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

Zur Frage der Wasserbindung in den Zeolithen.

Von **O. Weigel** in Marburg.

Mit 2 Textfiguren.

Seit Veröffentlichung meiner Untersuchung über „die Wasserbindung in den Zeolithen“ [1] sind mehrere Arbeiten über den gleichen Gegenstand erschienen, auf deren zwei hier eingegangen werden soll, weil sie sich mit meiner Untersuchung aufs engste berühren.

I. Gleichzeitig mit mir — die Veröffentlichung erfolgte später — untersuchte K. H. Scheumann [2] die Wasserverbindung im Heulandit durch Aufnahme von Wässerungs- und Entwässerungskurven. Die experimentellen Ergebnisse dieser sorgfältigen und umfassenden Arbeit stimmen mit den meinen vorzüglich überein, was durch die Tatsache veranschaulicht wird, daß Scheumann die von ihm und die von mir am Heulandit aufgenommenen Entwässerungskurven in seiner Figur nebeneinander einzuzeichnen nicht imstande war, da beide sich zu weitgehend decken. Auch die allgemeinen grundlegenden Folgerungen, die Scheumann aus seinen Beobachtungen zieht, stimmen mit den meinen überein, wie ich andererseits Scheumann's Auffassung der besonderen Bedeutung der 3 Mol-Wassergehaltsstufe durchaus beipflichte, die auch mit meinen experimentellen Erfahrungen im Einklange steht. Manchen der weiter ins einzelne gehenden Schlußfolgerungen, die Scheumann aus dem ihm vorliegenden Versuchsmaterial betreffs der Feinstruktur und der mit ihr zusammenhängenden Vorgänge zieht, möchte ich mich dagegen vorläufig noch nicht anschließen, da sie mir verfrüht erscheinen. Ich halte es insbesondere nicht für erforderlich, die Formel des Heulandits mit Rücksicht auf die auch bei Halbmolwerten des Wassergehaltes auftretenden Knicke der Entwässerungs- und Wässerungskurven zu verdoppeln, da die bisherigen Versuchsergebnisse mir noch nicht mit Notwendigkeit den Schluß zu fordern scheinen, daß ein solches Doppelmolekül eine besondere Baueinheit im Heulanditkristall bildet. Scheumann hat — wie eben erwähnt — Knicke seiner fast stetigen Gleichgewichtskurve nicht nur bei ganzen, sondern auch bei halben Molwerten des Wassergehaltes gefunden und glaubt diese letzteren auch bei meiner Entwässerungskurve, die nach meiner Darstellung nur die ganzzahligen Molwerte in Knicken hervortreten läßt, feststellen zu können. Ich möchte hierzu bemerken, daß ich meine Beobachtungswerte, soweit es die bekannte Größe der Versuchsfehler zuließ, stets durch stetige

[1] O. Weigel, Sitz.-Ber. Ges. z. Beförderung d. ges. Naturw. Marburg. 1919. 48—63.

[2] K. H. Scheumann, Verh. d. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig 1921. Mathem.-phys. Kl. 73. 1—113.

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

Kurven interpoliert habe, so daß meine Kurve nur solche Knicke — bei ganzen Molzahlen des Wassergehaltes liegend — aufweist, die als durch das Experiment erwiesen angenommen werden konnten. Diese Bedingung ist bei meiner Kurve für Knicke bei halben Molwerten nicht erfüllt, wenn ich es auch nach Scheumann's Ergebnissen als sicher festgestellt ansehe, daß auch diese Diskontinuitäten der Kurve tatsächlich vorhanden sind. Jedenfalls kann aus den übereinstimmenden Ergebnissen von Scheumann und mir der Schluß gezogen werden, daß der Heulandit keine Wasserverbindung von der Art der gewöhnlichen Salzhydrate ist, sondern unserer gegenwärtigen Kenntnis am besten entsprechend als eine besondere Art fester Lösung aufgefaßt wird.

II. Eine eingehendere Besprechung erfordert die unlängst erschienene Arbeit A. Beutell's [1], die im wesentlichen eine Entgegnung auf meine vorangegangene Veröffentlichung (l. c.) darstellt, in welcher ich die von Beutell und seinen Mitarbeitern, insbesondere Stoklossa, aus ihren Untersuchungen gezogenen Folgerungen einer ablehnenden Kritik unterzogen hatte. Ich glaube die Angaben und Auffassungen, welche Beutell in dieser seiner letzten Veröffentlichung mitteilt, nicht unbesprochen lassen zu dürfen — obwohl der Verfasser inzwischen gestorben ist —, da sie nicht nur meine Untersuchungen angreifen, sondern auch geeignet sind, eine falsche Bewertung der in Frage stehenden Zeolitharbeiten Beutell's und Stoklossa's, sowie der in ihnen von den Verfassern gezogenen Schlüsse hervorzurufen. Diese Gefahr ist um so größer, als Beutell nach Erscheinen der Scheumann'schen Abhandlung seiner Arbeit Fußnoten anfügte, ohne zugleich den Haupttext entsprechend abzuändern, so daß beide häufig miteinander nicht im Einklange stehen.

Die in meiner Veröffentlichung gegen die Arbeiten der Beutell-schen Schule, insbesondere Stoklossa's, erhobenen Einwendungen lassen sich in folgende zwei Sätze zusammenfassen:

1. Die von Beutell zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der Zeolithe bei Wässerung und Entwässerung aufgestellte Kohäsionshypothese erscheint physikalisch-chemisch nicht einwandfrei und steht mit meinen experimentellen Ergebnissen im Widerspruch.
2. Die von Beutell und seinen Mitarbeitern als durch ihre Untersuchungen bewiesen hingestellte Behauptung, daß die Zeolithe Wasserverbindungen von der Art der gewöhnlichen Salzhydrate seien, kann als bewiesen nicht anerkannt werden, da die Beweisführung sowohl in experimenteller wie deduktiver Hinsicht schwerwiegende Mängel aufweist.

Bezüglich des ersten Punktes scheint aus der neuen Veröffentlichung Beutell's hervorzugehen, daß er seine Kohäsions-

[1] A. Beutell, dies. Centralbl. 1921. 694 u. 721.

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

hypothese aufgegeben hat, da er — veranlaßt durch meine Feststellungen — bei eigenen Versuchen den „fast völligen Parallelismus“ von Wässerung und Entwässerung auffand, womit m. E. die Kohäsionshypothese gegenstandslos wird. Wenn Beutell an diese seine Versuchsergebnisse anschließend die Meinung ausspricht, daß seine irrtümliche Auffassung verschiedenartigen Verlaufes von Wässerung und Entwässerung der wesentlichste Grund des Mißtrauens eines Teiles der Fachgenossen gegenüber seinen Versuchsergebnissen gewesen und jetzt ausgeschaltet sei, so glaube ich, daß er hierin sich geirrt hat, und daß vornehmlich die übergroße Fülle der entdeckten „Hydrate“ das Mißtrauen herausforderte. An diesen Hydraten hält Beutell, indem er behauptet, daß Wässerungskurve und Entwässerungskurve der Zeolithe beide den charakterischen Stufenbau zeigen, auch jetzt noch fest und setzt sich dadurch nun in einen noch viel schärferen Gegensatz zu allen früheren Zeolithforschern als bisher. Ein Irrtum Beutell's ist bei dieser Gelegenheit noch richtig zu stellen. Er sagt (p. 694), daß an seiner irrtümlichen Auffassung von der Verschiedenheit des Wässerungs- und Entwässerungsvorganges die kontinuierlichen Entwässerungskurven der klassischen Zeolithforscher, an deren Richtigkeit er damals nicht gezweifelt habe, die Schuld trügen, und vergißt dabei, daß er selbst[1] durch eigene experimentelle Untersuchung am Desmin den kontinuierlichen Verlauf der Entwässerungskurve und das Auftreten von Entwässerungsgleichgewichten auch bei beliebigen Molwerten des Wassergehaltes feststellte.

Meinen zweiten Angriffspunkt — vgl. p. 165 — sucht Beutell auf zwei Wegen zu widerlegen, indem er erstlich meine experimentelle Untersuchung des Heulandits angreift und zweitens die von mir gegen seine und seiner Schüler, insbesondere Stoklossa's, Arbeiten vorgebrachten Einwendungen zu entkräften sucht.

A. Angriffe auf meine Untersuchung.

1. Beutell nimmt Anstoß an dem in meiner Arbeit auf p. 53 enthaltenen Satze: „Ich habe daher die Natur der Wasserbindung in den Zeolithen einer neuen experimentellen Untersuchung von solcher Exaktheit unterzogen, daß aus ihr der wahre Verlauf der Entwässerungskurve mit Sicherheit festgestellt werden konnte.“ Er meint (p. 733), daß diese Behauptung eine völlige Verkennung der Sachlage darstelle, und meine Versuchsanordnung für die Ermittlung des „wahren“ Verlaufs der Entwässerungskurve die denkbar ungünstigste gewesen sei. Mein oben zitierter Satz ist selbstverständlich — und es ist mir unbegreiflich, daß er mißverstanden werden konnte — so aufzufassen, daß die Genauigkeit der Versuche ausreichend hoch war, um mit Sicherheit zu entscheiden,

[1] A. Beutell und K. Blaschke, dies. Centralbl. 1915. 4.

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

ob die erhaltene Entwässerungskurve die Gestalt der eines normalen Salzhydrates besaß oder nicht, bezw. welche besondere Form sie aufwies. Aus meinen Versuchen ließ sich der sichere Schluß entnehmen, daß der Heulandit unter bestimmten wohldefinierten Bedingungen eine Entwässerungskurve liefert, welche ein normales Salzhydrat unter den gleichen Bedingungen nicht ergeben würde. Es ist selbstverständlich, daß unter anderen äußeren Bedingungen der Verlauf der Entwässerungskurve ein anderer sein kann, und daß jede Entwässerungskurve eine „wahre" ist, wenn sie entsprechend exakt gewonnen wurde. Beutell scheint allerdings anderer Ansicht zu sein, wenn er auf p. 733 vom „wahren Verlauf der Entwässerungskurve" und „wahren Verhältnissen" spricht.

2. Der wichtigste Einwand, den Beutell gegen meine Untersuchung vorbringt, besteht in der Behauptung, daß der Heulandit durch lang dauernde Erhitzung auch auf Temperaturen weit unterhalb 180° eine beträchtliche irreversible Zersetzung erfahre, welche die Ursache dafür sei, daß bei meiner Entwässerungskurve die Beständigkeitsintervalle der Stroklossa'schen „Hydrate" nicht auftreten. Folgende Tatsachen beweisen, daß die Beutell'sche Annahme irrig ist.

a) In meiner Arbeit habe ich den besonderen Versuch beschrieben, den ich anstellte, um mich von der praktisch völligen Reversibilität von Wässerung und Entwässerung bei Temperaturen unterhalb 180° zu überzeugen: Heulandit, der zur Aufnahme der Entwässerungskurve bis 181,8° gedient und eine Versuchsdauer von 351 Stunden hinter sich hatte, wurde auf 100,1° abgekühlt. Das bei dieser Temperatur ermittelte Gleichgewicht ergab innerhalb der Versuchsfehler den gleichen Wert des Wassergehaltes, den vorher derselbe Heulandit bei der Entwässerung gezeigt hatte, als er nur 250 Stunden und nur bis 100° erhitzt worden war. Auch aus meinen beiden Parallelversuchsreihen ergibt sich das gleiche Resultat: Der in Versuchsreihe 1 benutzte Heulandit besaß nach 334 Stunden Versuchsdauer bei 172,6° — mit Hilfe der Kurve interpoliert — einen Wassergehalt von 9,65 %, während der in Versuchsreihe 2 nur 77 Stunden erhitzte Heulandit bei gleicher Temperatur den Wassergehalt 9,58 % ergab, einen Wert, der innerhalb der durch die Genauigkeit der Temperaturkonstanz bedingten Versuchsfehler liegt. Auch Scheumann kommt auf Grund seiner ausgedehnten Versuche zu dem gleichen Ergebnis, daß eine Entwässerung bis zu einem Wassergehalt von 3 Molen keine merkliche bleibende Veränderung im Heulandit hervorruft.

b) Die von Beutell angenommene Zersetzung des Heulandits sollte mit der Temperatur und Versuchsdauer steigen, indem sie bei Zimmertemperatur ausbleibt. Damit steht im Widerspruch, daß meine Entwässerungskurve im Gebiete tieferer Temperaturen, die zugleich kurzer Versuchsdauer entsprechen, nahezu völlig stetig

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

verläuft, also vom Typus der Stoklossa'schen Stufenkurve am stärksten abweicht, während bei höheren Temperaturen — längerer Versuchsdauer — die Knicke meiner Kurve sich schärfer ausprägen, die an diesen Knicken zusammentretenden Kurvenstücke bauchiger werden, so daß eine der Stoklossa'schen ähnlichere Kurvenform entsteht.

c) Meine Entwässerungskurve zeigt Knicke — keine Beständigkeitsintervalle —, die mit recht großer Genauigkeit bei ganzen Molwerten des Wassergehaltes liegen. Würde die von Beutell angenommene Zersetzung bei längerer Versuchsdauer und höherer Temperatur wirklich in erheblichem Maße eintreten, so müßten die Knicke bei höheren Temperaturen nicht mehr ganzen Molzahlen entsprechen. Sowohl meine wie Scheumann's Versuchsergebnisse widersprechen dieser Folgerung.

d) Scheumann hat zur Gewinnung seiner Gleichgewichtskurve eine ganze Reihe von Proben, 17 Stück, angewandt, deren jede zur Ermittlung von nur 6—18 Gleichgewichtspunkten diente, während meine beiden Kurven mit je einer einzigen Probe aufgenommen wurden. Obwohl so die Vorbehandlung der Proben bei Scheumann und mir eine stark abweichende war, stimmen unsere Ergebnisse bis über 200° ausgezeichnet überein, während sie nach Beutell erhebliche Abweichungen zeigen müßten.

e) Meinen Entwässerungsversuchen liefen bis 180° optische Beobachtungen parallel. Diese geben keinerlei Anhaltspunkte für eintretende Zersetzung, sondern widersprechen einer solchen Annahme.

f) Stoklossa[1] kommt auf Grund der optischen Untersuchung von z. T. bis auf ca. 2,5 % Wassergehalt entwässerter Heulanditpräparate zu dem Ergebnis: „Es ist also bewiesen, daß, obwohl bei der Entwässerung und nachherigen Wässerung die optischen Eigenschaften der Substanz sich änderten, eine Zertrümmerung des Heulanditmoleküls nicht eingetreten ist, und daß die wiedergewässerten Blättchen chemisch und optisch mit den ursprünglichen identisch sind."

g) Wäre Beutell's Annahme der Zersetzung der Zeolithe bei langer Versuchsdauer und hoher Temperatur richtig, so wäre Beutell's und seiner Schüler Untersuchungsverfahren, bei dem die Versuchsproben zunächst bei relativ hoher Temperatur — so bei Stoklossa bis zu 260° — entwässert werden müssen, das denkbar ungünstigste, da die Versuche von vornherein mit teilweise zersetzten Proben begonnen würden. Tatsächlich wird, wenn die Entwässerung die 3 Mol-Grenze nicht überschreitet, nach Scheumann's und meinen Feststellungen keine merkliche dauernde Veränderung des Heulandits herbeigeführt; sehr weitgehende Entwässerung — wie sie von Beutell und seinen Schülern bei einem Teil ihrer Versuchs-

[1] G. Stoklossa, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 42. 1917. 17.

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

proben vorgenommen wurde — kann dagegen schon bei kurzer Versuchsdauer tiefgreifende dauernde Veränderung des Zeoliths nach sich ziehen, so daß dann, um einen von Beutell angewandten Ausdruck zu benutzen, „pathologisch" veränderte Zeolithe zur Untersuchung kommen.

3. Auf die Behauptung Beutell's, daß der bei meinen Versuchen angewandte Wasserdampfdruck (8—10 mm Hg) „zu niedrig" sei und ebenfalls dahin wirke, daß meine Entwässerungskurven nicht die Beständigkeitsintervalle Stoklossa's zeigen, glaube ich nicht ausführlich eingehen zu müssen; denn folgende Schlußfolgerung erscheint mir einwandfrei: Da ich von einem Heulandit ausging, der bei Zimmertemperatur und einem Wasserdampfdruck von 10 mm Hg mit einem Wassergehalt von ca. $5\frac{1}{4}$ Molen sich im reversiblen Gleichgewichte befand, so hätten bei Konstanthaltung des Wasserdampfdruckes und mit fortschreitender Temperaturerhöhung die Beständigkeitsintervalle gefunden werden müssen, die den Stoklossaschen „Hydraten" mit niedrigerem Wassergehalt entsprechen, wenn der Heulandit ein gewöhnliches Salzhydrat war. Das Ausbleiben derselben ist ein Beweis, daß der Heulandit kein solches ist. Damit entfallen auch die Schlüsse, die Beutell bezüglich dieses Punktes auf p. 732, 733 seiner Veröffentlichung zieht. Übrigens ist ein Wasserdampfdruck von 8—10 mm Hg kein so abnorm tiefer, wie Beutell zu glauben scheint; er entspricht dem Sättigungsgehalt der Luft bei 8—10° und ist etwa der meines Sammlungsraumes. Die Vermutung Beutell's wird außerdem durch die Scheumann'schen Versuche widerlegt, die auch bei hohen Wasserdampfdrucken keine Beständigkeitsintervalle ergaben.

Die von Beutell geäußerten Bedenken, daß meine Anordnung zur Herstellung eines Luftstromes von bekanntem Wassergehalt, wobei die Luft bei konstanter Temperatur drei Waschflaschen mit Wasser und eine Kugel mit feuchter Glaswolle durchströmte, keine Sättigung der Luft eingetreten sei, halte ich für völlig unbegründet, und sie erscheinen mir um so weniger verständlich, als bei der Breslauer Apparatur — nach der von Stoklossa gegebenen Abbildung und Beschreibung — die Luft nur eine einzige Kochflasche durchlief, obwohl bei den Breslauer Versuchen mit dieser Anordnung variable Wasserdampfdrucke bis zu ca. 700 mm Hg hergestellt werden sollten, während meine umfangreichere und viel wirksamere Apparatur die viel leichtere Aufgabe hatte, einen annähernd konstanten von dem der Zimmerluft nur wenig verschiedenen Wasserdampfdruck zu liefern.

Auf p. 731 zieht Beutell aus seinen Versuchen den Schluß, daß bei Entwässerung eines Heulandits mit ca. $5\frac{1}{2}$ Molen Wasser bei ca. 155° im völlig trocknen Luftstrom (konz. H_2SO_4) innerhalb 16 Stunden kein Gleichgewicht erreicht werden könne, wie von mir angegeben sei. Ich habe vergeblich in meiner Arbeit nach

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

einer Stelle gesucht, auf die Beutell's Behauptung sich stützen könnte. Erstlich habe ich nur mit einem Luftstrom von 0,6 mm Hg Wasserdampfdruck (75 % H_2SO_4) gearbeitet, da ein völlig trockner (d. h. der Tension konz. H_2SO_4 entsprechender) Luftstrom bei langer Versuchsdauer nur sehr schwierig — durch Beutell's Anordnung sicherlich nicht — konstant erhalten werden kann. Zweitens habe ich mit meinem „trocknen" Luftstrom nur Versuche bei 76° und dann bei Temperaturen über 290° angestellt. Bei diesen Versuchen war der Zeolith aber zuvor stets mit einem Wasserdampfdruck von 8—10 mm Hg ins Gleichgewicht gebracht worden; und beim Übergang zum Versuch mit „trockner" Luft handelte es sich bei 76° nur um die Austreibung von ca. 0,03 Molen Wasser, während Beutell etwa 4 Mole entfernen mußte.

4. Ich hatte auf p. 53 meiner Arbeit den Satz gebracht: „Es muß nun aber hervorgehoben werden, daß zwar durch die von allen Forschern vor Beutell aufgenommenen Entwässerungskurven es als erwiesen gelten darf, daß die Zeolithe keine Wasserverbindungen nach Art der gewöhnlichen Salzhydrate sind, daß aber bei allen diesen Untersuchungen entweder die Versuchsgenauigkeit oder die Zahl der Beobachtungspunkte nicht ausreicht, um mit Sicherheit das Fehlen von Diskontinuitäten auf diesen Kurven zu behaupten." Hierzu bemerkt Beutell auf p. 696, daß der zweite Teil des Satzes die Behauptung des ersten aufhebe, weil gerade die Diskontinuitäten den sichersten Beweis für chemische Bindung darstellten. Ich habe absichtlich sowohl in meiner früheren wie der vorliegenden Arbeit stets den unklaren, von Beutell und seinen Mitarbeitern benutzten Ausdruck „chemisch gebunden" vermieden und ihn durch die Worte „wie in den normalen Salzhydraten gebunden" usw. ersetzt, was die Meinung dieser Forscher schärfer zum Ausdruck bringt. Chemisch gebunden kann man ebensogut das in fester Lösung befindliche Wasser wie das echte Hydratwasser nennen, wie ja heute überhaupt nur eine Art der Bindungskräfte angenommen wird. Bei normalen Salzhydraten besitzen die Entwässerungskurven die charakteristische Treppenform, welche anzeigt, daß den einzelnen Hydraten im p-t-x-Diagramm flächenhafte Existenzgebiete zukommen. Daß diese Art der Entwässerungskurven bei den typischen Zeolithen nicht vorliegt, war m. E. aus den z. T. so sehr sorgfältigen Untersuchungen früherer Zeolithforscher mit Bestimmtheit zu entnehmen. Die Meßgenauigkeit dieser älteren Arbeiten erlaubte aber nicht sicher zu entscheiden, ob wirklich eine durchweg stetige Entwässerungskurve vorlag, oder ob nicht auf ihr Knickpunkte auftraten, wie sie beispielsweise zu erwarten sind, wenn die Hydrate sich in jedem Verhältnis miteinander mischen, oder wie sie die Eigentümlichkeiten des Kristallgitterbaus veranlassen könnten. Es ist das unbestrittene Verdienst Beutell's, zur Aufsuchung solcher feiner Diskontinuitäten der zuvor meist

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

als völlig stetig angesehenen Entwässerungskurve der typischen Zeolithe angeregt zu haben. Eine solche diskontinuierliche, aus einzelnen kontinuierlichen Stücken sich zusammensetzende Entwässerungskurve entspricht aber nicht der normaler Salzhydrate.

B. Die Zeolithuntersuchungen Beutells und seiner Mitarbeiter.

Beutell behauptet in seiner neuesten Veröffentlichung auf p. 696, daß nach mir der Widerspruch zwischen Stoklossa's und meinen Versuchsergebnissen auf der Ungenauigkeit der Temperaturkonstanz und Temperaturmessung bei den Versuchen Stoklossa's beruhe und führt als Beleg dafür den von mir auf p. 56 meiner Arbeit sich findenden Satz an: „Für den weitaus größten Teil der Messungen bestimmt tatsächlich die Sicherheit der Temperaturkonstanz die Genauigkeit aller übrigen Messungen.“ Erstlich muß ich hervorheben, daß dieser Satz sich in meiner Arbeit mitten in der Besprechung der Versuchsfehler meiner Messungen befindet und sich daher — ein Mißverständnis ist unmöglich — auf die Genauigkeit meiner Ergebnisse bezieht. Seine Verwendung durch Beutell in einem ganz andern Zusammenhang ist unzulässig. Zweitens habe ich zwar die mangelhafte Temperaturkonstanz (1.) und ungenügende Genauigkeit der Temperaturmessung (2.) als wichtige Fehlerquellen der Breslauer Apparatur angeführt; aber ich habe keineswegs nur diese Bedenken gegen die Breslauer Arbeiten geäußert, sondern noch eine ganze Reihe anderer:

3. Die Kürze des verwendeten Glühlampenofens gewährleistet keinen ausreichend langen Versuchsraum von konstanter Temperatur.
4. Die Anordnung zur Herstellung eines bestimmten Wasserdampfdruckes im Versuchsraum erscheint völlig verfehlt.
5. Es ist keineswegs sicher, daß die angewandte Versuchsdauer von 14—16 Stunden immer genügte, um das Wässerungsgleichgewicht herzustellen.
6. Es hätten die Stufenkurven Stoklossa's durch Parallelversuche kontrolliert werden müssen, um festzustellen, daß die „Beständigkeitsintervalle“ stets bei den gleichen Temperaturen und Wassergehaltswerten liegen und nicht etwa Versuchsfehlern ihre Entstehung verdanken.
7. Der Wassergehalt wurde von Stoklossa stets durch Glühverlust ermittelt. Diese Bestimmungsmethode muß bei Zeolithen, die, wie z. B. der Chabasit, in teilweise entwässertem Zustande schnell und reichlich Gase aufnehmen, zu sehr erheblichen Versuchsfehlern führen.
8. Werden mit Beutell die Zeolithe als normale Hydrate angesehen, so wird ihre Fähigkeit, die verschiedenartigsten Stoffe an Stelle des Wassers aufzunehmen, unverständlich.

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

Bezüglich der Punkte 1. und 2. äußert Beutell, daß durch diese Fehlerquellen nur die kleineren Beständigkeitsintervalle erklärt werden könnten, nicht aber die ein großes Temperaturgebiet umfassenden. Das ist richtig, das Gegenteil aber von mir auch nicht behauptet. Das Zusammenwirken aller Fehlerquellen würde aber völlig ausreichen, um auch die größten Beständigkeitsintervalle zu erklären.

Zu 3. äußert sich Beutell nicht.

4. Meine Bemerkungen über diese Fehlerquelle stützten sich auf eine Photographie seiner Versuchsanordnung, die Stoklossa seiner Arbeit beigegeben hat. Aus ihr war zu entnehmen, daß zwischen Ofen und der bereits oben erwähnten Kochflasche, in welcher die durchströmende Luft z. T. sehr beträchtliche Wasserdampfmengen aufnehmen sollte, ein langes Verbindungsrohr eingeschaltet war, das wie ein Luftkühler wirken mußte. Beutell schreibt nun, daß meine „Vermutung", ein solches langes Verbindungsrohr sei vorhanden gewesen, irrig sei, und daß dieses Rohr nur zum Zwecke der photographischen Aufnahme eingeschoben war. Er bedauert, daß die Figur Stoklossa's ein „Mißverständnis" hervorgerufen habe und betont, daß ich die Stoklossa'sche Apparatur nur aus dieser Abbildung kenne und nie mit ihr gearbeitet habe. Hiergegen möchte ich folgendes bemerken:

a) Ich kann die Forderung nicht als berechtigt anerkennen, daß man eine Apparatur, die man von vornherein als fehlerhaft erkennt, und die unschwer durch eine vollkommenere ersetzt werden kann, erst noch in langwierigen Versuchen ausprobieren soll.

b) Es kann weder von einer „Vermutung" noch von einem „Mißverständnis" die Rede sein, da die Figur Stoklossa's gar nicht mißzuverstehen ist. Es ist mir unerfindlich, welchen Wert die photographische Wiedergabe einer Versuchsanordnung besitzen soll, wenn sie für die photographische Aufnahme in wichtigen Teilen abgeändert wird.

c) Aber auch bei kurzer Rohrverbindung des Kolbens mit dem Ofen treten nach Scheumann — vgl. weiter unten — noch immer schwerwiegende Störungen auf, die erst verschwinden, wenn man den Luftstrom bei einer Temperatur mit Wasserdampf sättigt, die unterhalb der Zimmertemperatur liegt.

Zu 5. äußert sich Beutell nicht.

6. Beutell vertritt die Ansicht, daß seine Kurven keiner Kontrolle durch Parallelversuche bedürften, da zur Ermittlung jedes Gleichgewichtspunktes eine neue Versuchsprobe benutzt wurde, so daß sich die benachbarten Punkte gegenseitig kontrollierten. Das ist eine Verkennung der Sachlage; denn gerade die Tatsache, daß Punkte oder Punktreihen aus der Reihe ihrer Nachbarn herausfallen — wie es bei den „Beständigkeitsintervallen" der Fall ist — soll ja kontrolliert werden und bedarf besonders der Nachprüfung,

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

weil mit der Verwendung stets neuer Versuchssubstanz für jeden Gleichgewichtspunkt ein möglicher Grund für Diskontinuitäten gegeben ist.

Zu 7. und 8. äußert sich Beutell nicht.

Daß meine Kritik der Stoklossa'schen Versuchsanordnung völlig zutreffend war, obwohl ich nicht mit ihr gearbeitet habe, wird durch Scheumann (l. c. p. 19, 20, 21, 23), der mit ihr zahlreiche Versuche anstellte, bestätigt.

Als ich die Stoklossa'sche Arbeit angriff, geschah das nicht so sehr, weil ich die Auffassung der Zeolithe durch Beutell und seine Mitarbeiter von vornherein für irrig hielt, sondern weil ich es für eine nicht scharf genug zurückzuweisende Vermessenheit ansah, daß Stoklossa auf Grund einer mit so vielen offensichtlichen Mängeln behafteten Arbeit die von ihm behauptete, allen früheren z. T. so viel sorgfältigeren Untersuchungen widersprechende Behauptung, die von ihm untersuchten Zeolithe seien Hydrate, als bewiesen hinstellte. Ich muß gestehen, daß durch die neueste Veröffentlichung Beutell's diese meine Auffassung in keiner Weise geändert worden ist, daß vielmehr meine ablehnende Stellung zu der Stoklossa'schen Untersuchung noch bedeutend verschärft wurde, seit Scheumann aufdeckte, daß die Ergebnisse dieser Untersuchung noch durch zwei durchgehende Rechenfehler entstellt sind, die auf die zu ziehenden Schlußfolgerungen schwerwiegenden Einfluß haben. Auf diesen Punkt muß hier näher eingegangen werden, weil seine Aufklärung für die Bewertung dieser Zeolithuntersuchungen, auf die Beutell auch in seiner neuesten Arbeit sich noch stützt, von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Scheumann zieht auf p. 26 seiner Abhandlung aus seiner kritischen Untersuchung der Stoklossa'schen Arbeit den Schluß, „daß (ganz abgesehen von den abweichenden Ergebnissen, die mit der gleichen Apparatur gewonnen werden konnten) seinen Folgerungen aus dem mitgeteilten Zahlenmaterial Beweiskraft abgesprochen werden darf, weil nicht nur die Hydratstufen, sondern auch die Beziehungswerte der gefundenen Wassergewichte falsch berechnet sind. Es liegen tatsächlich elf irrtümlich gefundene Knicke auf elf irrtümlich berechneten Hydratstufen". Beutell bemerkt in Fußnote 1 auf p. 728 hierzu, daß er beim Beginn seiner eigenen neuen Untersuchungen diesen Rechenfehler Stoklossa's sofort erkannt habe, durch den die Molwerte, und zwar besonders für die mittleren Temperaturen, „etwas" zu niedrig ausfielen. Indem er auf p. 729 die Stoklossa'schen Untersuchungsdaten in der von Scheumann ausgeführten Neuberechnung anführt, gibt er die Richtigkeit dieser Scheumann'schen Berechnungsweise zu.

Verwunderlich erscheint es, daß er die bei richtiger Berechnung sich ergebenden Abweichungen des Wassergehaltes der Stoklossa'schen „Hydrate" von ganzen Molzahlen als nur geringfügig

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

bezeichnet, da doch bereits Scheumann auf deren Größe hinwies, die auch aus der Beutell'schen Tabelle 4 auf p. 729 ohne weiteres hervorgeht. Um die hier vorliegenden Verhältnisse klarzulegen, habe ich für alle von Stoklossa[1] bearbeiteten Zeolithe, die seinen Ergebnissen nach zahlreiche Hydrate bilden, die wahren Molwerte des Wassergehaltes neu berechnet, da die gleichen Berechnungsfehler wie beim Heulandit auch bei allen übrigen Zeolithen von Stoklossa begangen wurden. Die Abweichung D, welche die ursprünglichen von Stoklossa angegebenen Molwerte des Wassergehaltes infolge der von ihm angewandten falschen Berechnungsweise von den wirklichen, richtig berechneten Werten zeigen, ist durch die Formel gegeben:

$$D = \frac{m_0 \cdot p \cdot d}{a_0 (100 - d)},$$

worin a_0 der Ausgangswassergehalt des Zeoliths in Gewichtsprozenten, m_0 die gleiche Größe in Molen, p der beliebige von Stoklossa angegebene — also falsch berechnete — Wassergehalt des partiell entwässerten Zeoliths in Gewichtsprozenten und $d = a_0 - p$ die bei dieser Entwässerung erfolgte Gewichtsabnahme der Ausgangssubstanz in Gewichtsprozenten derselben, wie sie durch einfache Subtraktion des von Stoklossa angegebenen Wassergehaltes p von dem der Ausgangssubstanz a_0 erhalten wird, angibt. Die Kurve, welche D als Funktion von p darstellt, besitzt ein Maximum bei dem Werte

$$p = 10\sqrt{100 - a_0} - (100 - a_0).$$

Die maximale Abweichung D_{max} beträgt:

$$\frac{2\,m_0}{a_0}\left[100 - \frac{a_0}{2} - 10\sqrt{100 - a_0}\right];$$

das Maximum liegt demnach für a_0-Werte, wie sie die in Frage kommenden Zeolithe aufweisen, nahe bei $p = \frac{a_0}{2}$, um so mehr nach der Seite kleinerer p-Werte verschoben, je größer a_0 ist. Die Abweichung D der Stoklossa'schen falschen Werte von den richtig berechneten — letztere sind stets kleiner als die ersteren — muß also für mittlere Temperaturen, entsprechend mittleren Wassergehalten am größten, für $p = a_0$ gleich 0 sein. Bei gegenüber a_0 kleinen Werten von p nimmt D mit abnehmenden p proportional ab, um bei $p = 0$ ebenfalls 0 zu werden.

In den folgenden 4 Tabellen sind in den Spalten von links nach rechts folgende aus den Angaben der Stoklossa'schen Arbeit entnommene oder berechnete Werte enthalten:

1. Der Temperaturbereich, innerhalb dessen die betreffenden „Hydrate" beständig sein sollen.

[1] G. Stoklossa, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 42. 1917. 1.

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

Tabelle 1. **Heulandit.**

1. Temperaturbereich des „Beständigkeitsintervalles“	2. Wassergehalt nach Stoklossa – falsch berechnet – a) Gew.-%	b) Mole (verdoppelt)	3. richtig berechnet Mole (verdoppelt)	4. „Hydratstufe“ Mole	5. Differenz 2 b)—4	3—4
? — 17°	16,06	10,98	11,14	11	— 0,02	+ 0,14
32— 50	14,33	9,98	9,94	10	— 0,02	— 0,06
80—105	12,79	9,04	8,90	9	+ 0,04	— 0,10
130—150	11,13	8,02	7,74	8	+ 0,02	— 0,26
172—182	9,70	7,06	6,74	7	+ 0,06	— 0,26
186—198	8,16	6,10	5,68	6	+ 0,10	— 0,32
205—216	6,47	5,02	4,48	5	+ 0,02	— 0,52
220—233	5,22	4,02	3,62	4	+ 0,02	— 0,38
240—267	3,93	3,06	2,74	3	+ 0,06	— 0,26
281—313	2,53	2,08	1,76	2	+ 0,08	— 0,24
345—370	1,27	1,00	0,88	1	0	— 0,12

Tabelle 2. **Chabasit.**

1. Temperaturbereich des „Beständigkeitsintervalles“	2. Wassergehalt nach Stoklossa – falsch berechnet – a) Gew.-%	b) Mole (verdoppelt)	3. richtig berechnet Mole (verdoppelt)	4. „Hydratstufe“ Mole	5. Differenz 2 b)—4	3—4
24— 40°	15,05	8,92	8,78	9	— 0,08	— 0,22
50— 60	13,40	8,06	7,80	8	+ 0,06	— 0,20
70— 82	11,49	7,08	6,70	7	+ 0,08	— 0,30
92—112	9,55	5,98	5,56	6	— 0,02	— 0,44
122—136	7,75	5,02	4,52	5	+ 0,02	— 0,48
142—160	6,04	3,98	3,52	4	— 0,02	— 0,48
170—180	4,53	3,04	2,64	3	+ 0,04	— 0,36
191—202	3,04	2,06	1,78	2	+ 0,06	— 0,22
215—230	1,53	1,06	0,90	1	+ 0,06	— 0,10

2. Der Wassergehalt des betreffenden „Hydrates“; und zwar ist hier der Mittelwert aus den Werten gebildet, die Stoklossa innerhalb des betreffenden Beständigkeitsintervalles angibt, die also von ihm nach seiner falschen Berechnungsweise berechnet sind. Die unter 2 b aufgeführten Molwerte geben

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

Tabelle 3. **Harmotom.**

1.	2.		3.	4.	5.	
Temperaturbereich des „Beständigkeitsintervalles“	Wassergehalt nach Stoklossa – falsch berechnet –		Wassergehalt richtig berechnet	„Hydratstufe“	Differenz	
	a) Gew.-%	b) Mole (verdoppelt)	Mole (verdoppelt)	Mole	2 b)—4	3—4
35— 52°	12,85	8,98	8,72	9	— 0,02	— 0,28
73— 80	11,50	8,10	7,80	8	+ 0,10	— 0,20
90—104	9,75	7,04	6,48	7	+ 0,04	— 0,52
124—138	8,28	6,02	5,62	6	+ 0,02	— 0,38
154—165	6,71	4,98	4,56	5	— 0,02	— 0,44
186—204	5,33	4,02	3,62	4	+ 0,02	— 0,38
220—238	3,92	3,01	2,66	3	+ 0,01	— 0,34
255—267	2,61	2,00	1,78	2	0	— 0,22
285—298	1,23	0,99	0,84	1	— 0,01	— 0,16

Tabelle 4. **Skolezit.**

1.	2.		3.	4.	5.	
Temperaturbereich des „Beständigkeitsintervalles“	Wassergehalt nach Stoklossa – falsch berechnet –		Wassergehalt richtig berechnet	„Hydratstufe“	Differenz	
	a) Gew.-%	b) Mole (verdoppelt)	Mole (verdoppelt)	Mole	2 b)—4	3—4
17— 50°	13,62	5,94	5,94	6	— 0,06	— 0,06
90—150	11,14	4,98	4,86	5	— 0,02	— 0,14
180—205	8,74	4,02	3,82	4	+ 0,02	— 0,18
220—250	6,27	2,96	2,74	3	— 0,04	— 0,26
330—355	4,17	2,00	1,82	2	0	— 0,18
370—380	2,10	1,04	0,92	1	+ 0,04	— 0,08

den doppelten Betrag der errechneten, um den Vergleich mit der Spalte 4 zu erleichtern.

3. Richtig berechneter Molwert des Wassergehaltes, ebenfalls verdoppelt.
4. Theoretischer Wassergehalt der Stoklossa'schen „Hydratstufe“.
5. Zum Vergleich sind hier die Abweichungen, welche erstlich die Stoklossa'schen, nach falscher Methode berechneten Molwerte des Wassergehaltes, zweitens die richtig berechneten von den theoretischen Wassergehalten der „Hydrate“ aufweisen, nebeneinandergestellt.

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

Tabelle 5.

Zeolith	Abweichung des Wassergehaltes der „Hydrate" von ganzen Molwerten			
	bei Stoklossa's ursprüngl. — falsch berechn. — Angaben		bei richtiger Berechnung der Stoklossa'schen Beobacht.	
	mittlere	maximale	mittlere	maximale
Heulandit . . .	+ 0,03 Mole	+ 0,10 Mole	— 0,21 Mole	— 0,52 Mole
Chabasit . . .	+ 0,02 „	± 0,08 „	— 0,31 „	— 0,48 „
Harmotom . .	+ 0,015 „	+ 0,10 „	— 0,32 „	— 0,52 „
Skolezit	— 0,01 „	— 0,06 „	— 0,15 „	— 0,26 „

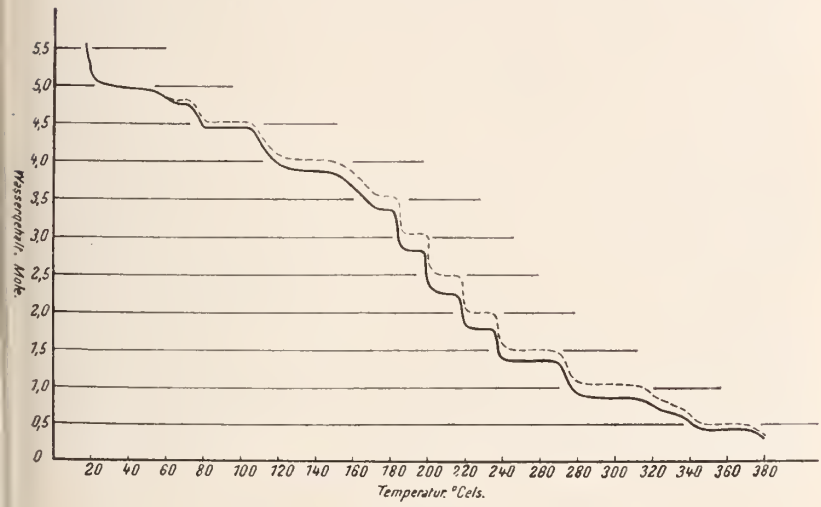

Fig. 1.

Um ein anschaulicheres Bild dieser Abweichungen zu geben, ist in Fig. 1 die Wässerungskurve des Heulandits, wie sie Stoklossa's falschberechnete, veröffentlichte Werte liefern, gestrichelt und daneben die bei richtiger Berechnung sich aus den gleichen Beobachtungswerten ergebende ausgezogen dargestellt. Und weiter sind in Tabelle 5 für die in den Tabellen 1—4 behandelten Zeolithe die mittleren und die maximalen Abweichungen zusammengestellt, welche bei jedem dieser Zeolithe die experimentell von Stoklossa beobachteten Wassergehalte der nach ihm durch Beständigkeitsintervalle nachgewiesenen Hydrate einmal bei der ursprünglichen Stoklossa'schen, also falschen, und zweitens bei der richtigen Berechnung von dem theoretischen Werte der Hydratstufe zeigen.

Fig. 1 wie Tabelle 5 zeigen, wie ausgezeichnet im allgemeinen die Beständigkeitsintervalle der Hydrate nach Stoklossa's Original-

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

angaben mit den theoretischen Werten der Hydratstufen zusammenfallen, und wie weitgehende Abweichungen zwischen beiden bei richtiger Berechnung auftreten. Aus der ausgezogenen Kurve der Fig. 1 kann in keiner Weise mehr die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Beständigkeitsintervalle auf ganze oder halbe Molwerte des Wassergehaltes fallen und darum bestimmten Hydraten zugehören. Daher ist es mir unbegreiflich, daß Beutell, dem nach seiner eigenen Angabe die Fehler der Stoklossa'schen Berechnungsweise bereits vor Inangriffnahme seiner neuesten Untersuchung bekannt waren, in dieser seiner neuesten Veröffentlichung — p. 696, 697, 698, 700 — darauf hinweist, daß die von mir bei ganzen Molwerten gefundenen Knicke der Entwässerungskurve die von Stoklossa festgestellten Beständigkeitsintervalle bei ganzen Molzahlen bestätigten. Und ebenso unverständlich ist es, wenn Beutell, um die weitgehende Übereinstimmung zwischen Stoklossa's und meinen Ergebnissen zu beweisen, als Fig. 1 seiner Veröffentlichung auf p. 697 eine meiner Arbeit entnommene Abbildung bringt, auf welcher meine Entwässerungskurve des Heulandits neben Stoklossa's Wässerungskurve dargestellt ist; denn diese Abbildung bringt die auf falscher Berechnungsweise Stoklossa's beruhende Kurve, deren grobe Fehlerhaftigkeit mir damals noch nicht bekannt war, wohl aber Beutell bereits vor seiner jetzigen Veröffentlichung. Werden Stoklossa's Versuchsergebnisse richtig berechnet, so kann von der durch Beutell betonten Übereinstimmung mit meinen Ergebnissen keine Rede mehr sein; denn meine Knicke der Entwässerungskurve fallen durchweg mit großer Genauigkeit auf ganze Molzahlen, Stoklossa's Beständigkeitsintervalle dagegen mit auffallender Hartnäckigkeit auf Wassergehalte, die weder ganzen noch halben Molwerten entsprechen. (Schluß folgt.)

Über das Gestein Danubit.

Von **B. Mauritz.**

In der Sitzung am 13. Juni 1910 der math.-naturw. Klasse der ungar. Akademie hielt weil. Prof. J. Krenner einen Vortrag „Über einen neuen Gesteinstypus"; der Vortrag erschien ungarisch im Drucke nicht.

Derselbe Vortrag wurde am 24. August in Stockholm gelegentlich des XI. Internationalen Geologen-Kongresses wiederholt. Im Protokoll des Kongresses[1] wird folgendes kurz erwähnt:

„Über Tephrite in Ungarn." „Nördlich von Budapest, in dem Winkel, wo die Donau plötzlich nach Süden abbiegt, nimmt den Raum ein Gebirge ein, dessen Andesite zu wiederholten Malen durch J. Szabó und A. Koch untersucht wurden. Vortragender fand dort ein jungvulkanisches Gestein, welches zu den Tephriten gerechnet werden muß.

[1] Compte rendu de la XIe Session du Congrès géologique international. Stockholm. Premier fasc. 130. (1912.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1922

Band/Volume: 1922

Autor(en)/Author(s): Weigel Oskar

Artikel/Article: Zur Frage der Wasserbindung in den Zeolithen. 164-178