

ist als Vertikalschnitt durch den Würfel nach (110) gedacht, Translation hat also nach (110) stattgefunden. Die horizontalen Linien sind die Trace der Fläche (001). a b ist die der „Scheinfläche“; α ist der Knickungswinkel. Das Auftreten einer solchen „Scheinfläche“ geschieht bei leicht löslichen Substanzen wie Steinsalz um so eher durch Abtragung der scharfen Kanten, z. B. an feuchter

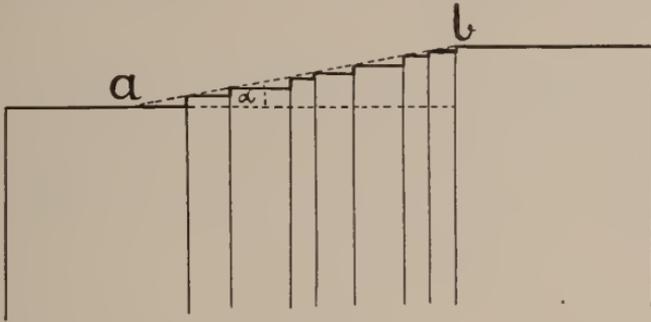


Fig. 1.

Luft, die mit der Länge der Zeit selbst auf sorgfältig aufbewahrte Stücke einwirkt. Die aus der Figur ersichtliche „Treppe“ wird dabei in eine schiefe Ebene verwandelt. Auf diese Weise können alle möglichen Knickungswinkel entstehen und bedeutet deren Maß keine Gesetzmäßigkeit. Ähnliche Erscheinungen konnte ich an vielen unter meinem Untersuchungsmaterial befindlichen (z. T. auch blauen) Steinsalzkristallen wahrnehmen.

Der von Herrn ANDRÉE im letzten Abschnitt seiner obigen „Bemerkungen“ zitierte Passus von A. JOHNSEN ist zum Belege seiner Ansicht ungeeignet. Jene Ausführungen über „inhomogene Deformationen“ beziehen sich nicht auf die äußere Gestalt, sondern auf die Kristallmaterie selbst. Sie sollen das Auftreten der Spannungsdoppelbrechung erklären, haben aber mit der „abnormen Knickung“ des Herrn ANDRÉE nichts zu tun.

Ueber die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate.

Von R. Gans in Berlin.

Wasserhaltige Tonerdesilikate und deren Zersetzungsprodukte finden wir besonders im Ackerboden, in welchem sie für die Ernährung der Pflanzen von höchster Wichtigkeit sind. Sind sie es doch, welche die pflanzenphysiologisch wichtigen Nährstoffbasen binden und vor dem Auswaschen aus dem Boden schützen.

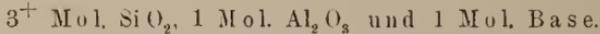
Es ist daher von größtem Werte, zu erfahren, wie diese Tonerdesilikate zusammengesetzt sind und durch welche Art der Bindung sie die Nährstoffbasen zurückzuhalten vermögen.

Da nun in letzter Zeit von verschiedenen Seiten festgestellt ist, daß die künstlich hergestellten, kolloidalen wasserhaltigen Aluminatsilikate (Permutite) mit den „zeolithischen“ Silikaten des Ackerbodens die größte Ähnlichkeit¹ haben, so erscheint es dringend geboten, das Verhalten der ersteren, die man leicht in reinerer Form erhalten kann, zu studieren, um wichtige Rückschlüsse auf die Konstitution und das Verhalten der Bodensilikate machen zu können.

Die Ansichten des Verf.'s über diese Silikate sind in einem Aufsätze niedergelegt, der demnächst im Jahrb. d. Kgl. Geol. Landesanst. erscheinen wird. Von diesem Aufsätze sei es gestattet, hier einen teils mehr, teils minder ausführlichen Auszug zu geben, um so mehr, als die im Centralbl. vertretenen Anschauungen anderer Forscher über diesen Gegenstand sich mit denen des Verf.'s in keiner Weise decken.

I. Teil.

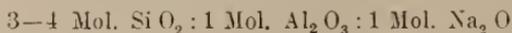
Alkalische Lösungen der Tonerde und der Kieselsäure geben ebenso wie alkalische Schmelzen von SiO_2 und Al_2O_3 beim Behandeln mit Wasser kolloidale wasserhaltige Tonerdesilikate von der Zusammensetzung:



Dieselbe Zusammensetzung besitzen die zeolithischen Silikate des Ackerbodens und die hydratisierten glasigen Eruptivgesteine, falls sie vor dem zersetzenden Einfluß der Atmosphärien geschützt waren. Unter Basen verstehe ich in diesem besonderen Falle die Alkalien und alkalischen Erden wie CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Die Bezeichnung 3^+ bei der Kieselsäure soll andeuten, daß der Kieselsäuregehalt bei diesen Silikaten zwar stark schwanken kann, wie es selbst bei den kristallisierten Zeolithen festgestellt wurde, daß er aber für gewöhnlich nicht unter 3 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3 sinkt.

Die Basen sind in diesen kolloidalen Silikaten, die der Verf. Aluminatsilikate genannt hat, hauptsächlich an die Tonerde gebunden und zwar aus folgenden Gründen:

1. Man kann diese Aluminatsilikate wohl herstellen, wenn man a) in dem Molekularverhältnis von



¹ G. WIEGNER (Journ. f. Landw. 1912. 60. p. 111—150, 197—222); S. Graf ROSTWOROWSKI und G. WIEGNER (ebenda, p. 223—235) und D. J. HISSINK (Landw. Versuchsst. 81. 1913. p. 377—432). — Diese Forscher erkannten das übereinstimmende Verhalten bei Versuchen, die sich auf Austauschprozesse und auf Zersetzungen durch destilliertes und CO_2 -haltiges Wasser stützten. Sie sehen jedoch in beiden Silikaten nicht chemische Verbindungen, sondern mechanische Gemenge von Gelen, resp. Absorptionsverbindungen (nach J. M. VAN BEMMELN) oder feste Lösungen.

Natriumaluminat auf Kieselsäurehydrat einwirken läßt, aber nicht wenn man b) in demselben Molekularverhältnis Natriumsilikat mit Tonerdehydrat in Reaktion bringt. Erhöht man den Gehalt an Na_2O im zweiten Falle, so führt man auch hier das Tonerdehydrat in Natriumaluminat über und man erhält nun selbstverständlich dieselben Verbindungen wie unter a), nämlich Aluminatsilikate.

a) Die Aluminatsilikate sind von den nach b) hergestellten Silikaten leicht zu unterscheiden durch die schnelle und große Austauschfähigkeit ihrer Basen bei Berührung mit neutralen Salzlösungen und dadurch, daß sie nur in sehr geringem Grade bei dem Auswaschen ihre Basen infolge Dissoziation an das destillierte Wasser abgeben. Die Dissoziation verschwindet fast gänzlich, wenn in dem umgebenden Wasser neutrale Salze gelöst sind.

b) Die nach b) entstandenen Silikate, vom Verf. die Tonerdedoppelsilikate genannt, tauschen ihre Basen in bedeutend geringerem Grade als die Aluminatsilikate aus; sie können aber durch Einwirkung von überschüssigem Natriumhydrat (infolge der Umwandlung ihres Tonerdehydrats in Natriumaluminat) in Aluminatsilikate mit mehrfach stärkerem Austauschvermögen als zuvor umgewandelt werden. Bei Berührung mit destilliertem Wasser geben die Tonerdedoppelsilikate erhebliche Mengen ihres Basengehaltes an das Wasser ab, das dadurch stark alkalische Reaktion erhält. Die Abgabe von Basen an das Wasser verschwindet auch bei der Berührung mit neutralen Salzlösungen nicht.

2. Die Aluminatsilikate können bezüglich ihres Molekularverhältnisses von $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ innerhalb weiter Grenzen, z. B. von 3 : 1 bis 8 : 1, schwanken, das Molekularverhältnis von Al_2O_3 : Base bleibt trotzdem immer dasselbe, wie 1 : 1. Das deutet ebenfalls mit Entschiedenheit auf die Bindung der Base an die Tonerde hin. Denn wäre die Base an die Kieselsäure gebunden, so ist nicht einzusehen, weshalb durch eine größere oder geringere Schwankung im SiO_2 -Gehalt nicht auch der Gehalt an Base steigen oder fallen sollte; das ist aber nicht der Fall. Der Basengehalt richtet sich einzig und allein nach dem Gehalt an Tonerde; die Höhe des Tonerdegehaltes ist bestimmend für die Höhe des Basengehaltes. — Das ist chemisch nur durch eine engere Bindung der Basen an die Tonerde erklärlich.

Ebenso wie a) die durch Einwirkung von Natriumaluminat auf Kieselsäurehydrat oder auf wasserhaltige künstliche und natürliche Silikate oder auf Natriumsilikatlösung und b) die durch Einwirkung von überschüssigem Natriumhydrat resp. Natriumsilikat auf wasserhaltige Tonerde oder Tonerdesilikat entstandenen kolloidalen Aluminatsilikate



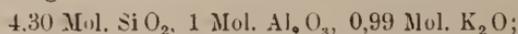
zeigen auch c) die Silikate, die durch Hydratation von schnell gekühlten alkalischen Tonerdesilikatschmelzen entstehen, konstante Äquivalentverhältnisse (besonders in Bezug auf Al_2O_3 :Base). Diese Konstanz finden wir d) auch bei den durch HCl zersetzlichen hydratisierten Tonerdesilikaten von basischen Gesteinen, sofern letztere dem zersetzenden Einfluß der Atmosphärien entzogen waren, und e) bei den „zeolithischen“ Bestandteilen des Bodens wieder, wenn die Verwitterung infolge der Anwesenheit basisch wirkender Verbindungen z. B. von CaCO_3 noch nicht auf sie übergegangen war (s. p. 708). Folglich muß man annehmen, daß auch diese Silikate aus Aluminatsilikaten bestehen, um so mehr, als auch ihr sonstiges Verhalten das gleiche ist.

Auf die konstanten Molekularverhältnisse von Al_2O_3 :Base wie 1:1 bei der Herstellung künstlicher Aluminatsilikate hat Verf.¹ schon früher hingewiesen. Diese Konstanz zeigt sich auch bei allen Versuchen früherer Forscher, bei welchen mit alkalischen Lösungen von Al_2O_3 und SiO_2 resp. mit Alkaliüberschuß gearbeitet wurde. Es sind hier die Versuche von J. LEMBERG², DEVILLE³, HAUSHOFER⁴, SILBER⁵, v. AMMON⁶ und H. P. ARMSBY⁷ zu erwähnen.

Die Alkalität muß aus freien fixen Alkalihydraten bestehen und auch nach Beendigung der Reaktion noch vorhanden sein. Das Auswaschen der Verbindungen ist mit kohlenstoffreiem Wasser vorzunehmen.

Die Konstanz zwischen Al_2O_3 und Base = 1:1 ist schon bei Versuchen mit geringerer überschüssiger Alkalität vorhanden, wenn die Tonerde schon in der Form von Alkali-aluminat vorhanden ist, wie aus der Herstellung des Aluminatsilikats durch Einwirkung von Natriumaluminat auf Kieselsäurehydrat im Verhältnis der Komponenten wie 3—4 Mol. SiO_2 : 1 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Na_2O hervorgeht.

So erhält LEMBERG durch 6tägige Digestion bei 100° von Tonerdehydrat mit wässrigem Kaliumsilikat ein Silikat von der Zusammensetzung



DEVILLE durch Kochen der gemischten Lösungen von Kaliumaluminat und -silikat ein Silikat:

¹ R. GANS, Jahrb. d. Kgl. Geol. Landesanst. 1906. 27. (1.) p. 73.

² J. LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 35. p. 577, 579 u. 28. p. 569, 570.

³ DEVILLE, Compt. rend. 53. p. 324.

⁴ HAUSHOFER, Journ. f. prakt. Chem. 99. p. 241.

⁵ SILBER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14. p. 941.

⁶ v. AMMON, Silikate der Alkalien u. Erden. Köln 1862. p. 37, zitiert nach GMELIN-KRAUT, Anorg. Chemie. 2. 1. p. 843.

⁷ H. P. ARMSBY, Landw. Versuchsst. 21. p. 402.

2,67 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 0,94 Mol. ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$),

v. AMMON durch Einwirkung von kristallisiertem Natriumsilikat auf Alaun, wobei die Tonerde zuvor durch überschüssiges Na_2O in Natriumaluminat verwandelt wurde, zwei Silikate:

a) 2,04 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 1,00 Mol. Na_2O ,

b) 4,10 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 1,04 Mol. Na_2O ,

ARMSBY ein Silikat:

3,54 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 1,01 Mol. Na_2O usw.

LEMBERG führte einen Allophan (von Woolwich), ein natürliches kolloidales Silikat von der Zusammensetzung

1,18 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 und 0,12 Mol. CaO ,

durch Einwirkung von Natriumsilikat bei 100°C in ein Silikat mit

4,35 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 0,95 Mol. Base

über; desgleichen bei Erhöhung der Temperatur auf 185°C und bei Einwirkung von Natriumhydrat oder Natriumsilikat sogar zwei durch Salzsäure nicht zersetzliche Kaoline von Karlsbad (a) und von Cornwall (b), die zuvor folgende Zusammensetzung hatten:

a) Kaolin von Karlsbad

SiO_2 . . 2,13 Mol.

Al_2O_3 . . 1,00 „

Base . . 0,04 „

b) Kaolin von Cornwall

SiO_2 . . 2,07 Mol.

Al_2O_3 . . 1,00 „

Base . . 0,01 „

in zwei wasserhaltige Silikate:

a) 1,95 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 0,97 Mol. Base und

b) 3,25 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 0,95 Mol. Base

resp. 8,25 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 1,07 Mol. Base über.

R. GANS¹ erhielt durch Hydratation einer alkalischen Schmelze von 3 Gewichtsteilen Kaolin, 6 Gewichtsteilen Quarz und 12 Gewichtsteilen Natriumcarbonat ein Silikat:

4 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. Na_2O .

Damit dürfte bewiesen sein, daß die Konstanz des Molekularverhältnisses bei Al_2O_3 :Base wie 1:1 tatsächlich immer eintritt, wenn die Alkalität auch nach der Beendigung der Reaktion noch vorwaltet.

Eine Konstanz zwischen SiO_2 und Al_2O_3 besteht bei diesen Versuchen nicht. Das erklärt sich daraus, daß die restierende Alkalität nicht genügend groß war, um die über die stöchiometrischen Verhältnisse hinaus vorhandene Kieselsäure in kristalloider Lösung zu erhalten. Die überschüssige Kieselsäure bleibt dann in kolloidaler Form im Reaktionsgemisch und ist als Verunreinigung des Aluminatsilikates aufzufassen.

¹ R. GANS, Jahrb. d. Kgl. Geol. Landesanst. 1906. 27. (1.) p 78.

Arbeitet man jedoch mit größeren Überschüssen freier fixer Alkalien, so erhält man auch eine Konstanz des Verhältnisses $\text{Si O}_2 : \text{Al}_2 \text{O}_3$ ¹.

So resultiert bei Anwendung gewisser Mengen Natriumsilikat und Natriumaluminat immer auf

3 Mol. Si O_2 je 1 Mol. $\text{Al}_2 \text{O}_3$ und 1 Mol. Base;

erhöht man aber den Gehalt an Natriumsilikat, so ergab sich die Zusammensetzung

4 Mol. Si O_2 , 1 Mol. $\text{Al}_2 \text{O}_3$, 1 Mol. Base.

Den Gehalt an Mol. Si O_2 wird man vermutlich durch weiteren Zusatz von Natriumsilikat noch erhöhen können. Jedenfalls erhält man unter Innehaltung derselben Bedingungen immer die gleichen Molekularverhältnisse. Grundbedingung für das Zustandekommen dieser Konstanz der Si O_2 ist, daß im Reaktionsgemisch eine genügende Menge freien Alkalihydrats verbleibt, welches die überschüssige Kieselsäure in kristalloider Lösung erhält, die sonst als Kolloid durch die kolloidale Si O_2 - $\text{Al}_2 \text{O}_3$ -Verbindung mit zur Ausfällung gelangt und die letztere verunreinigt.

Auf Grund der konstanten Molekularverhältnisse ist man jedenfalls berechtigt, die kolloidalen Aluminatsilikate als chemische Verbindungen zu betrachten.

Zu den Absorptionsverbindungen VAN BEMMELEN'S wird man sie nicht rechnen können, da diese sich aus ihren Komponenten nach inkonstanten Molekularverhältnissen bilden, und „sich von den chemischen Verbindungen, die nach einfachen Äquivalentverhältnissen zusammengesetzt sind und kristallinisch auftreten können, unterscheiden“.

Die Aluminatsilikate treten allerdings unter allen, oben angegebenen Versuchsbedingungen nicht in kristallinischer, sondern in kolloidaler Form auf; das beweist aber lediglich nur, daß sie unter diesen Bedingungen nicht kristallinische Form annehmen. Unter anderen Bedingungen, wie sie z. B. DOELTER² wählte, konnten sie tatsächlich kristallisiert erhalten werden. DOELTER erhielt aus Lösungen bei niederer Temperatur Tonerdesilikatgele, bei höherer Temperatur dagegen kristallisierte Zeolithe.

Die kolloidale Natur der Aluminatsilikate spricht somit nicht gegen die Annahme einer chemischen Verbindung.

¹ In der Natur ist der Überschuß an freiem Alkali ein ständig wechselnder und niemals gleichmäßiger, so daß ein konstantes Verhältnis von $\text{Si O}_2 : \text{Al}_2 \text{O}_3$ nicht zu erwarten ist; die natürlichen Aluminatsilikate zeigen dementsprechend auch nicht das konstante Verhältnis von $\text{Si O}_2 : \text{Al}_2 \text{O}_3$.

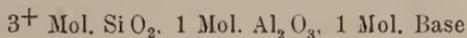
² C. DOELTER, Allgem. chem. Mineralogie. Leipzig 1890.

VAN BEMMELEN, der den Ausdruck „Absorptionsverbindungen“ prägte, hielt die Zeolithe für chemische Verbindungen¹.

Er glaubte, für wasserhaltige Verbindungen durch Messung des Dampfdruckes bei verschiedenen Temperaturen eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen chemischen und Absorptionsverbindungen gefunden zu haben. So konstatierte er z. B. bei dem kolloidalen Tonerde- und Eisenoxydhydrat die kontinuierliche Dampfspannungsänderung, welche die kristallisierten Hydrate von Al_2O_3 und Fe_2O_3 nicht zeigten. Die kristallisierten Zeolithe untersuchte er daraufhin nicht. Aber auch diese führen den variablen Dampfdruck.

Inzwischen ist der variable Dampfdruck durch E. LÖWENSTEIN² auch bei anderen chemischen Verbindungen (bei den Oxalaten von Cer, Thor, Erbium, Lanthan, bei Strychninsulfat, basischem Zirkonoxalat usw.) entdeckt worden, so daß er nicht mehr als ein Beweis gegen die chemische Natur einer Verbindung angesehen werden kann.

Auch ist hervorzuheben, daß VAN BEMMELEN den Ausdruck „Absorptionsverbindung“ niemals auf die Komponenten z. B. von Al_2O_3 oder von Fe_2O_3 ausgedehnt hat, sondern nur auf ihre Verbindung mit Wasser bezieht. Al_2O_3 oder Fe_2O_3 sieht er als chemische Verbindungen an. Logischerweise dürften somit auch infolge ihrer konstanten Äquivalentverhältnisse die Verbindung von



als chemische Verbindung und nur ihre Vereinigung mit Wasser als Absorptionsverbindung betrachtet werden.

Die kolloidalen wasserhaltigen Aluminatsilikate haben mit den Zeolithen somit chemische Zusammensetzung und variablen Dampfdruck gemeinsam, desgleichen zeigen sie beide den leichten schnellen Austausch gegen neutrale Salzlösungen, die leichte Zersetzbarkeit durch Säure und gleiches sonstiges Verhalten. Es scheint mir daher berechtigter, diesen Silikaten die Bezeichnung „zeolithische“ oder „zeolithartige“ zu geben, als die der „Allophantone“, wie H. STREMMER³ es vorschlägt. Der Ausdruck „zeolithisch“ oder „zeolithartig“ läßt nach Ansicht des Verf.'s erkennen, daß diese Verbindungen den Zeolithen zwar ähnlich sind, daß jedoch irgend eine Eigenschaft fehlt, um ihnen das Recht auf die Bezeichnung „Zeolith“ zu bewilligen; die nicht vorhandene Kristallform verhindert es. Gegen die Benennung „zeolithisch“ oder „zeolithartig“ dürfte auch

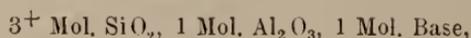
¹ J. M. VAN BEMMELEN, Die Absorption. Gesammelte Abh. über Kolloide und Absorption. Herausg. von W. OSTWALD, Dresden. 1910. p. 112.

² E. LÖWENSTEIN, Zeitschr. f. anorg. Chem. 63. p. 69. 1909.

³ H. STREMMER, Über Feldspatrestone und Allophantone. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 62. 1910. p. 127—128.

vom mineralogischen Standpunkt nichts einzuwenden sein, da ihre sonstigen Eigenschaften den charakteristischen der Zeolithe durchaus gleichen.

Allophane können als Zersetzungsprodukte aus diesen zeolithischen Verbindungen entstehen. Ihre Zusammensetzung entspricht aber nicht der Formel



vielmehr ist der größte Teil der Base und auch ein erheblicher Teil der SiO_2 weggeführt, wie aus den von STREMMER¹ selbst angeführten Analysen von Allophanen deutlich hervorgeht.

STREMMER spricht in dieser letzten Abhandlung die Verbindungen von kolloidalen Tonerdesilikaten künstlichen sowohl als auch natürlichen Vorkommens als mechanische Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregelen an. Er kann bei den Versuchen mit Kieselsäure- und Tonerdelösungen keine konstanten Äquivalentverhältnisse erhalten. Das hat einen leicht erklärlichen Grund. Es ist vorhin hervorgehoben, daß man, um die Aluminatsilikate zu erhalten, so operieren muß, daß das Reaktionsgemisch auch nach der Bildung der Silikate noch alkalisch reagiert. Die Versuchsbedingungen² bei STREMMER sind jedoch derartig, daß das Reaktionsgemisch nachher schwach alkalisch, neutral oder sauer war. Es war somit ungenügend oder gar kein freies Alkalihydrat vorhanden, um die über die stöchiometrischen Verhältnisse hinaus vorhandene SiO_2 in kristalloider Lösung zu halten. Die letztere ging vielmehr in kolloidale Lösung über, resp. war schon in solcher vorhanden und wurde durch den aus SiO_2 und Al_2O_3 bestehenden kolloidalen Niederschlag mit ausgefällt.

Es ist klar, daß wir unter diesen Versuchsbedingungen mit völlig inkonstanten Äquivalentverhältnissen rechnen müssen, erstens zwischen SiO_2 und Al_2O_3 und zweitens auch zwischen Al_2O_3 und Base, weil bei vorhandener freier Säure im Reaktionsgemisch die letztere einen größeren oder kleineren Teil des Na_2O an sich reißt, bis der Gleichgewichtszustand zwischen der Säure und der SiO_2 - Al_2O_3 -Verbindung, die man nach ihrem Verhalten ebenfalls als eine Säure betrachten kann, eingetreten ist.

Die Versuche von H. STREMMER beweisen somit in bezug auf die Aluminatsilikate keineswegs, daß dieselben nicht aus chemischen Verbindungen bestehen. Das von ihm gefundene inkonstante Verhältnis ist auf die von ihm gewählten Versuchsbedingungen

¹ H. STREMMER, Über Fällungen der gemengten Gels von Tonerde und Kieselsäure usw. *Dies. Centralbl.* 1908. p. 622—632, 661—669.

² H. STREMMER verwendet z. T. Aluminiumacetat resp. -sulfatlösung und auch kolloidale Kieselsäurelösung. *Dies. Centralbl.* 1908. a. a. O.

zurückzuführen, die die Bildung eines einheitlich zusammengesetzten chemischen Körpers mit konstanten Verhältnissen, der Aluminatsilikate, nicht gestattet.

Ein mechanisches Gemenge von SiO_2 - und Al_2O_3 -Gelen (anstatt Aluminatsilikate) nimmt STREMMER auch im Boden an, welcher Ansicht sich Verf. auf Grund folgender Beobachtung nicht anschließen vermag:

Ein inniges mechanisches Gemenge von Tonerde- und Kieselsäurehydraten, welche einzeln dargestellt und erst nach ihrer intensiven Reinigung miteinander verrieben wurden, absorbiert aus einer neutralen Salzlösung, z. B. NH_4Cl -Lösung, die Base nur in geringem Grade. Die Absorption kann aber um das Vielfache (zirka 7fache) vermehrt werden, wenn man das Gemenge mit überschüssigem Natriumhydrat erwärmt, weil man es dadurch in Aluminatsilikat, das stark absorbiert resp. austauscht, überführt.

Ja selbst ein mechanisches Gemenge von der Zusammensetzung $3 +$ Mol. Kieselsäurehydrat, 1 Mol. Tonerdehydrat und 1 Mol. Base, wie sie die durch HCl zersetzlichen Silikate des Bodens annähernd führen, zeigt nur zirka $\frac{1}{3}$ der Absorption, als wenn die obigen Bestandteile in Form von Aluminatsilikat chemisch aneinander gebunden sind.

Wäre nun im Ackerboden ebenfalls nur ein mechanisches Gemenge von SiO_2 - und Al_2O_3 -Hydrat vorhanden, so müßte auch hier die Absorption zuerst geringer sein und durch die Einwirkung von Natriumhydrat vervielfacht werden können. Das trifft jedoch nicht zu. Die Absorption der Ackerböden nimmt vielmehr nach einer solchen Behandlung im allgemeinen nur in schwachem Grade, um zirka 20%, zu. Folglich kann im Ackerboden ein mechanisches Gemenge von Al_2O_3 - und SiO_2 -Hydraten nur in geringem Grade vorhanden sein.

Behandelt man einen Boden nacheinander mit Salzsäure und verdünntem Natriumhydrat, so kann man Silikate ausziehen, welche mehr oder weniger der Zusammensetzung $3 + \text{SiO}_2$, 1 Al_2O_3 , 1 Base entsprechen. Aus diesem Grunde kann, wie schon bemerkt, der Vorschlag H. STREMMER'S¹, die „Bodenzeolithe, die kolloidale Modifikation der kristallisierten Zeolithe“ als „Allophanone“ zu bezeichnen, nicht geeignet erscheinen, weil die Allophane einen bedeutend geringeren Gehalt an SiO_2 und Base enthalten. Bei den Böden Deutschlands dürften allophanartige Bildungen zu den größten Seltenheiten gehören, besonders bei den fruchtbaren, in Kultur befindlichen Böden, bei welchen durch rationelle Düngung und Zufuhr von Kalk ein Ersatz der durch Wasser, Kohlensäure und Pflanzen fortgeführten Basen eintritt.

¹ H. STREMMER, Monatsber. d. deutsch. geol. Ges. 62. 1910. p. 128.

Das Verhältniß von Al_2O_3 zu den Basen ist am höchsten bei den Silikaten der Mergelböden. Es ist das ein Beweis, daß die zeolithischen Verbindungen unter gewissen Umständen nicht der Verwitterung unterliegen, wenn sie nämlich durch die Anwesenheit der Carbonate der Erdalkalien vor dem zersetzenden Einfluß der Atmosphärien, insbesondere der CO_2 , geschützt werden. Erst nach der Auslaugung der Carbonate geht der Verwitterungsprozeß auch auf die zeolithischen Silikate des Bodens über.

Der Boden würde dadurch allmählich in einen ungünstigen physikalischen Zustand übergehen, der nun vielleicht durch die Bildung eines mechanischen Gemenges von SiO_2 - und Al_2O_3 -Gelen erklärt werden könnte, die zuvor in Form von zeolithischen Silikaten aneinander gebunden waren, wenn die Landwirte dagegen nicht geeignete Maßnahmen trafen. Die zeolithischen Silikate sind ihrer Entstehung nach unzweifelhaft auch Hydrogele. Sie unterscheiden sich aber von den Hydrogelen der SiO_2 und Al_2O_3 durch ihr bedeutend geringeres Aufquellungsvermögen mit Wasser, und zwar um so mehr, je mehr ihr Basengehalt sich dem Verhältniß 1 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Base nähert und in je höherem Prozentsatz die Basen des Silikates aus CaO und MgO bestehen. HISSINK¹ hat dieses Verhalten bei den Aluminatsilikaten des Bodens — den zeolithischen Silikaten — bestätigt gefunden. Er führte diese Bodensilikate durch neutrale Salzlösungen in die Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Calcium-Aluminatsilikate über und prüfte sodann ihre Durchlässigkeit gegen Wasser. Die letztere, welche im hohen Grade von dem Aufquellungsvermögen abhängig ist, war bei den Calciumsalzen bedeutend stärker als bei den Alkalisalzen der Aluminatsilikate.

Die Landwirte aber sehen sich gezwungen, diesem ungünstigen Zustande besonders durch Düngung mit Kalk vorzubeugen, welcher die Gelgemenge von SiO_2 und Al_2O_3 wieder in engere chemische Verbindung — in zeolithische Silikate — überführt. Also auch die durch die Bearbeitungsart der Böden bedingten Umsetzungen sprechen gegen die Anwesenheit von mechanischen Gemengen der Gele von Al_2O_3 und SiO_2 ; dieses Gemenge kann bei den in Kultur befindlichen Böden nur in geringem Grade vorhanden sein, die Hauptmenge der durch Zersetzung der Silikate mit HCl erhaltenen SiO_2 und Al_2O_3 ist in zeolithischen Silikaten im Boden gebunden.

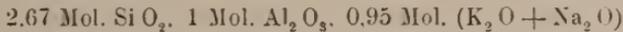
Die wasserhaltigen Aluminatsilikate, sowohl die künstlichen als auch die natürlichen, die kristallisierten wie die kolloidalen, unterliegen bei der Berührung mit Wasser der Dissoziation², wie

¹ D. J. HISSINK, Die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf die Durchlässigkeit des Bodens. Ausstellung 's Gravenhage (1907).

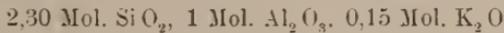
² E. RAMANN, Bodenkunde. p. 22, 24.

sie E. RAMANN bei Silikaten, auch den wasserfreien, annimmt, und bei Berührung mit Säuren, auch schon mit der Kohlensäure, der Zersetzung. Es entstehen dann allophanartige Produkte.

Der Einfluß kohlenensäurehaltigen Wassers ist von J. LEMBERG¹ studiert worden. Ein durch Einwirkung von Kaliumaluminat auf Kaliumsilikat entstandenes Produkt von der Zusammensetzung



wurde durch dreiwöchentliche Behandlung mit oft erneuertem, CO₂-haltigen Wasser in einen allophanartigen Körper mit



übergeführt. Wir sehen deutlich den Einfluß der CO₂, die fast die gesamten Alkalien und einen Teil der SiO₂ fortgeführt hat.

Die leichte Zersetzbarkeit durch salzfreies (destilliertes) und durch kohlenensäurehaltiges Wasser kann doch aber nicht gegen die chemische Natur der Verbindung sprechen. Denn wir kennen viele chemische Verbindungen, welche durch CO₂ zersetzt werden und mit Wasser dissoziieren.

Wenn wir solche durch Säuren ganz oder teilweise zersetzten Aluminatsilikate mit neutralen Salzlösungen in Berührung bringen, so können zweierlei Reaktionen ausgelöst werden: es kann erstens ein Austausch der Basen von noch unzersetztem Silikat, und zwar in äquivalentem Verhältnis, erfolgen, und zweitens eine Zersetzung des neutralen Salzes (Chloriden, Sulfaten, Nitraten der Alkalien und alkalischen Erden) unter Absorption der Base und unter Sauerwerden des Reaktionsgemisches; die saure Reaktion verschwindet auch nicht beim Erwärmen.

Die Zersetzung des Neutralsalzes erfolgt natürlich nicht im äquivalenten Austausch gegen die Basen des Silikates und daran werden wir leicht erkennen können, ob ein zeolithisches, in Äquivalenten austauschendes, oder ein allophanartiges Produkt vorliegt.

Liegen jedoch stark gealterte Gele vor, so wird diese Unterscheidungsmöglichkeit, wenn auch nicht versagen, so doch weniger scharf sein. Dann können wir aber immer noch durch Erhitzen mit überschüssigem Natriumhydrat oder in diesem Falle besser mit Natriumsilikat auf Vergrößerung der Absorptionen prüfen. Tritt eine solche in erheblichem Maße ein, so liegt ein größtenteils aus allophanartigen Verbindungen bestehendes Produkt vor.

Versuche, die Natur der Bindung im kolloidalen Allophan zu ergründen, unternahm R. VAN DER LEEDE², indem er die Löslichkeit eines kristallisierten Zeoliths (Desmin) mit der eines Allophans in destilliertem Wasser resp. in Essigsäure verglich, obwohl er selbst konstatierte, daß die Silikate „schon durch Wasser zersetzt werden“.

¹ J. LEMBERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1876. 28. p. 318.

² R. VAN DER LEEDE, Dies. Centralbl. 1911. p. 139–145, 173–179.

Die Zusammensetzung des Desmins und Allophans war folgende:

	Desmin	Allophan
SiO ₂	54,55	21,37
Al ₂ O ₃	17,81	32,89
Fe ₂ O ₃	0,24	0,81
CaO	8,71	1,91
MgO	1,10	0,91
Alkalien	1,57	1,77
Glühverlust	16,93	39,67
CuO	—	0,69

Das gewichtsprozentische Verhältnis von SiO₂ : Al₂O₃ : Alkalische Erden ist bei beiden Silikaten ein völlig verschiedenes. Da nun bekannt ist, wie sich besonders diese 3 Bestandteile in ihrer Löslichkeit durch gegenseitige Ausfällungen beeinflussen, so folgt, daß die Resultate dieser Versuche unmöglich einen Einblick in die Art der Bindung der kolloidalen Silikate gewähren können.

Aus ähnlichen Gründen untersuchte H. STREMMER¹ die Löslichkeit einzeln dargestellter Gele von SiO₂ und Al₂O₃ und der durch Mischung von SiO₂- und Al₂O₃-haltigen Lösungen erhaltenen Fällungsgele („Doppelgels“). Die Löslichkeit der einzelnen Gele muß naturgemäß eine andere sein wie die der gemeinschaftlich gefällten Doppelgele, da sich auch Al₂O₃ und SiO₂ in ihren Lösungen ganz oder teilweise ausfällen.

Man hätte vielleicht einen Schluß ziehen können, wenn nicht die Löslichkeit der Einzelgele, sondern die Löslichkeit der einzelnen dargestellten und dann (in demselben Gewichtsverhältnis, wie es die gemeinsam gefällten Doppelgele zeigen) miteinander gemischten Gele untersucht worden wäre. Aber nur in dem Falle wäre der Schluß einwandfrei gewesen, daß eine verschiedene Löslichkeit beobachtet wurde. Denn die Löslichkeit wird nur dann verschieden sein, wenn die SiO₂-Al₂O₃-Verbindung als solche in Lösung geht und somit die Bindung zwischen SiO₂ und Al₂O₃ auch nach der Lösung noch weiter besteht, nicht aber dann, wenn die Bindung zwischen SiO₂ und Al₂O₃ bei dem Lösungsvorgang gesprengt wird.

Ein zwingender Grund, die Absorption resp. den Austausch der kolloidalen Aluminatsilikate auf die infolge der kolloidalen Natur ungemein vergrößerte Oberfläche zurückzuführen, liegt um so weniger vor, als ja auch die kristallisierten Zeolithe, welche nach der Anschauung der Kolloidtheorie eine solche stark entwickelte Oberfläche nicht führen, annähernd dieselbe Absorption resp. denselben Austausch zeigen.

Wollte man die konstanten Äquivalentverhältnisse bei den künstlichen und natürlichen Aluminatsilikaten auf eine Wirkung

¹ H. STREMMER, Dies. Centralbl. 1908, p. 622—632, 661—669.

der Oberfläche zurückführen, so ist man gezwungen, anzunehmen, daß die Struktur ihrer Oberfläche immer die gleiche ist, gleichgültig, ob die Aluminatsilikate aus Lösungen niedergeschlagen werden oder durch Einwirkung von Lösungen auf kolloidale oder kristalline Silikate oder durch Hydratation von Silikatgläsern entstehen, gleichgültig, ob frische oder gealterte Gele, z. B. künstlich hergestelltes Aluminatsilikat oder hydratisiertes Traßgestein oder die hydratisierten Silikate des Bodens, vorliegen. Denn sie alle zeigen das Verhältnis von 1 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Base, sofern sie vor dem zersetzenden Einfluß der Atmosphärien geschützt waren.

In bezug auf die Bindung des Wassers ist bei gealterten Kolloiden eine verminderte Bindungsfähigkeit — Hygroskopizität — festgestellt worden, analog müßte sie auch in bezug auf die Bindung der Basen vorhanden sein. Das ist aber nicht der Fall, wie wir gesehen haben.

Der Versuch, die Gesetze der Kolloidabsorption auch auf die Bindung in diesen Aluminatsilikaten auszudehnen, muß als verfehlt bezeichnet werden.

Bahnbrechend in bezug auf die Anschauung über die Art der Bindung in den Kolloiden sind die umfassenden Versuche von P. P. v. WEIMARN¹, über welche G. v. TSCHERMAK² in folgender Weise treffend urteilt: „Die Ansicht, nach welcher die Kolloide, also auch die Hydrogele eine eigene Welt bilden, in der die stöchiometrischen Gesetze keine Geltung haben, wird durch die Tatsachen, welche von P. P. v. WEIMARN beobachtet oder zusammengefaßt werden, beseitigt. Aus vielen Versuchen geht hervor, daß jede chemische Verbindung, die sonst kristallinisch erscheint, unter bestimmten Umständen auch als Kolloid erhalten werden kann, wonach kolloid und kristallinisch nur verschiedene Zustände desselben Körpers darstellen. Auch kristallisierte einfache Hydrate ließen sich in Kolloide verwandeln, wenn die Bedingung erfüllt wurde, daß das Hydrat bei der Entstehung in dem angegebenen Medium schwerer löslich ist Nach diesen Erfahrungen befinden sich die Teilchen eines Kolloids in einem dynamisch-kristallinen Zustande, wobei selbstverständlich die stöchiometrischen Gesetze nicht aufgehoben sein können.“

Die große Wahrscheinlichkeit, daß sich auch die Kolloide in einem kristallinen Zustande — dem dynamisch-kristallinen Zustande nach G. v. TSCHERMAK — befinden, ließ den Verfasser die schon durch ihr sonstiges Verhalten berechnete Forderung aufrechterhalten, alle austauschenden, wasserhaltigen, kolloidalen,

¹ P. P. v. WEIMARN, Zeitschr. f. Chem. u. Indust. d. Kolloide. 1909. 5. p. 119.

² G. v. TSCHERMAK im Handbuch d. Mineralchemie v. C. DOELTER. 2. 2. p. 234—235. 1913.

Tonerde, Kieselsäure und Basen führenden Silikate von der gleichen Zusammensetzung und mit dem gleichen konstanten Äquivalentverhältnis, also sowohl die künstlichen als die natürlichen, als „zeolithische resp. zeolithartige“ zu bezeichnen. Verfasser wurde in dieser Forderung durch das übereinstimmende Verhalten bestärkt, das bei den Silikaten des Ackerbodens und den künstlichen Aluminatsilikaten (Permutiten) besteht, wie aus den nun in der Besprechung folgenden Versuchsergebnissen von G. WIEGNER und D. J. HISSINK hervorgeht. (Schluß folgt.)

Ueber neuere Gliederungsversuche im estländischen höheren Untersilur.

Von Axel Born in Frankfurt a. M.

1911 erschien R. S. BASSLER's Werk: „The early palaeozoic bryozoa of the baltic provinces“ (Smithonian Institution, U. S. Nat. Mus. Bull. 77. Washington 1911). BASSLER, der nie in Estland war, verarbeitet in diesem Werk mit großem Fleiß das umfangreiche Material untersilurischer estländischer, auch einiger schwedischer, Bryozoen, ein Material, das ihm durch SCHUCHERT, FR. SCHMIDT, MICKWITZ, MICHAJLOWSKY und vom Britischen Museum teils endgültig, teils leihweise überlassen worden war. Es liegt mir völlig fern, an dem rein beschreibend paläontologischen Teil des Werkes, der von 346 Seiten allein 300 umfaßt, irgendwelche Kritik zu üben. Kritik möchte ich ebenfalls nicht üben an dem paläogeographischen Teil (p. 40). Was allein meinen Widerspruch hervorgerufen hat, ist der den beiden anderen vorausgehende stratigraphisch-faunistische Teil (p. 1—38). Da außer mir augenblicklich kaum jemand mit den geologischen Verhältnissen des estländischen Untersilurs eingehender vertraut ist¹, wird wohl auch niemand auf das Irrtümliche und Falsche in der Darstellung BASSLER's aufmerksam geworden sein. Ich halte es daher für meine Pflicht, die von BASSLER geäußerten Tatsachenentstellungen und daraus resultierenden Schlüsse in das rechte Licht zu rücken, um so mehr, als schon ein Teil der BASSLER'schen Anschauungen in die Literatur übergegangen ist². Stellt doch BASSLER's Werk das Neueste dar, was über estländisches Untersilur geschrieben worden ist.

BASSLER hat auf Grund des ihm zur Verfügung stehenden Materials, d. h. des ihm von oben genannten Herren überlassenen

¹ Ich habe mich im Sommer 1912 drei Monate im Gebiet des estländischen Untersilurs aufgehalten, um die faunistisch-stratigraphischen Verhältnisse des höheren Untersilurs zu studieren.

² Sowohl E. O. ULRICH (Bull. Geol. Soc. Am. 22. 1911. p. 488) wie F. F. HAHN (N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. XXXVI. p. 39) haben die von BASSLER angeblich festgestellte Lücke für ihre Zwecke verwendet.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [1913](#)

Autor(en)/Author(s): Gans R.

Artikel/Article: [Ueber die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate. 699-712](#)