

1907. Mikroskopische Physiographie etc. (s. o. unter 1873). Bd. II. Massige Gesteine. Erste Hälfte: Tiefengesteine, Ganggesteine. Vierte neu bearbeitete Auflage. Stuttgart 1907. 8°. XIII u. p. 1—716. Ref. dies. Centralbl. 1907. 551—569 und 592—601, und TSCHERM. Min. u. petr. Mitt. 26. 1907. 159—160.
1908. Mikroskopische Physiographie etc. (s. o. unter 1873). Bd. II. Massige Gesteine. Zweite Hälfte: Ergußgesteine. Vierte neu bearbeitete Auflage. Stuttgart 1908. 8°. IX. u. p. 717—1592. Mit 4 Tafeln. Ref. dies. Centralbl. 1909. 338—350 und 367—379, und TSCHERM. Min. u. Petr. Mitt. 28. 1909. 201—202.
- Hülftabellen zur mikroskopischen Mineralbestimmung. Stuttgart 1909. 8°. 7 Tabellen. — Sonderausgabe der Tabellen aus dem speziellen Teil der Physiographie (s. o. unter 1904). Mit einem Druckfehlerverzeichnis.
1910. Elemente der Gesteinslehre. Dritte neu bearbeitete Auflage. Stuttgart 1910. 8°. VIII u. 692 p. Mit 107 Figuren und 2 Tafeln. Ref. dies. Centralbl. 1910. 180—186, und TSCHERM. Min. u. petr. Mitt. 28. 1910. 573—574.

Erwähnt seien noch die hier nicht aufgeführten zahlreichen, eine Fülle von wertvollen kritischen Bemerkungen enthaltenden Besprechungen im Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc., die ROSENBUSCH als Mitherausgeber in den Jahren 1879—1884 verfaßte. Ich habe unter freundlicher Assistenz von Fräulein KLARA HEINTZELER feststellen können, daß in diesen 6 Jahren redaktioneller Tätigkeit ROSENBUSCH nicht weniger als 446 Arbeiten in 363 Referaten besprochen hat, die zusammen einen Band von 581 Seiten füllen würden. Neben den kostbaren Originalwerken geben diese Referate ein klares Bild von der Vielseitigkeit und Gründlichkeit dieses tiefdenkenden Geologen.

Heidelberg, den 28. März 1914.

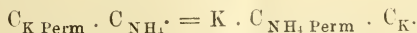
E. A. Wülfing.

Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate.

Von R. Gans in Berlin.

(Schluß.)

Bei einer direkten Formulierung des Austauschprozesses zwischen Kaliumpermutit und NH_4Cl kommt WIEGNER auf Grund der Annahme, daß „die Reaktion als in der flüssigen Phase stattfindend angenommen wird im einfachsten Fall“ zu der Gleichung



Er sagt: „Hierbei ist von Komplikationen wie Hydrolysen abgesehen und die elektrische Dissoziation der Salze als vollkommen und gleich angenommen. Da Kaliumpermutit und Ammoniumpermutit unlösliche Bodenkörper bilden, ist deren Konzentration nach der einfachsten Annahme konstant. Die Formel würde dann lauten:

$$C_{NH_4} \cdot = K_1 C_K$$

wobei
$$K_1 = \frac{K \cdot C_{NH_4 \text{ Perm}}}{C_{K \text{ Perm}}} \text{ ist.}$$

Die Konstanz ist unter der einfachsten Annahme nicht erfüllt.“

Hierzu ist zu bemerken, daß WIEGNER nach seinen eigenen Versuchsergebnissen in keiner Weise berechtigt ist, die Permutitsalze als Bodenkörper, mit anderen Worten als inaktive Masse zu betrachten; die Ansicht vom Verhalten der Aluminatsilikate resp. des Permutits als Bodenkörper ist es, die WIEGNER zu irrigen Anschauungen und zu unberechtigten Deutungen seiner Versuchsergebnisse veranlaßt hat.

Wann ist ein fester Körper als Bodenkörper vorhanden? Wir können hier das von GULDBERG und WAAGE studierte Beispiel¹ des Gleichgewichts zwischen den löslichen Salzen des K_2SO_4 und K_2CO_3 und den schwer löslichen, im Überschuß vorhandenen Salzen $BaSO_4$ und $BaCO_3$ zum Vergleich heranziehen. Die Salze $BaSO_4$ und $BaCO_3$ können wir als Bodenkörper betrachten, weil sie als schwer löslich sich nur im geringen, konstanten, von der Gesamtmenge unabhängigen Umfange (soweit sie gelöst und dissoziiert sind) an der Reaktion beteiligen. Wir können bei vorherigem Überschuß der Bariumsalze nach Eintritt des Gleichgewichts beliebige Mengen von $BaSO_4$ oder von $BaCO_3$ dem Gleichgewicht beifügen, ohne daß eine Änderung des Verhältnisses der Ionen-Gleichgewichtskonzentrationen von $CO_3^{--} : SO_4^{--}$ in der Lösung eintritt. Es bleibt wie $\frac{4}{1}$. Hier können wir das Verhältnis der Konzentrationen von $BaCO_3 : BaSO_4$ als konstant annehmen, dessen Herausnahme aus der Gleichung somit als zulässig erscheint, und die beiden unlöslichen Bariumsalze als Bodenkörper betrachten.

Durchaus andere Verhältnisse finden sich bei den Aluminatsilikaten des Permutits. WIEGNER selbst hat durch eine Versuchsreihe festgestellt, daß die Einwirkung verschiedener Mengen des Permutits auf die gleiche Menge und Konzentration des NH_4Cl ein verschiedenes Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der ausgetauschten Kationen zu den nicht absorbierten NH_4 -Ionen bedingt (Journ. f. Landw. 60. Heft II. p. 143 u. 144):

¹ W. NERNST, Theoret. Chem. 1913. p. 571—573.

Permutit- menge in g	Anfangs- gehalt an NH ₄ Cl in Millimol	Gleichgewichtsverhältnis der ausgetauschten Ionen des Permutits ($\frac{Ca}{2}$ und K) zu den nicht absorbierten NH ₄ -Ionen	Die Permutit- menge steigt von 1 auf:	Das Verhält- nis der Kat- ionen in der Lösung
2	16,895	$\frac{3.519}{13.376} = 0,263$	1	1
3	16,902	$\frac{4.925}{11.977} = 0,411$	1,5	1,564
4	16,907	$\frac{5.793}{11.114} = 0,521$	2,0	1,981
5	16,868	$\frac{6.717}{10.151} = 0,662$	2,5	2,515

Das heißt mit anderen Worten: Wir können nach Eintritt des Gleichgewichts, z. B. bei der Umsetzung von 2 g Permutit mit der NH₄Cl-Lösung, nicht beliebige Mengen vom Ca-K- (oder auch vom NH₄-) Permutit dem Gleichgewicht hinzufügen, ohne eine Änderung in dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung herbeizuführen, trotzdem schon von beiden Permutitsalzen ein Überschuß ungelöst im Gleichgewichtszustande vorhanden ist.

Folglich können wir die Permutitsalze nicht als Bodenkörper auffassen. Feste Körper sind nur dann Bodenkörper, wenn sie nur im konstanten Verhältnis ihrer Konzentrationen, aber nicht, wenn sie ihrer ganzen Absolutmenge nach einwirken, wie in diesem besonderen Falle. Es ist daher die Absolutmenge (in Millimol) der Permutitsalze als aktive Masse in die Formel einzusetzen. Daß die Permutitsalze bei den Versuchen von WIEGNER nicht vollständig sich umsetzen, wird nur durch den Eintritt des Gleichgewichts bedingt. Vermehrt man die Konzentration der NH₄Cl-Lösungen, so nehmen immer größere Mengen der Permutitsalze an der Umsetzung teil, bis schließlich bei der gesättigten NH₄Cl-Lösung die ganze Menge der Permutitsalze in Ammoniumpermutit umgewandelt wird, wenngleich auch hier infolge des eintretenden Gleichgewichts noch geringe, praktisch wohl zu vernachlässigende Mengen der Permutitsalze unzersetzt bleiben.

Man ist also berechtigt, die Absolutmenge der Permutitsalze in die Formeln einzusetzen, und es entspricht nicht WIEGNER's Versuchsergebnissen, wenn man (wie bei einer direkten Formulierung des Prozesses nach WIEGNER) nur deren Konzentrationen berücksichtigt.

WIEGNER glaubt nun, daß die gefundenen Konstanten dem Zufalle ihr Dasein zu verdanken haben, da er „zufällig“ aus rein praktischen Gründen immer stets die Lösungsmenge von ca. 100 ccm verwendet habe.

Ich selbst habe ausgeführt (p. 737), daß es bei den Austauschvorgängen auf die Menge des Salzes und nicht auf die zur Lösung verwendete Flüssigkeitsmenge ankomme, daß es aber fraglich erscheine, ob sich dieses Ergebnis auch auf alle Konzentrationen erstrecke, wenn die Absorption (besser Austausch genannt) auch von dem Dissoziationsgrade des gelösten Salzes beeinflusst wird.

Bei der Ausführung eines doppelt angesetzten Versuches ergab sich bei Einwirkung von 0,25 g NH_4Cl auf 5 g Permutit, wobei einmal eine Flüssigkeitsmenge von 50 cm^3 und das andere Mal von 200 cm^3 Verwendung fand, fast die gleiche Absorption. Auch die jetzt neu angesetzten Versuche, die Herr MUENK mit verschiedenem Permutitmaterial auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, bestätigen die ersten Resultate:

Der Gesamtwassergehalt der 3 verschiedenen Permutitproben betrug beim

Permutit A = 26,35 %

„ B = 18,37 „

„ C = 22,80 „

Der Chlorgehalt der Lösungen vor und nach der Berührung mit dem Permutit war fast genau derselbe.

No. des Versuches	Art des Permutitmaterials, von dem je 5 g angewandt wurde	Ange wandte Menge NH_4Cl in g	Anzahl der cm^3 der Lösung	Anzahl der cm^3 der Lösung, in welcher der Stickstoff bestimmt wurde	Gesamt-N-Absorption (besser Austausch) in Milligrammen
1 a	Permutit A, mehrere Tage mit heißem Wasser gewaschen (entstanden aus Permutit C)	0,25	50	25	53,2
1 b		0,25	200	100	53,0
2 a		0,25	50	25	53,3
2 b		0,25	200	100	52,9
3 a	„	0,50	50	25	87,2
3 b		0,50	200	100	86,0
4 a		0,50	50	25	88,5
4 b		0,50	200	100	87,7
5 a	5 g Permutit B, längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen	0,25	50	25	57,6
5 b		0,25	200	100	56,4
6 a		0,25	50	25	56,5
6 b		0,25	200	100	55,4
7 a	5 g Permutit C' ungewaschen	0,50	50	25	89,1
7 b		0,50	200	100	83,1
8 a		0,50	50	25	90,7
8 b		0,50	200	100	87,7
9 a	„	0,25	50	25	52,5
9 b		0,25	200	100	50,8

WIEGNER hat den ersten Versuch nachgeprüft und ein anderes Resultat erhalten. Aus einer verdünnteren Lösung (200 cm^3) erhält er eine prozentisch geringere Absorption von der gleichen Menge des Absorbendums als bei einer konzentrierteren.

Der Grund hierfür ist wahrscheinlich das technische, nicht genügend gereinigte Material, das ihm zur Verfügung stand.

Bei der Hydratation des durch Schmelzen von Al_2O_3 , SiO_2 und Alkalikarbonaten hergestellten Permutitglases, müssen größere Mengen Alkalihydrates ausgewaschen werden. Diese Operation wird technisch nicht immer gut durchgeführt sein. Wir haben also möglicherweise im technischen Permutit nach meiner Ansicht ein kolloidales Aluminatsilikat, das

a) auf 1 Mol. Al_2O_3 1 Mol. Base chemisch (in Form von Aluminatsilikat) gebunden und außerdem

b) infolge seines Kolloidcharakters eine geringe Menge Base physikalisch gebunden enthält.

Hierauf deutet auch die frühere Analyse von WIEGNER hin, welche ich molekular umrechnete¹.

Bevor man das technische Material, am besten den K Na-Permutit, zu den Austauschversuchen verwendet, muß es durch eine gründliche Waschung mit heißem, kohlensäurefreiem Wasser von dem physikalisch gebundenen Alkali befreit werden.

Daß dieses überschüssige, schwer auswaschbare Alkali in der Tat der Grund für die verschiedenen Resultate sein kann, konnte K. MUENK beweisen. Der geringe Unterschied in der Absorption (siehe Versuche 7—9) aus Lösungen von 50 und 200 cm^3 verschwand fast gänzlich, nachdem ein Permutitmaterial mit überschüssigem Alkaligehalt, das an 100 cm^3 Waschwasser Alkalität in Höhe von $3,3\text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{ N.L.}$ abgab, einer mehrtägigen Auswaschung mit heißem Wasser unterzogen wurde (siehe Versuche 1—4).

Die Ursache für das Verhalten liegt klar. Das nicht genügend ausgewaschene Material läßt in 50 cm^3 eine erheblich geringere Alkalimenge als in 200 cm^3 in Lösung gehen. Die größere Menge Alkali im Gemisch mit der NH_4Cl -Lösung wird aber eine geringere Absorption von Stickstoff herbeiführen, da die Absorption einer Base durch die Gegenwart einer anderen Base gedrückt wird, wie allgemein bekannt ist. Daher die Erniedrigung der Absorption bei 200 cm^3 gegenüber der bei 50 cm^3 , während man nach NERNST auf Grund der Absorptionsgesetze gerade das Gegenteil zu erwarten hätte, wenn der Unterschied in der Absorption dem verschiedenen Grade der Verdünnung auf Rechnung gesetzt werden müßte. NERNST² sagt: „Die Tabelle zeigt ein für sämtliche Adsorptionserscheinungen charakteristisches Phänomen: Der Prozentsatz der

¹ R. GANS, Dies. Centralbl. 1913, p. 728—729.

² W. NERNST, Theoret. Chem. 1913. p. 529.

Gesamtmenge der Substanz ($x + y = a$), der durch die Adsorption aus der Lösung entfernt wird, ist um so größer, je verdünnter die Lösung ist.“

Das Resultat WIEGNER's ergibt aber gerade entgegengesetzt, daß die Absorption aus der verdünnten Lösung geringer ist, als aus der konzentrierten. Es müssen also andere Faktoren das Resultat WIEGNER's beeinflußt haben.

Allein die von NERNST angegebene Regel kann hier überhaupt nicht zur Anwendung gelangen, weil sie nur für Absorptions-, aber nicht für Austauschprozesse gegeben ist.

Man sieht, wie notwendig es ist, daß man zwischen den beiden Prozessen strenger unterscheidet wie bisher.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei den bisherigen Austauschprozessen mit Neutralsalzen und Ackererden oder künstlichen Silikaten, soweit mir bekannt ist, fast nur in der Weise operiert wurde, daß bei annähernd gleichem Volumen neben der Änderung der Anfangskonzentration des Absorbendums auch eine Änderung der Absolutmenge desselben eintrat (Versuchsanordnung A). Bei der von mir angewendeten Versuchsanordnung (B) wechselte jedoch nur die Anfangskonzentration, nicht aber die Absolutmenge des Absorbendums.

Man kann deshalb gar nicht sagen, daß die jetzigen Resultate den früheren widersprechen; sie widersprechen höchstens den unberechtigt aus den früheren Resultaten gezogenen Schlüssen.

Die Möglichkeit, daß WIEGNER die Resultate seiner früheren Versuche der FREUNDLICH'schen Gleichung anpassen konnte, entstand nur dadurch, daß er immer fast annähernd gleiche Lösungsmengen benutzte. Seine bisherigen Versuchsergebnisse (nach A) und die nach der Versuchsanordnung (B) zu erhaltenden würden sich niemals der FREUNDLICH'schen Gleichung bei Benutzung derselben beiden Konstanten anpassen. Ein Wechsel im Volumen wäre also für die beiden Konstanten der FREUNDLICH'schen Formel verhängnisvoll geworden, nicht aber für die von mir nach der Formel (I) und (II) gefundenen Konstanten, wie ich oben beweisen konnte.

Ich möchte hierbei nochmals betonen, daß ich die Gültigkeit des Satzes betreffs der ausschlaggebenden Wirkung der Salzmenge bei den Austauschprozessen in schon erwähnter Form eingeschränkt habe. Diese Einschränkung möchte ich dahin präzisieren, daß der Satz nur Gültigkeit haben kann, wenn die elektrolytische Dissoziation der Salze vollkommen und gleich ist und Komplikationen wie hydrolytische Dissoziation, auch bei den Permutitsalzen, nicht eintreten.

Bei den früheren Versuchen von WIEGNER scheint die hydrolytische Spaltung der Permutitsalze nicht oder nur im geringen Grade eingetreten zu sein; es ist aber wahrscheinlich, daß sie bei noch größeren Verdünnungen der NH_4Cl -Lösung eintreten wird.

Sie macht sich bei den Permutitsalzen durch die alkalische Reaktion der umgebenden Flüssigkeit bemerkbar, die wir durch Neutralsalze mehr oder weniger zum Verschwinden bringen können. Eine alkalische Reaktion kann aber auch durch physikalisch vom Permutitkolloid gebundene Basen bedingt werden; in diesem Falle wird sie nicht oder nur wenig beeinflusst werden, wenn man Neutralsalze hinzufügt.

Stärkere hydrolytische Spaltungen der Permutitsalze bei den Austauschprozessen WIEGNER's würden sich auch dadurch bemerkbar gemacht haben, daß dann ein äquivalenter Austausch nicht stattfinden konnte, der aber von WIEGNER immer konstatiert wurde.

Bei der Annahme WIEGNER's von Absorptionsprozessen (anstatt von Austauschprozessen) ergibt sich:

Die Tatsache, daß die Aluminatsilikate aus einer größeren Konzentration der gleichen Menge des Absorbendums (der Neutralsalze) dieselbe Menge absorbieren wie aus geringerer Konzentration, beweist unzweideutig, daß die Aluminatsilikate nicht Absorptionsverbindungen, sondern chemische Verbindungen sind. Denn sie widerspricht auch der durch die FREUNDLICH'sche Formel bedingten Annahme, daß jedem Wechsel der Gleichgewichts-Konzentration der NH_4Cl -Lösung (C') auch eine andere Absorption resp. Gleichgewichts-Konzentration im Permutit ($C'' = \frac{x}{m}$) entsprechen muß. Zur Feststellung dieser Tatsache bedarf es keiner Umänderung des Absorptionsfaktors, deren Berechtigung und Richtigkeit WIEGNER bezweifelt, hierzu genügen allein die für Absorptionsreaktionen festgelegten Gesetze.

Schlußsatz: 1. Die Annahme WIEGNER's von dem Verhalten der Aluminatsilikatsalze als Bodenkörper bei den Austauschprozessen ist unberechtigt, sie widerspricht seinen eigenen Versuchsergebnissen und gibt zu einer unberechtigten Formulierung der Reaktion Veranlassung.

2. Die Ansicht, daß bei den Austauschprozessen der Aluminatsilikatsalze (unter der Annahme der gleichen und vollkommenen Dissoziation und unter Ausschluß weiterer Komplikationen) nicht die Konzentrationen der gleichen Menge des Absorbendums, sondern die Absolutmengen bestimmend sind, konnte durch weitere Untersuchung erhärtet werden; die abweichenden Resultate WIEGNER's sind der größten Wahrscheinlichkeit nach auf das ihm zur Verfügung stehende, nicht genügend gereinigte Permutitmaterial zurückzuführen.

3. Bei der Annahme von Absorptionsprozessen (nach WIEGNER) ergibt sich aus den unter 2 angeführten Gesetzmäßigkeiten, ohne Anwendung der von mir aus dem Absorptionsfaktor abgeleiteten Formeln, mit Sicherheit, daß die Aluminatsilikate, wie ich behauptete, nicht Absorptions-, sondern chemische Verbindungen sind.

Berlin, Labor. f. Bodenkunde der Kgl. Geol. Landesanstalt, Februar 1914.

Über das Hypostom und einige Arten der Gattung *Cyphaspis*.

Von **Rudolf Richter** in Frankfurt a. M.

Mit 5 Textfiguren.

In folgendem sollen einige Beobachtungen mitgeteilt und besprochen werden, deren Belang in gewisser Beziehung über den engeren Rahmen hinausgeht, in welchem die devonischen Arten der Gattung *Cyphaspis* später für sich behandelt werden sollen.

Das Hypostom der Gattung.

Dieser von NOVÁK für die artliche und namentlich die Gattungsbestimmung der Trilobiten als entscheidend gedeutete Teil des Panzers war BARRANDE¹ unbekannt geblieben, obgleich seine Aufmerksamkeit lebhaft darauf gerichtet war. Denn die Unbekanntheit des Hypostoms von *Cyphaspis* und *Arethusa* zwang ihn, die Verwandtschaftsverhältnisse ungeklärt zu lassen², die zwischen den beiden Gattungen untereinander und zwischen beiden gegenüber *Proetus* in Frage standen. Auch den von NOVÁK³ an dem vermehrten böhmischen Material eigens nach dieser Richtung angestellten „Studien an Hypostomen böhmischer Trilobiten“ gelang es noch 1880 (I, p. 7) und 1884 (II, p. 19) nicht, das Hypostom von irgend einer Art der Gattung *Cyphaspis* aufzufinden, bis er 1885 (III, p. 6) die Entdeckung desselben bei *C. convexa* CORDA als endlich festgestellte Tatsache mitteilen konnte. Eine Beschreibung oder Abbildung bringt er aber in dieser und in der folgenden Hypostomarbeit nicht, so daß das Dunkel geblieben und die von BARRANDE für den Fall eines solchen Fundes versprochenen Aufschlüsse nicht gegeben worden sind. Das Bruchstück eines Hypostoms vollends, das HALL und CLARKE 1888⁴ bei *C. minuscule* HALL auffanden, ließ eine zuverlässige Beobachtung von vorn herein nicht zu.

Nun liegt endlich auch uns ein Hypostom von *Cyphaspis* vor und zwar von *C. ceratophthalmus* GOLDF. aus der oberen *Calceola-*

¹ Système silurien. 1. p. 480.

² ebenda. p. 482, Abs. 7.

³ Sitzungsber. k. böhm. Ges. d. Wiss. Prag. 1880, 1884, 1885 u. 1886.

⁴ Palaeontology of New York. 7. p. 141. Taf. XXIV Fig. 12.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [1914](#)

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

Artikel/Article: [Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate. \(Schluß.\) 299-306](#)