

Das Wasser im Desmin ist chemisch gebunden.

Von **A. Beutell** und **K. Blaschke** in Breslau.

Mit 4 Textfiguren.

RINNE (N. Jahrb. f. Min. etc. 1899. I. p. 1—31) hatte durch Erhitzen von kristallisiertem Chlorbaryum und Kupfersulfat gefunden, daß außer den wasserfreien Salzen noch zwei, beziehentlich drei verschiedene Hydrate existierten. Ein in die Salzpulver eingetauchtes Thermometer stieg während des Erhitzens sprunghaft, weil während der Zersetzung eines Hydrates die zugeführte Wärme zum Absieden des Wassers verbraucht wurde. Versuche, die er in gleicher Weise mit Desmin vornahm, lieferten hingegen einen kontinuierlichen Anstieg der Temperatur, ohne daß sich Sprünge von einem Hydrat zum anderen bemerkbar machten. „Es stellten sich je nach dem Wärmegrad und der Wasserführung der Umgebung bestimmte Gehalte an H_2O als Ausdruck von Gleichgewichtszuständen ein, ohne daß im allgemeinen einfache multiple Molekularverhältnisse vorlagen“ (Fortschritte der Mineral. 1913. 3. p. 162). Die eingehenden Untersuchungen von FRIEDEL (Soc. Minéral. 1896. 19. p. 94—118) am Analcim, Harmotom, Heulandit und Chabasit sind mit den RINNE'schen Anschauungen in völliger Übereinstimmung. Die Formulierung der FRIEDEL'schen Resultate, die darin gipfelte, daß das Wasser der Zeolithe nicht chemisch gebunden sei, sondern sich wie in einem Schwamm aufgesaugt fände, stieß unter den Mineralogen kaum auf Widerspruch. In einer sehr elegant durchgeführten Arbeit zeigt RINNE (N. Jahrb. f. Min. etc. 1897. I. p. 41, und Fortschritte der Mineral. 1913. 3. p. 159—183), daß die Lage der optischen Achsen des Desmins durch die Entwässerung außerordentlich stark beeinflußt wurde. Die Achsen passieren viermal die Nullage und öffnen sich dann wieder in einer anderen Ebene. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Einachsigkeit sehr angenähert mit fünf, vier, drei und zwei Molekülen Wassergehalt zusammenfällt.

Bei der prinzipiellen Bedeutung, welche die Bindung des Wassers in den Zeolithen besitzt — denn es handelt sich darum, zu entscheiden, ob sie kristallisierte Kolloide sind —, haben wir es unternommen, die Frage nochmals experimentell näher zu treten. Einerseits ermutigten uns hierzu die erwähnten RINNE'schen Resultate, andererseits schienen die Versuche FRIEDEL's einen Fingerzeig zu enthalten, in welcher Richtung eine Klärung zu erwarten sei. Aus zwei Entwässerungskurven, die FRIEDEL unter sonst gleichen Bedingungen für Analcim als feines Pulver und in Stückchen von 2—3 mm erhalten hat (Soc. Minéral. 1896. 19. p. 97), muß geschlossen werden, daß ihr Verlauf von der Korngröße wesentlich beeinflußt wird. Der Wassergehalt der Zeolithe würde sich hiernach nicht als eine Funktion der Temperatur und der

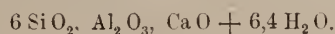
Luftfeuchtigkeit allein darstellen, sondern es müßte außerdem die Kohäsion in Rechnung gesetzt werden. Falls sich unsere Hypothese bewahrheiten sollte, würden die kontinuierlichen Entwässerungskurven dadurch zu erklären sein, daß bei einer bestimmten Temperatur infolge der Verzögerung durch die Kohäsion im Innern eines Massenteilchens das erste Wassermolekül, an der Oberfläche bereits das zweite absieden würde. Die Wässerungskurven hingegen müßten bei chemischer Bindung des Wassers, weil der Einfluß der Molekularattraktion ausgeschaltet ist, zickzackförmig verlaufen.

Eine ausführliche Darstellung der Versuchsmethoden wird erst die Dissertation von K. BLASCHKE bringen; hier beschränken wir uns auf eine Zusammenstellung der wichtigsten, in dieser Richtung erhaltenen Resultate.

Als Material zu den Versuchen diente der bekannte strahlige Desmin aus dem Granit von Striegan, dessen Analyse die folgende Zusammensetzung ergab:

SiO ₂	56,35 ‰
Al ₂ O ₃	16,80 ‰
CaO	7,56 ‰
Na ₂ O	0,82 ‰
K ₂ O	0,58 ‰
H ₂ O	17,79 ‰
Summe	99,90 ‰

Durch Umrechnung des Na₂O und K₂O in CaO ergibt sich die Formel



Es wurden zunächst Entwässerungskurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, und zwar arbeiteten wir, um auch möglichst niedrige Temperaturen heranziehen zu können, im hohen Vakuum, das mit einer BEUTELL'schen Quecksilberpumpe (dieses Centralbl. 1911. No. 15. p. 491—495) hergestellt wurde. In einem Kellerraum, der eine ziemlich konstante Temperatur von etwa 17° aufwies, ergab sich in 87 Stunden die in Fig. 1 dargestellte Entwässerungskurve, doch war die Entwässerung für diese Temperatur noch nicht beendet. Da die Entwässerung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam fortschritt, wurde der Desmin in ein Rohr gebracht, das in einem angeschmolzenen Ansatz P₂O₅ zur Absorption des Wasserdampfes enthielt. Nach dem Evakuieren wurde dasselbe an einer vorher angebrachten Verengung abgeschmolzen. Erst nach 4 Wochen wurde das Rohr zum erstenmal geöffnet; der Wasserverlust des Desmin betrug 10,46 ‰. Nachdem wieder evakuiert und abgeschmolzen war, trat in drei weiteren Wochen noch ein Wasserverlust von 0,27 ‰ ein, so daß der Ge-

samtverlust 10,73 % betrug. Die Fortsetzung ergab keinen weiteren Gewichtsverlust. Ein ebenso angestellter Parallelversuch ergab im Maximum 10,92 % H_2O ; der geringe Unterschied dürfte sich durch etwas höhere Versuchstemperatur erklären. In Molekülen ausgedrückt, entsprechen die gefundenen Endwerte 3,88 beziehentlich 3,90 Molekülen. Der eingetretene Gleichgewichtszustand entspricht somit keinem einfachen Molekularverhältnis.

Bei 100° im Vakuum wurde das Gleichgewicht bereits in 53 Stunden erreicht, wobei der Desmin 14,72 % H_2O oder 5,31 Moleküle verlor. Fig. 2 stellt die Entwässerungskurve bei 100° dar.

Bei den folgenden, in Fig. 3 veranschaulichten Versuchen wurde die Entwässerung bei 200° begonnen, doch wurde die Tem-

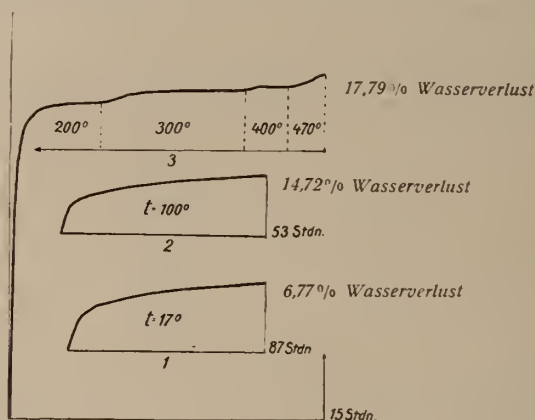


Fig. 1—3.

peratur gesteigert, als sich nur noch wenig Wasserdampf entwickelte. Der letzte Rest des Wassers trat im Vakuum bei 470° aus, während bei gewöhnlichem Druck Glühhitze erforderlich ist.

Die im hohen Vakuum bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen erzielten Resultate haben somit ebensowenig auf einfache Molekularverhältnisse geführt, wie die Versuche von RINNE und FRIEDEL.

Um nichts unversucht zu lassen, wurden noch einige Erhitzungskurven bei gewöhnlichem Luftdruck mit der Apparatur von K. FRIEDRICH aufgenommen (dies. Centralbl. 1912. No. 6. p. 174—184, No. 7. p. 207—220), die uns von ihm gütigst zur Verfügung gestellt wurde; auch hier erhielten wir kontinuierlich verlaufende Kurven.

Bezüglich des Wassergehalts der Zeolithe bei gewöhnlicher Temperatur liegt ein umfangreiches Analysenmaterial vor. Von den 95 bisher bekannten Analysen von Desmin mußten 32 ver-

worfen werden, da sie aus stark verunreinigtem Material stammten. Der Wassergehalt der übrigen 63 schwankt zwischen 5 und 7 Molekülen, was sich z. T. durch unvorsichtiges Trocknen erklären dürfte. Obgleich aus den angeführten Untersuchungen auf einen bestimmten Wassergehalt nicht geschlossen werden kann, findet sich der Desmin in den Lehrbüchern allgemein mit 6 Molekülen Wasser verzeichnet. Nur HERSCH (Der Wassergehalt der Zeolithe, Inaug.-Diss. Zürich, 1887) hat 7 Moleküle Wasser ermittelt. Da die von RINNE (a. a. O.) und FRIEDEL (a. a. O.) ausgeführten Untersuchungen keinen Zweifel darüber lassen, daß der Wassergehalt der Zeolithe von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit wesentlich beeinflußt wird, so wurde zunächst untersucht, wieviel Wasser der Desmin bei Zimmertemperatur aufnimmt, wenn man ihn in Luft stehen läßt, welche mit Wasserdampf gesättigt ist. Zu diesem Zwecke wurde feines Desminpulver unter einer Glasglocke stehen gelassen, in der sich ein Gefäß mit Wasser befand. Es stellte sich heraus, daß das Pulver im Anfang schnell, am Ende jedoch sehr langsam Wasser aufnahm. Im Maximum betrug der Wassergehalt 6,95 Moleküle. Es ist hiernach möglich, daß, wie HERSCH gefunden hat, der Desmin bisweilen 7 Moleküle Wasser aufweist. Es liegt daher kein Grund vor, in Desmin 6 Moleküle Wasser anzunehmen, es erscheint vielmehr natürlicher, ihm die Formel $\text{Si}_6\text{O}_{16}\text{Al}_2\text{Ca}, 7\text{H}_2\text{O}$ zuzuschreiben, die jedoch, wie sich weiter unten zeigen wird, zu verdoppeln ist. Dieser Versuch war — da bei der Absorption die Kohäsion keine Rolle spielt — für die Fortführung unserer Arbeit von prinzipieller Bedeutung, denn er ist die erste Bestätigung unserer Vermutung, daß die kontinuierlichen Entwässerungskurven infolge der störenden Wirkung der Kohäsion ein falsches Bild geben; die Wässerung führt auf bestimmte Hydrate, während die Entwässerung keine einfachen stöchiometrischen Verhältnisse liefert. Um festzustellen, ob auch bei höheren Temperaturen Hydrate mit einem bestimmten Molekularverhältnis entstehen, mußte der Desmin zunächst genügend entwässert werden. Bei der ersten Hälfte der Versuche geschah dies im hohen Vakuum bei etwa $150\text{--}170^\circ$, wobei $12\text{--}14\%$ Wasser (4,3—5,1 Moleküle) ausgetrieben wurden; beim zweiten Teil wurde die Substanz um $15\text{--}17,00\%$ (5,4—6,13 Molekülen) entwässert. Weiter durfte die Entwässerung nicht getrieben werden, da vollkommen entwässertes Desmin, den man bei gewöhnlichem Druck erst bei Rotglut, im Vakuum bei der relativ geringeren Temperatur von 470° erhält, überhaupt kein Wasser mehr aufnimmt. Das so vorbereitete Desminpulver wurde dann in einen elektrischen Röhrenofen gebracht, der vorher auf die gewünschte Temperatur einreguliert war. Während des Erhitzens wurde feuchte Luft über das Pulver geleitet, die für die Versuchstemperatur nahezu mit Wasserdampf gesättigt war. Nachdem

Vorversuche gezeigt hatten, daß das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen in der Regel schon nach 7 Stunden erreicht war, wurde das Überleiten feuchter Luft 12—14 Stunden fortgesetzt, so daß völlige Sicherheit für die Sättigung bestand. Die Resultate unserer Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	Wassergehalt in Prozenten	Moleküle	Auf ganze Zahlen abgerundet	Beständig- keitsinter- valle
17°	19,26	6,95	14	—
20°	17,97	6,48	13	34°
32	17,97	6,48		
54	17,90	6,45		
59°	17,44	6,29	—	—
65	17,19	6,20		
68°	16,92	6,10	12	27°
71	16,49	5,95		
81	16,69	6,02		
85	16,78	6,05		
89	16,46	5,94		
92	16,62	5,99		
93	16,66	6,01		
95	16,39	5,92		
98°	16,11	5,81	—	—
98	16,09	5,81		
102	15,95	5,75		
104	15,77	5,68		
106°	15,37	5,54	11	21°
108	15,30	5,52		
110	15,28	5,51		
116	15,25	5,50		
118	15,19	5,48		
123	15,15	5,47		
127	15,24	5,50		
130°	14,92	5,38		
133	14,71	5,30		
137	14,12	5,09		
142	13,56	4,89		
144	12,64	4,56	9?	—
146	12,09	4,36		
150	11,49	4,14		

Temperatur	Wassergehalt in Prozenten	Moleküle	Auf ganze Zahlen abgerundet	Beständig- keitsinter- valle
152°	11,16	4,03	8?	—
155	10,56	3,81		
158	9,85	3,55	7?	—
161	9,20	3,32		
164	8,80	3,11		
167°	8,49	3,09		
172	8,47	3,05	6	11°
178	8,42	3,04		
180°	7,70	2,79	—	—
181°	7,17	2,59		
186	7,00	2,53	5	11°
192	6,80	2,47		
194°	5,65	2,04		
200	5,60	2,02	4	12°
206	5,54	2,00		
211°	4,29	1,55		
216	4,13	1,49	3	11°
222	3,98	1,44		
227°	3,90	1,41	—	—
232	3,46	1,25		
237°	3,01	1,08		
243	3,00	1,08		
245	2,75	1,00		
250	2,76	1,00		
255	2,65	0,96	2	41°
264	2,87	1,04		
270	2,75	1,00		
278	2,56	0,92		
284°	2,49	0,90	—	—
302	2,20	0,79		
325°	1,51	0,54		
339	1,47	0,53		
351	1,39	0,50	1	32°
357	1,23	0,45		
380°	0,84	0,30	—	—

Während die Entwässerung des Desmins auf kontinuierliche Kurven führte, verläuft die Sättigung desselben mit Wasserdampf diskontinuierlich, wie die folgende graphische Darstellung (Fig. 4) zeigt.

Unsere Vermutung, daß die Kontinuität der Entwässerungskurven unter dem Einfluß der Kohäsion zustande komme, hat sich vollkommen bestätigt. Nur unter dieser Annahme wird es verständlich, daß der umgekehrte Vorgang, die Sättigung mit Wasserdampf, auf definierte Hydrate führt, die jedoch nur in ganz bestimmten Temperaturintervallen beständig sind.

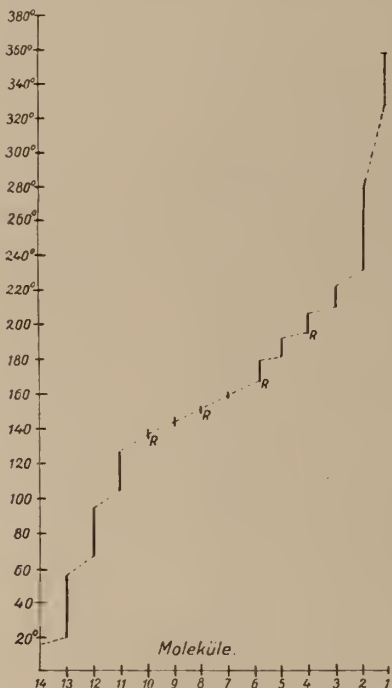


Fig. 4.

Wegen des Auftretens halber Wassermoleküle muß die Desminformel verdoppelt werden; dem wasserfreien Desmin entspricht somit die Formel $\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\text{Al}_4\text{Ca}_2$. Derselbe kann nach unseren Untersuchungen vierzehn Hydrate mit 1—14 Molekülen Wasser bilden. Vier derselben sind nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen, weil sie nur bei einer einzigen Temperatur gefunden wurden; sie sind in obiger Tabelle mit einem Fragezeichen versehen. Es lag nahe, diese vier kleinsten Intervalle, die den unbeständigsten Hydraten entsprechen, mit der vorübergehenden Einachsigkeit des Desmins in Verbindung zu bringen, zumal da dieselbe nach RINNE (N. Jahrb. f. Min. etc. 1897. I. p. 57) viermal beim

Entwässern auftritt. Wir haben die Punkte der Kurve, an denen nach RINNE Einachsigkeit auftritt, durch ein beigefügtes R gekennzeichnet. Tatsächlich fallen zwei derselben in die vier kleinsten Intervalle, während die beiden anderen etwas größeren entsprechen. Da die RINNE'schen Werte beim Entwässern erhalten worden sind, und da hierbei infolge der Kohäsion die Werte verschoben werden, erscheint es nicht unmöglich, daß die Einachsigkeit mit den kleinsten Intervallen für 7, 8, 9 und 10 Moleküle Wasser zusammenfällt.

Ergebnisse.

1. Das Wasser des Desmins ist chemisch gebunden.
2. Die Sättigung vorher entwässerten Desmins mit Wasser-

dampf führt auf vierzehn verschiedene Hydrate; in feuchter Luft und bei gewöhnlicher Temperatur kommt ihm die Formel $\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\text{Al}_4\text{Ca}_2, 14\text{H}_2\text{O}$ zu.

3. Die Hydrate sind nur in ziemlich eng begrenzten Temperaturintervallen beständig.

4. Die vorübergehende Einachsigkeit des Desmins fällt mit den kleinsten Beständigkeitsintervallen zusammen.

5. Die Entwässerungskurven entsprechen bei sehr losen Verbindungen nicht den wahren Verhältnissen, weil sich infolge der Kohäsion gleichzeitig verschiedene Hydrate zersetzen.

6. Ein richtiges Bild liefern bei losen Verbindungen nur die Wässerungskurven.

Versuche über andere Zeolithe sind in Vorbereitung.

Breslau, Mineral. Institut der Universität, Juli 1914.

Das Tachhydritvorkommen in den Kalisalzlagern der Mansfelder Mulde¹.

Von **P. Kling** aus Halle a. S.

Mit 8 Tabellen und 8 Textfiguren.

1. Allgemeine Lagerung.

Das Auffinden tachhydrithaltiger Kalisalze in der Mansfelder Mulde, deren bergbauartige Erschließung in den letzten zehn Jahren stattfand, gab die Veranlassung zur Untersuchung der Lagerungsverhältnisse und der Bildungsbedingungen des Tachhydrits im genannten Bezirk.

Das Mineral ist in diesem Gebiet an die obere Carnallitregion der Salzlager gebunden, und zwar tritt es im südöstlichen Teile der Mulde in größerer Menge auf, um nach Westen und Nordwesten hin allmählich abzunehmen. Die petrographische und chemische Untersuchung, welche eingehend bei den Halleschen Kaliwerken zu Schlettau als der übersichtlichsten Lagerstätte des südöstlichen Teiles der Mulde durchgeführt wurde, ließ erkennen, daß die Gesamtheit der Zechsteinsalze unterhalb des grauen Salztons in normaler Weise gelagert waren, und zwar vom Hangenden zum Liegenden in nachstehender Reihenfolge:

- a) Halitcarnallit,
- b) Carnallithalit,
- c) Kieseritischer Carnallithalit,
- d) Carnallitischer Kieserithalit,
- e) Anhydritischer Kieserithalit,
- f) Anhydritthalit.

¹ Verkürzte Wiedergabe der Dissertation des Verf.'s. Halle a. S. 1913.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915](#)

Autor(en)/Author(s): Beutell A., Blaschke K.

Artikel/Article: [Das Wasser im Desmin ist chemisch gebunden. 4-11](#)