdünnten Säuren (Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure) ließen sie sich leicht auch in der Kälte lösen, in Kalilauge nicht. Nach dem Trocknen an der Luft erschienen sie amorph, glasig durchscheinend oder wachsartig trübe, bis porzellanartig. Im allgemeinen — aber nicht immer — waren die tonerdereicheren, also kieselsäureärmeren, weniger durchscheinend als die tonerdeärmeren. Säuren zersetzten die getrockneten Niederschläge weniger leicht als die ungetrockneten, erst beim Erhitzen vollständig. Infolge des starken Wasserschwundes beim Trocknen wurden die Niederschläge rissig. Die lufttrockenen Substanzen waren nicht hygroskopisch, sie nahmen aber beim Befeuchten mit Begier Wasser auf; größere Stücke zerspratzten dann. Sie ließen sich insofern nur schwierig pulvern, als beim Zerkleinern die Trümmer infolge ihrer Sprödigkeit weit umherflogen. Die trockenen Pulver konnten mit Wasser zu einer plastischen Masse angerieben werden, die sich (übrigens ebenso wie die ungetrockneten Kolloide) leicht kneten und formen ließ. Beim Glühen dekrepierten die trockenen Stücke. Da sie noch geringe Mengen von Essigsäure oder Acetat enthielten, wurden sie infolge ausgeschiedener Kohle vorübergehend schwarz. — Die Härte betrug zwischen 2,5 und 3, das spezifische Gewicht um 1,9.

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

Analysiert wurden diese Körper meistens durch Eindampfen ihrer salzsauren Lösung, wobei die Kieselsäure unlöslich wurde. Die Tonerde wurde aus dem Filtrat mit Ammoniak gefällt. Gelegentlich wurden aber auch die anderen Kieselsäureaufschlußmethoden benutzt.

Die chemische Natur der Niederschläge.

Haben wir nun in diesen Körpern chemische Verbindungen von Kieselsäure mit Tonerde zu betrachten oder sind sie als Gemenge von Kieselsäuregel mit Tonerdegel oder als feste Lösungen dieser beiden ineinander aufzufassen? Mir scheinen die meisten Gründe für ihre Auffassung als Gemenge zu sprechen.

Meine Lösungen des Aluminiumacetates wie des Natriumsilikates waren wenig beständig. Sie wurden in 10-Literflaschen aufbewahrt, aus denen die Lösung durch ständig fließende Heber in damit verbundene Büretten geleitet wurden. Verschlossen waren die Gefäße durch vorgelegte Kaliapparate und Natronkalkröhren. Die $\frac{n}{4}$ saure Lösung des Aluminiumsalzes trübte sich schon nach kurzem Stehen, ohne daß die Säurekonzentration sich änderte, und gelatinierte gelegentlich, so daß sie erneuert werden mußte. Bei Zusatz von mehr Essigsäure oder wenig Schwefelsäure schien sie bei langem Aufbewahren klar zu bleiben. Dagegen war sie gegen Natronlauge empfindlich, die sofort einen Niederschlag hervorbrachte. Die $\frac{n}{4}$ alkalische Natriumsilikatlösung gelatinierte beim Einleiten von Kohlensäure. Eine schwächere Lösung, die nur 5,888 g SiO_2 im Liter enthielt, gelatinierte nach 10 Tagen, wenn sie mit Essigsäure 0,05-, 0,1- und 0,2fach normalsauer gemacht wurde. Dagegen blieb sie klar, wenn ich zur Herstellung derselben Säurekonzentration Schwefelsäure statt der Essigsäure benutzte. Bei einer Verdünnung der Lösung auf 0,726 g SiO_2 im Liter blieb sie bei Herstellung einer 0,02- und 0,3fach normalen Säurekonzentration mit Essigsäure klar; Neutralisation mit Schwefelsäure brachte aber nach vierwöchentlichem Stehen unter Luftabschluß Trübung und Bodensatz hervor. Da diese Versuche alle im großen Laboratoriumsaal vorgenommen wurden, so konnte an genaue Innehaltung derselben Temperaturbedingungen nicht gedacht werden. Es traten während der 2 Arbeitsjahre gemessene Schwankungen im Höchstbetrage von etwa 10^0 ein. Aber bei der fortgesetzten starken Benutzung der Wärmequellen und der andauernden erheblichen Ventilation in diesem Raume war selbst die Feststellung dieser Schwankungen nicht sicher durchzuführen. Unmöglich ist aber nicht, daß bei den empfindlichen, leicht zu störenden Gleichgewichtszuständen der Lösungen Temperaturänderungen auch von Bedeutung waren.

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

Nach dem hier festgestellten Verhalten der Ausgangslösungen gegen Säuren und Alkalien mußte die Aluminiumacetatlösung gefällt werden, sobald sie mit dem Natrongehalte der Natriumsilikatlösung in Berührung kam. Umgekehrt ist es möglich, daß auch die Natriumsilikatlösung infolge des Zusatzes der sauren Aluminiumacetatlösung bei genügend geringer Verdünnung zur Gelatinierung gebracht wurde. Wir können also das Ausfallen des Gesamtgehaltes an Tonerde und Kieselsäure damit erklären, daß einerseits genügend Alkali zur Tonerde trat, um diese zum quantitativen Ausfallen zu veranlassen, anderseits aber auch genügend Säure vorhanden war, um das quantitative Ausfallen der Kieselsäure zu bewirken. Dabei dürfte das Ausfallen der Tonerde den Anstoß auch zum Ausfallen der Kieselsäure gegeben haben, denn zu deren Ausfällen waren hier größere Säuremengen nötig. Nur wenn die Fällung mit kleinen Mengen und unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln unternommen wurde, konnte ich übrigens die quantitative Fällung wirklich erreichen. Bei Herstellung großer Mengen der Niederschläge waren die Bedingungen nicht scharf einzuhalten, so daß mehr Kieselsäure mit weniger Tonerde (und stellenweise umgekehrt) zusammentraf, als die einheitliche Fällung verlangte. Diese Massenniederschläge wichen daher auch etwas von der zu erwartenden Zusammensetzung ab. Die aber im allgemeinen zu beobachtende Gleichmäßigkeit in der Zusammensetzung der Niederschläge bei der Neutralisation spricht dafür, daß es sich nicht nur um ein Mitfallen der Kieselsäure mit der Tonerde handelt, sondern um ein tatsächliches Ausfallen beider. Dagegen ist bei den höheren Säurekonzentrationen ein Mitfallen der Tonerde mit der Kieselsäure, wie es ja sonst bei Kolloiden häufig beobachtet ist, wahrscheinlich. Der Säuregehalt mußte nach den mit Natriumsilikatlösung allein angestellten Versuchen die Fällung der Kieselsäure bewirken. Für das Mitfallen der Tonerde spricht der Umstand, daß in der Regel die bei höherer Säurekonzentration erzielten Fällungen wesentlich reicher an Kieselsäure waren als die mit denselben Lösungen bei Neutralisation erreichten. Die ganz schwachen Essigsäurekonzentrationen, bei denen nur Trübung, aber keine Fällung eintrat, würden sich leicht in diesen Erklärungsversuch einpassen lassen: es wären Bedingungen, die nicht hinreichten weder zur Fällung der Tonerde durch Alkali noch zur Fällung der Kieselsäure durch Essigsäure. Eine solche Trübe wurde sowohl durch Zugabe von Sodalösung wie von Essigsäure gefällt. Aber auch die neutralen Natriumacetat- und Ammoniumoxalatlösungen gaben Niederschläge. Dagegen trat bei Zusatz der neutralen Ammoniumchlorid- und Calciumchloridlösungen direkt keine Fällung ein. Beim Einleiten von Kohlensäure trübte sich die Flüssigkeit stärker.

Diese Erklärung ist die einzige positiv gehaltene, die ich zurzeit hinsichtlich der Fällungen zu finden vermag, und diese

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

spricht gegen die Auffassung der Niederschläge als chemischer Verbindungen.

Auch durch Feststellung der Löslichkeit meiner Körper in verschiedenen Lösungsmitteln suchte ich experimentell dieser Frage näher zu treten. Zu diesen Versuchen benutzte ich einerseits die aus neutralen Flüssigkeiten gefällten Kolloide, die $Al_2O_3 : SiO_2$ in den molekularen Verhältnissen von 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 enthielten; anderseits als Lösungsmittel destilliertes Wasser, kohlensäurehaltiges Wasser, verdünnte Essigsäure und Sodalösung. Die Kolloide hatte ich in größeren Mengen herzustellen. Dabei waren ihre Fällungsbedingungen nicht genau einzuhalten; die Zusammensetzung der gefällten Substanzen variierte infolgedessen etwas von der gewünschten, in der Regel waren sie kieselsäurereicher. Die großen Niederschlagsmengen konnten auch nicht ganz von den absorbierten Salzen gereinigt werden, so daß in Wahrheit das destillierte Wasser eine schwache Salzlösung war und die Essigsäurekonzentrationen erniedrigt wurden.

Durch Abmessen mit einem Löffel gleichgeschätzte Mengen der feuchten, ungetrockneten Kolloide wurden mit je einem Liter Lösungsmittel in einer Stöpselflasche eine Reihe von Tagen durch eine Schüttelmaschine geschüttelt, dann von dem Lösungsmittel abfiltriert und sowohl der geschüttelte Körper wie das Lösungsmittel auf ihren Gehalt an Al_2O_3 und SiO_2 analysiert. Natürlich lösten sich auch aus den Flaschen kleine Mengen (zwischen 0,4 und 4,5 mg) von Silikaten auf, die aber wohl nur bei den Versuchen mit destilliertem Wasser etwas störend einwirkten. Es ist bemerkenswert, daß bei fast jeder der angesetzten Versuchsreihen in einzelnen Fällen starke Abweichungen von den sonst zu konstatierenden Regeln beobachtet wurden. Diese Abweichungen, deren Gründe nicht festgestellt werden konnten, verpflichten zu einer besonders vorsichtigen Bewertung der Ergebnisse meiner Löslichkeitsversuche.

Es zeigte sich, daß auch in destilliertem Wasser, d. h. in der nicht bestimmten, schwachen Salzlösung, nicht unbeträchtliche Mengen der Kolloide aufgelöst wurden — ob in Form eines Sols oder einer wirklichen Lösung bleibe dahingestellt; wahrscheinlich ist die erstere Annahme — nämlich bei $1\,Al_2O_3 : 2\,SiO_2$ in einem Liter 0,027 g; bei $1\,Al_2O_3 : 3\,SiO_2$ 0,061 g; bei $1\,Al_2O_3 : 1\,SiO_2$ dagegen nur 0,006 g. Es schien so, als ob $1\,Al_2O_3 : 2\,SiO_2$ als solches gelöst würde; denn die Analysen der Bodenkörper ergaben $1\,Al_2O_3 : 2{,}06\,SiO_2$ bezw. $1\,Al_2O_3 : 2{,}15\,SiO_2$; die der Lösungsmittel als gelöst $1\,Al_2O_3 : 2{,}14\,SiO_2$ bezw. $1\,Al_2O_3 : 2{,}24\,SiO_2$. Aus $1\,Al_2O_3 : 3\,SiO_2$ wurde mehr Kieselsäure, nämlich $1\,Al_2O_3 : 5{,}28\,SiO_2$ bezw. $1\,Al_2O_3 : 4{,}91\,SiO_2$ herausgenommen. Die winzigen Mengen, die aus $1\,Al_2O_3 : 1\,SiO_2$ gelöst wurden, können füglich nicht berücksichtigt werden. Wenn es sich um Kristalloide handelte und

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

von diesen eines, also $Al_2O_3 : 2\,SiO_2$, glatt in reinem Wasser löslich wäre, dagegen bei den anderen der überschießende Teil, bei $1\,Al_2O_3 : 1\,SiO_2$ also Al_2O_3, bei $1\,Al_2O_3 : 3\,SiO_2$ also SiO_2, in stärkerem Maße gelöst würde, so könnte unter Umständen angenommen werden, daß von diesen dreien $1\,Al_2O_3 : 2\,SiO_2$ die allen zugrunde liegende Verbindung wäre. Aber die absorbierten Salze verdarben hier das reine Wasser, und außerdem ist es zum mindesten fraglich und müßte erst durch physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden dargetan werden, daß sich in diesem Falle die Kolloide gleich den Kristalloiden verhalten.

Kohlensäurehaltiges Wasser, das 0,035—0,043fach normal kohlensauer war, nahm im Vergleich zum destillierten Wasser im allgemeinen weniger Tonerde und erheblich mehr Kieselsäure aus den Gels heraus. Die Löslichkeit der Tonerde wurde bei $1\,Al_2O_3 : 2\,SiO_2$ durch die Kohlensäure von 0,012 auf 0,002 g, bei $1\,Al_2O_3 : 3\,SiO_2$ von 0,013 auf 0,003 g im Liter herabgedrückt; dagegen die der Kieselsäure von 0,016 auf 0,028 g bezw. von 0,04 auf 0,06 g im Liter erhöht. Je reicher der Gel an Kieselsäure war, desto mehr wurde von dieser gelöst, dagegen ging die Tonerde in das kohlensäurehaltige Wasser bei allen Körpern in dem praktisch gleich niedrigen Maße von 2 bis 3,5 mg hinein. In dem kohlensauren Wasser befand sich nachher $Al_2O_3 : SiO_2$ in den Verhältnissen von 1 : 12,17 bezw. 1 : 23,5 bezw. 1 : 34,74. Keiner der Gels war also in seiner ursprünglichen Zusammensetzung in kohlensaurem Wasser gelöst.

Sowohl von Sodalösung wie von verdünnter Essigsäure wurden im Gegensatze zum kohlensäurehaltigen Wasser weit mehr Tonerde als Kieselsäure aufgenommen. Es wurden 1- und 4prozentige Sodalösung und 0,05-, 0,1- und 0,2fach normale Essigsäure angewandt. Aus dem Gel $1\,Al_2O_3 : 1\,SiO_2$ nahm 4prozentige Sodalösung 0,374 g Al_2O_3 und 0,018 g SiO_2, 1prozentige 0,2824 g Al_2O_3 und 0,011 g SiO_2 heraus. Bei den anderen Gels zeigte sich als Regel: je mehr Kieselsäure in ihnen enthalten war, desto weniger (relativ zur größeren Menge, aber auch absolut) ging in Lösung. Entsprechend der weniger vorhandenen Tonerde wurde aus den kieselsäurereicheren Gels auch weniger gelöst.

0,2 normale Essigsäure entnahm dem Gel $1\,Al_2O_3 : 1\,SiO_2$ 2,972 g Al_2O_3 und 1,136 g SiO_2; dem Gel $1\,Al_2O_3 : 2\,SiO_2$ 1,809 g Al_2O_3 und 0,615 g SiO_2; dem Gel $1\,Al_2O_3\,3\,SiO_2$ 1,323 g Al_2O_3 und 0,534 g SiO_2. Also auch hier wieder: je mehr Kieselsäure und je weniger Tonerde vorhanden ist, desto weniger wurde von beiden gelöst. Entsprechend verhielten sich die schwächer normalen Essigsäuren.

Die Schüttelzeiten waren entweder genau oder angenähert die gleichen. Die Temperatur schwankte in dem Schüttelraume, der nicht von mir allein benutzt wurde, um mehrere Grade. Genaue

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

Feststellungen konnte ich darüber nicht machen; die Schüttelungen erstreckten sich ununterbrochen über 2—10 Tage. Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß Temperaturänderungen auch von Änderungen der Löslichkeit begleitet waren.

In den mit Soda und Essigsäure geschüttelten Gels reicherte sich die Kieselsäure stark an. Wenn ich die Essigsäurelöslichkeitsversuche mit den Essigsäurefällungsversuchen in bezug auf die Gels vergleiche, so zeigt sich, daß in schwacher Essigsäure verhältnismäßig kieselsäurereiche Gels beständig waren. Die schwache, 0,05 normale Essigsäure wurde bei einem Versuche, den Gel 1 Al_2O_3 : 1 SiO_2 in ihr bis zur Sätttigung zu lösen, durch absorbiertes Alkali in einem Falle neutral. Sofort fiel der ganze Gel wieder in seiner ursprünglichen Zusammensetzung aus, in Lösung blieben nur noch Spuren.

Zum Vergleiche wurden auch frisch bereiteter Tonerdegel (Fällung mit Ammoniak) und Kieselsäuregel (Fällung mit Ammoniumkarbonat) mit denselben Lösungsmitteln auf dieselbe Weise behandelt. Von Tonerdegel waren in 1 l destilliertem Wasser nur Bruchteile eines Milligramms, in 1 l kohlensäurehaltigem Wasser etwa 2 mg, von Kieselsäuregel in ersterem 0,02 g, in letzterem 0,085 g löslich. Demnach hatte auch hier die Kohlensäure die Löslichkeit der Kieselsäure außerordentlich erhöht. Die Löslichkeit der Tonerde allerdings schien sich bei den gemengten Gels in bezug auf die Kohlensäure umgekehrt zu verhalten. Aber die winzigen Mengen und das durch absorbierte Salze zu schwacher Salzlösung umgewandelte „destillierte Wasser" warnen vor einem weiteren Eingehen auf dieses abweichende Verhalten.

Vierprozentige Sodalösung nahm 0,094 g Al_2O_3 und 0,699 g SiO_2 im Liter auf, aber aus den Doppelgels erheblich mehr Tonerde (z. B. 0,373 g) und erheblich weniger Kieselsäure (z. B. 0,017 g).

Die Essigsäuren nahmen je nach ihrer Konzentration entsprechend weniger Kieselsäure und Tonerde auf, und zwar z. B. $\frac{n}{10}$ Essigsäure im Durchschnitte 0,322 g SiO_2 und 0,381 g Al_2O_3, also etwas mehr Tonerde als Kieselsäure. Aus den Doppelgels dagegen mehr von beiden und erheblich mehr Tonerde als Kieselsäure, z. B. aus dem Gel 1 : 1 0,401 g SiO_2 und 1,044 g Al_2O_3.

Am deutlichsten zeigen die Abbauversuche mit Hilfe der Sodalösung, daß bei den Doppelgels eine Änderung in der Löslichkeit von Tonerde und Kieselsäure gegenüber der von den einzelnen Gels eintritt. Spricht nun aber dieses abweichende Verhalten unbedingt für das Vorhandensein von Verbindungen in den durch meine Fällungen erhaltenen Gels? Ich glaube: nein. Man kann eher annehmen, daß die gelösten Teile sich gegenseitig beeinflußten.

Wahrscheinlicher noch als diese für die hier angeschnittene Frage wenig besagenden Schüttelversuche läßt jedoch eine Erwägung

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

theoretischer Natur wenigstens teilweise die Annahme erscheinen, daß in den aus gemischten Tonerde- und Kieselsäureverbindungen gefallenen Gels nicht selbst wieder Verbindungen von Tonerde mit Kieselsäure zu erblicken sind. Tonerde wie Kieselsäure sind in wässeriger Lösung schwach dissoziierte Elektrolyte. Die Tonerde ist sogar ein amphoterer Elektrolyt, da sie sich stark dissoziierten Säuren gegenüber als Base, stark dissoziierten Basen gegenüber als Säure verhält. Daß die Kieselsäure ebenfalls ein amphoterer Elektrolyt ist, darf auch nach meinen Beobachtungen als möglich betrachtet werden. Mit schwach dissoziierten Säuren wie der Kohlensäure vermag die Tonerde keine Verbindung einzugehen[1]. Die Kohlensäure verdrängt aber bei den Verwitterungsprozessen, d. h. gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von Wasser, die Kieselsäure aus ihren in der Hitze gebildeten Salzen, wenigstens soweit deren Basen mit der Kohlensäure in Wasser lösliche Verbindungen bilden; z. B. aus den Silikaten der Alkalien, des Kalkes und des Eisenoxydules. Daher kann auch die Tonerde bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von Wasser mit der Kieselsäure, die unter diesen Umständen noch schwächer dissoziiert ist als die Kohlensäure, keine salzartige Verbindung bilden, d. h. kein Aluminiumsilikat. Ob aber auch die Bildung komplexer Verbindungen aus beiden Komponenten unter den beschriebenen Bedingungen ausgeschlossen ist, vermag ich z. Zt. theoretisch nicht zu erweisen, wenigstens nicht, ohne auf die Konstitution des Kaolinites einzugehen, was mich hier zu weit führen würde. Gegen diese Annahme kann ich allein die Fällungs- und Löslichkeitsversuche der Doppelgels und der zu ihrem Vergleiche herangezogenen einfachen sprechen lassen, wie dies gegen die Annahme einer Verbindung schlechthin von Al_2O_3 und SiO_2 in den Gels geschehen ist.

Es bleibt noch zu überlegen, ob die von mir gefällten Doppelgels etwa eine feste Lösung von Tonerdegel in Kieselsäuregel o. ä. darstellen, oder ob wir in ihnen ein Gemenge der Einzelgels vor uns haben. Die Körper schienen physikalisch homogen. Aber schließlich sind auch der Kieselsäure- und der Tonerdegel nicht anders beschaffen, beide farblose Kolloide und in kleineren Mengen als Niederschläge durchaus miteinander zu verwechseln. Wenn ich die beiden frisch gefällten Einzelgels miteinander mengte und fein verrieb, dann erhielt ich ein Produkt, das ich von den gemeinsam gefällten nicht unterscheiden konnte. Allerdings war die Vermengung wohl kaum so innig als bei der gemeinsamen Fällung. Auch die bei dieser letzteren auftretenden auffälligen Verschieden-

---

[1] Wenigstens ist bisher Aluminiumkarbonat künstlich nicht dargestellt worden, auch in der Natur kein solches bekannt. Herr Kollege Cornu machte mich liebenswürdigerweise auf das natürliche Doppelkarbonat des Aluminiums mit dem Natrium, den Dawsonit, aufmerksam.

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

heiten in der Zusammensetzung trotz Einhaltung möglichst der gleichen Bedingungen sprechen für das Vorhandensein eines Gemenges. Anderseits wüßte ich für die Annahme einer isomorphen Mischung keinerlei Grund anzugeben. Ich sehe mich daher genötigt, meine Substanzen für nichts anderes zu halten, als z. B. die gemeinsam gefällten Sulfide der Metalle aus der Schwefelwasserstoffgruppe darstellen, für Gemenge, und zwar für Gemenge der Gels von Tonerde und Kieselsäure.

(Schluß folgt.)

Beiträge zur Kenntnis des Verhältnisses zwischen Quarz, Chalcedon und Opal.

Von **Hans Leitmeier** in Graz.

In den folgenden Zeilen sollen die Resultate einiger Lösungsversuche an den verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure wiedergegeben werden. Unmittelbarer Anlaß zu diesen Untersuchungen war die Arbeit Heinrich Hein's[1] „Untersuchung über faserige Kieselsäuren und deren Verhältnis zu Opal und Quarz". Hein sagt darin, daß Chalcedon gewöhnlich als ein faserig entwickeltes Kieselsäure-Mineral mit wechselndem geringen Wassergehalt, eine Modifikation der Kieselsäure, die nicht Quarz ist, mit kleineren Mengen von Opal angesprochen wird.

Auf Grund seiner optischen Untersuchungen kommt er zur Ansicht, die schon Hintze in seinem Handbuche der Mineralogie ausspricht, daß Chalcedon und Quarzin identisch seien. Da eine Trennung dieser Abarten seinerzeit[2] auf optische Eigenschaften fußend vorgenommen wurde, so kann man ja auch einer genauen und detaillierten mikroskopischen Untersuchung das Recht zusprechen, diese Trennung für unzweckmäßig zu halten. Und tatsächlich gelingt meiner Ansicht nach Wallerant und Hein dieses Unternehmen völlig. Ich werde daher in meinen Ausführungen von einer Trennung Chalcedon-Quarzin Abstand nehmen und will unter dem alten Namen Chalcedon beide Varietäten vereint wissen.

Hein stellt in seinen Schlußfolgerungen die Behauptung auf: Quarz, Chalcedon und Quarzin sind ver-

---

[1] N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXV. 1908. p. 182 ff.

[2] Michel-Lévy und Munier-Chalmas: Mémoire sur diverses formes affectées par le réseau élémentaire du quartz. Bull. Min. 1892. 15. p. 159 ff.

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): Stremme H.

Artikel/Article: Ueber Fällungen der gemengten Gels von Tonerde und Kieselsäure und deren Beziehungen zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit. 622-632