

## Verzeichnis der Schriften Haun's (Bespr. p. 215—223).

- Geologie der Kammerker-Sonntagsborngruppe I, II. Jahrb. k. k. Reichsanst. **60**. 1910. Mit geol. Karte.
- Neue Funde im nordalpinen Lias der Achenseegegend und bei Ehrwald. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXII. 1911.
- Ergebnisse neuerer Spezialforschungen in den deutschen Alpen. 1. Algäuer Alpen und angrenzende Gebiete. Geol. Rundschau. **2**. 1911; **3**. Die Kalkalpen Südbayerns. Geol. Rundschau **5**. 1914.
- Zur Geologie der Berge des oberen Saalachtals. Verh. k. k. Reichsanst. 1911.
- Versuch zu einer Gliederung der austroalpinen Masse westlich der österreichischen Traun. Verh. k. k. Reichsanst. 1912.
- On the *Dictyonema* Fauna of Navy Island, New Brunswick. Ann. New York Ac. Sc. 1912.
- The Form of Salt Deposits. Econ. Geol. VII. 1912.
- Untermeerische Gleitung bei Trenton Falls (Nordamerika) und ihr Verhältnis zu ähnlichen Störungsbildern. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVI. 1912.
- E. O. ULRICH's Revision der paläozoischen Systeme, ein Markstein der Stratigraphie als Wissenschaft? Geol. Rundschau. **3**. 1912.
- Geologie des oberen Saalachgebietes zwischen Lofer und Diesbachtal. Jahrb. k. k. Reichsanst. 1913.
- Einige Beobachtungen in der Flyschzone Südbayerns. Zeitsch. d. deutsch. geol. Ges. **64**. 1912.
- Weitere Beobachtungen in der Flyschzone Südbayerns. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **66**. 1914.
- „Geologischer Überblick“ in ZELLER: „Das Hochkaltergebirge“. Zeitschr. d. Deutsch. u. Österr. Alpenver. 1914. p. 181—184. 2 Abb.
- Grundzüge des Baues der nördlichen Kalkalpen zwischen Inn und Enns. Mitt. d. geol. Ges. Wien 1913. C. Lebling.

## Ist die Existenz kristallisierter Hydrosilikate mit gelöstem oder absorbiertem Wasser erwiesen?

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

Wir hatten in einer kürzlich erschienenen Arbeit (dies. Centralblatt 1915. p. 142) durch Wässerungsversuche an entwässertem Desmin nachgewiesen, daß das Wasser im Desmin chemisch gebunden ist. Während die Entwässerung kontinuierlich verläuft, führte die Wässerung des Desmins auf 14 verschiedene Hydrate, welche allerdings nur in ziemlich eng begrenzten Temperaturintervallen beständig waren; die vier unbeständigsten entsprachen der vorübergehenden Einachsigkeit des Desmins.

Die kontinuierlich verlaufenden Entwässerungskurven, welche bisher als sicherer Beweis für absorbiertes oder gelöstes Wasser

hingestellt wurden, erklärten wir dadurch, daß im Innern eines Wasserteilchens das Absieden des Wassers durch die Kohäsion so stark verzögert wird, daß an der Oberfläche bereits höhere Hydrate Wasser abgeben, wenn innen erst die Zersetzung des niedrigsten beginnt.

Naturgemäß drängt sich, nachdem festgestellt ist, daß der Desmin nicht an die Seite der Hydrogele gestellt werden kann, die Frage auf, ob es überhaupt kristallisierte Mineralien gibt, deren Wasser als gelöst oder absorbiert zu betrachten ist. Bei der Entscheidung dieser Frage müssen wir uns darüber klar werden, ob die von den verschiedenen Forschern angeführten Gründe nach unseren Erfahrungen am Desmin noch als stichhaltig anzusehen sind.

Wir hatten in unserer ersten Arbeit (a. a. O.) absichtlich von einer kritischen Besprechung der einschlägigen Literatur Abstand genommen, weil eine richtige Würdigung ohne die Benützung der am Desmin erzielten Resultate nicht möglich war. Nur die Arbeiten von RINNE (N. Jahrb. f. Min. etc. 1899. I. p. 1—31) und FRIEDEL (Soc. Minéral. 1896. 19. p. 14, 94 und 363), die den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen bildeten, waren schon damals erwähnt worden, soweit sie mit dem Desmin zusammenhängen.

Sehr eingehende Untersuchungen, die RINNE am Heulandit anstellte (a. a. O.), ließen erkennen, daß die Entwässerung genau wie beim Desmin ohne ruckweise verlaufende Siedeerscheinungen vor sich ging. Ein bei  $140-150^{\circ}$  während 289 Stunden durchgeführter Versuch führte auf keine einfachen molekularen Zahlenverhältnisse; dasselbe negative Ergebnis hatten Trockenversuche bei  $400^{\circ}$ ,  $475^{\circ}$  und  $555^{\circ}$ . Der kontinuierliche Verlauf der Entwässerung und die Tatsache, daß die bei verschiedenen Temperaturen herbeigeführten Gleichgewichte keinen einfachen molekularen Verhältnissen entsprechen, sind kein Beweis gegen die chemische Bindung des Wassers, weil die Entwässerung hier genau so wie beim Desmin unter dem Einfluß der Kohäsion vonstatten geht. Auf das Vorhandensein von gelöstem oder absorbiertem Wasser im Heulandit darf aus den RINNE'schen Versuchen nicht geschlossen werden.

Die Versuche FRIEDEL's (a. a. O.) sind am Analcim, Harmotom, Heulandit und Chabasit angestellt worden. Seine durchweg kontinuierlich verlaufenden Entwässerungskurven veranschaulichen z. T. die Beziehungen zwischen dem prozentischen Wasserverlust und der Temperatur oder, soweit sie bei konstanter Temperatur erzielt wurden, den Zusammenhang zwischen Wasserverlust und verbrauchter Zeit. Zwischen den FRIEDEL'schen, den RINNE'schen und unseren eigenen Entwässerungskurven besteht kein wesentlicher Unterschied, und daher sind die weitgehenden Schlüsse hinfällig, die FRIEDEL aus seinen Ergebnissen gezogen hat. Auch

hier ist der kontinuierliche Verlauf der Entwässerungskurven höchstwahrscheinlich eine durch die Kohäsion hervorgerufene Täuschung, die dadurch zustande kommt, daß sich gleichzeitig mehrere Hydrate zersetzen. Erst wenn der umgekehrte Vorgang, nämlich die Sättigung mit Wasserdampf, auf kontinuierliche Kurven führen sollte, wäre eine Grundlage für die FRIEDEL'sche Schwammtheorie geliefert.

Einen etwas anderen Weg hat TAMMANN in seiner Arbeit über die Dampfspannung von kristallisierten Hydraten (N. Jahrb. f. Min. etc. 1898. Beil.-Bd. XXVII. p. 323—336) beschritten. Seine Versuche beziehen sich durchweg auf eine fast konstante Temperatur von 18—20°, bei der die Mineralien über Schwefelsäure verschiedener Konzentration bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet wurden. Die Dampfspannungen der verschiedenen Schwefelsäuremischungen sind aus folgender Tabelle (a. a. O. p. 327) ersichtlich.

Dampfspannung für Schwefelsäure bei 19°.

° SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .	0	10,0	20,26	29,21	40,64	50,11	60,42	70,32	80,46	85,10
mm Hg . .	16,32	15,72	14,55	12,48	9,11	6,05	2,93	1,23	0,39	0,11

Bei eingetretener Gewichtskonstanz wurde die Tension des Minerals gleich der der betreffenden Schwefelsäure gesetzt. Vor dem Abwägen sättigt TAMMANN die Mineralien (kleine Kristalle oder Splitter) dadurch mit Wasserdampf, daß er sie 8—14 Tage über 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>iger Schwefelsäure liegen läßt, was „gegenüber reinem Wasser den Vorteil hat, daß Temperaturschwankungen nicht so leicht eine Kondensation des Wassers auf den Versuchsobjekten bedingen“. Aus der Unterlassung dieser sehr empfehlenswerten Vorsichtsmaßregel erklären sich die außerordentlich abweichenden Angaben über den Wassergehalt der Zeolithe.

Die von TAMMANN in bezug auf Wasserbindung untersuchten Mineralien sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Wassergehalt der mit Feuchtigkeit gesättigten Mineralien.

	Formel	°/o H <sub>2</sub> O berechn.	°/o H <sub>2</sub> O gefunden.	Moleküle H <sub>2</sub> O
Gmelinit	Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	23,09	21,51	5,6
Phakolith	Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> (CaNa <sub>2</sub> ) · 6H <sub>2</sub> O	—	22,11	—
Chabasit	Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> (CaNa <sub>2</sub> ) · 6H <sub>2</sub> O	—	22,79	—
Leonhardt	Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> CaAl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	15,26	14,78	3,9
Phillipsit	Si <sub>5</sub> O <sub>14</sub> Al <sub>2</sub> (CaK <sub>2</sub> ) · 5H <sub>2</sub> O	—	16,58	—
Gismondin,	ähnlich Phillipsit	—	21,86	—
Okenit	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ca · 2H <sub>2</sub> O	16,92	17,83	2,1
Natrolith	Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	9,44	10,40	2,2
Skolezit	Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> Ca · 3H <sub>2</sub> O	13,73	13,84	3,0
Pyrophyllit	Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Al <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	5,46	5,17	0,95
Thomsonit	Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub> Al <sub>4</sub> (CaNa <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O	—	14,25	—

Den nach Sättigung mit Wasserdampf gefundenen Gewichtsprozenten haben wir, soweit dies möglich war, die der Formel entsprechenden Prozente sowie die Molekülzahlen beigelegt. Der graphischen Darstellung (a. a. O. p. 328), die durchweg kontinuierliche Kurven ergibt, sind die nach Erreichung des Gleichgewichts erhaltenen Dampfspannungen und der Wasserverlust in Gramm-Molekülen zugrunde gelegt.

Fußend auf die Kontinuität der Kurven betrachtet TAMMANN sämtliche aufgezählte Mineralien als feste Lösungen.

Falls dies zutreffen sollte, wäre es höchst auffallend, daß die von uns berechneten Molekülzahlen angenähert auf ganze Zahlen führen. Eine Abweichung von 2 Einheiten in der ersten Dezimale spricht keineswegs gegen ganze Zahlen, denn es ist zu bedenken, daß die zur Untersuchung verwandten Mineralien vorher nicht analysiert worden sind. Die chemische Zusammensetzung ist aber selbst bei denen, welchen eine feste Formel zugeschrieben wird, durchaus nicht so konstant, wie man glauben sollte. So enthält z. B. der Natrolith, der nach der Formel kein Calcium enthalten sollte, bis 6,41 % CaO, während der Gehalt an SiO<sub>2</sub> zwischen 42—48 % schwankt.

Selbst der Wassergehalt des Gmelinitis läßt sich auf eine ganze Anzahl von Wassermolekülen deuten, wenn man, wie dies für den Desmin zutrifft, die Formel verdoppelt. Solange jedoch über die Bildungstemperatur der Zeolithe nichts Sicheres bekannt ist, muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß bei der willkürlichen Beobachtungstemperatur von 18—20° zwei verschiedene Hydrate existenzfähig sind, deren Beständigkeitsintervalle übereinandergreifen. In diesem Falle läge für die Verdoppelung der Formel kein Grund vor, doch wäre dann auch selbstverständlich keine ganze Anzahl von Wassermolekülen zu erwarten. Mit Sicherheit läßt sich die Frage, ob bei einem Hydrosilikat der Wassergehalt einer ganzen Zahl von Molekülen entspricht, nur dann beantworten, wenn von der untersuchten Substanz eine genaue quantitative Analyse vorliegt.

Nach unserer Ansicht weist der von TAMMANN festgestellte Wassergehalt der zuvor mit Wasserdampf gesättigten Mineralien viel mehr auf chemische Bindung des Wassers als auf feste Lösung hin. Die einzige Schwierigkeit für die chemische Bindung bilden wiederum die kontinuierlich verlaufenden Entwässerungskurven. Wir müssen uns folgerichtig fragen, ob auch bei der Dampfspannung die Molekularattraktion eine Rolle spielen kann. Die Frage ist ohne weiteres zu bejahen. Ob ich ein Hydrosilikat durch gelindes Erwärmen entwässere oder dadurch, daß ich es in einen Raum mit geringem Feuchtigkeitsgehalt bringe, wie es TAMMANN gemacht hat, ist in der Wirkung dasselbe. In beiden Fällen stellt sich ein Gleichgewichtszustand her zwischen dem

Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft und dem des Minerals. Auch wird — vorausgesetzt, daß das Mineral mehrere Hydrate bilden kann — die Entwässerung an der freien Oberfläche eines Massenteilchens weiter fortschreiten als im Innern, wo die Kohäsion der Entwicklung des Wasserdampfs entgegenwirkt: die Massenteilchen bestehen im Innern aus höheren Hydraten und an der Oberfläche aus niederen. Da somit bei der Entwässerung stets mehrere feste Phasen vorhanden sind, so ergeben sich kontinuierliche Kurven, welche aus der Überlagerung verschiedener, nebeneinander verlaufender Zersetzungen entstehen. Ob ich den Entwässerungsvorgang als eine Funktion der Zeit, der Temperatur oder der Tension darstelle, ist ziemlich gleichgültig. Der Verlauf der Kurven wird nahezu derselbe sein, weil höhere Temperatur ähnlich wirkt wie trockene Luft, und was die Zeit anbetrifft, so schreitet die Entwässerung um so rascher vorwärts, je höher die Temperatur und je weniger feucht die umgebende Luft ist.

Die Entwässerungskurven TAMMANN's sind somit ebensowenig ein Beweis für feste Lösung als die von uns am Desmin erhaltenen. Die Sättigung der Mineralien mit Wasserdampf bei verschiedenen konstanten Temperaturen wird höchstwahrscheinlich wie beim Desmin auf bestimmte Hydrate führen.

In neuerer Zeit sind Entwässerungsversuche in größerem Umfange von ZAMBONINI vorgenommen worden (Atti R. Accad. delle Scienze Fis. et Mat. di Napoli. 1908. 16. No. 1. p. 1—127, und GROTH Zeitschr. 1911. 49. p. 73—105). Leider liegt auch diesen Untersuchungen die von uns als irrtümlich erkannte Ansicht zugrunde, „daß durch den Verlauf der Entwässerung bei zunehmender Temperatur oder durch Trockenmittel“ festgestellt werden kann, ob das Wasser in Hydrosilikaten chemisch gebunden, gelöst oder absorbiert ist. ZAMBONINI benutzte die Mineralien, um bei allen Versuchen gleiche Korngröße zu haben, fein gepulvert und gesiebt und leitete zur Entwässerung einen Strom feuchter Luft über die erhitzte Substanz. Die folgende Zusammenstellung enthält die Mineralien, welche nach ZAMBONINI gelöstes Wasser enthalten.

Im edlen Serpentin und Chrysotil betrachtet er das Wasser, welches unter 500° entweicht, als gelöst, weil die Zersetzung kontinuierlich erfolgt, ohne daß die Durchsichtigkeit beeinträchtigt wird.

Xanthophyllit: das Wasser, welches kontinuierlich von ziemlich niedrigen Temperaturen an bis zur Rotglut entweicht, wird als gelöst, z. T. auch als eingeschlossen betrachtet.

Kieselzinkerz: das bis ca. 500° entweichende Wasser, welches den Kristallen entzogen werden kann, ohne daß sie trübe werden, wird als gelöst, der Rest als Konstitutionswasser bezeichnet.

Cordierit: die ursprüngliche Natur des Wassers ist problematisch.

Caucerinit: das Wasser entweicht kontinuierlich und ist kein Konstitutionswasser.

Katapleit (sowohl Natron- wie Kalknatronkatapleit) soll nur gelöstes Wasser enthalten.

Elpidit: das Wasser wird als gelöst bezeichnet.

Steenstrupin: der größte Teil des Wassers ist gelöst.

Epistolit: entwässert sich kontinuierlich bis  $400^{\circ}$ , weshalb sein Wasser als gelöst anzusehen sei.

Malakon einschließlich Anderbergit enthält nur gelöstes Wasser.

Orthit: bei den wasserreichen ist die Hälfte des Wassers gelöst, die andere Hälfte Konstitutionswasser, während bei den wasserarmen das gesamte Wasser als Konstitutionswasser betrachtet wird.

Sepiolith: sein Wasser verhält sich wie das der Hydrogele.

Deweylith (Gymmit) und Pseudodeweylith sind beim Entwässern dem Sepiolith sehr ähnlich.

Zeolithe: das Wasser wird als gelöst oder absorbiert angesehen.

Aus den bereits oben angeführten Gründen sind die von ZAMBONINI aus seinen Entwässerungsversuchen gezogenen Schlüsse hinfällig. Für keines der von ihm untersuchten Hydrosilikate ist der Beweis erbracht, daß es gelöstes oder absorbiertes Wasser enthält.

Die von LÖWENSTEIN (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1909. 63. p. 69—139) aufgenommenen Entwässerungskurven am Chabasit, Desmin, Heulandit und deren Kali- und Ammoniak-Substitutionsprodukten liefern keine neuen Gesichtspunkte für die Wasserbindung der Zeolithe. Interessant jedoch ist die von ihm nachgewiesene Tatsache, daß auch typische Salze wie die Oxalate von Cer, Lanthan, Erbium, Yttrium, Thorium und Zirkonium beim Entwässern kontinuierlich verlaufende Dampfspannungskurven geben.

Da durch unsere Versuche am Desmin bewiesen ist, daß die Entwässerung von Substanzen, die mehrere leicht zersetzliche Hydrate bilden können, infolge der Mitwirkung der Kohäsion auf kontinuierliche Kurven führt, können diese nicht mehr als Beweis für feste Lösungen ausgegeben werden. Hieraus ergibt sich der Schluß: Bis jetzt ist für kein Hydrosilikat der Beweis erbracht, daß sein Wasser gelöst oder absorbiert ist.

Diese Feststellung ist von prinzipieller Bedeutung: Wenn die kristallisierten Substanzen aus atomistischen Raumgittern aufgebaut sind, woran nach den schönen Untersuchungen von LAUE, FRIEDRICH, KNIPPING (Sitzungsb. d. k. Bayer. Akad. 1912. p. 303—323 und 363—373), W. H. BRAGG und W. L. BRAGG (Proceed. Roy. Soc. London. A 89. p. 277) kaum noch gezweifelt werden kann, so können kristallisierte Körper keine Lösungen sein.

Breslau, Min. Institut der Universität, November 1914.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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: [Ist die Existenz kristallisierter Hydrosilikate mit gelöstem oder absorbiertem Wasser erwiesen? 195-200](#)