

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 13.

## Über das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu kaustischen und kohlen-sauren Alkalien.

Von

G. Lunge und C. Millberg.<sup>1)</sup>

Das Verhalten der verschiedenen Modificationen der Kieselsäure zu Lösungen von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien ist von grosser Wichtigkeit einerseits für die chemische Analyse von natürlichen und künstlichen Silicaten, andererseits für das Verständniss des Wesens der Mörtel und Cemente. In erster Linie stehen dabei die Unterschiede in dem Verhalten von krystallisirter (quarz-artiger) und amorpher Kieselsäure; die letztere kann sich aber auch wieder verschieden verhalten, je nachdem sie in Mineralien im freien Zustande auftritt oder aber aus ihren Verbindungen frisch abgeschieden worden ist (als Hydrat oder „Hydrogel“) und je nachdem die letztere Abart einer mehr oder weniger hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist.

Es ist eine sehr alte, sich unzählige Male aufdrängende, aber immer als recht schwierig anerkannte Aufgabe, bei der Analyse von Silicaten eine genaue quantitative Trennung von quarzartiger, amorpher freier und Silicat-Kieselsäure vorzunehmen. Aus der weitschichtigen Literatur über diesen Gegenstand seien folgende kurze Angaben gemacht.

Rose (Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. I, 751), und Fresenius (Anl. z. quant. Anal. 6. Aufl. I, 207) geben an, dass die amorphe, aus Silicaten abgeschiedene Kieselsäure bei der Behandlung mit kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien leicht auflöslich sei, während die alkalischen Lösungen auf quarzartige Kieselsäure nur sehr wenig und sehr langsam einwirken. Für die analytische Trennung beider Arten von Kieselsäure finden wir bei beiden Autoren das Kochen mit Lösungen von kohlen-sauren Alkalien vorgeschrieben.

Rammelsberg (Pogg. Ann. 112, 182) fand, dass nicht alle in Kalilauge lösliche Kieselsäure der amorphen Art angehört. Beim

Kochen von Quarzpulver mit 30proc. Kalilauge löste diese pro Stunde 2,5 Proc.  $\text{SiO}_2$  auf, während die verschiedenen Opale sich nie vollständig auflösten, so dass eine Trennung des Opals von Quarz durch Kalilauge nicht möglich ist. (Allerdings hängt die unvollständige Löslichkeit des Opals jedenfalls mit seiner mehr oder weniger grossen Reinheit zusammen. Wir fanden, dass ein Opal aus der hiesigen mineralogischen Sammlung, der nur mit 0,5 Proc. Thonerde und Eisenoxyd verunreinigt war, sich bei zweistündigem Kochen in 10proc. Kali- oder Natronlauge vollständig auflöste, wie wir weiter unten sehen werden. Der der Auflösung widerstehende Rest besteht aus einem sehr sauren Silicate von Thonerde, Kalk u. s. w., und ist in seiner Zusammensetzung jedenfalls sehr verschieden von dem ursprünglichen Mineral, wie schon seine voluminöse, leicht flockige Beschaffenheit zeigt, die wir bei allen unseren Versuchen mit Opal, Analcim, Kaolin, Trass u. w. wahrnehmen konnten, und was auch durch die chemische Analyse stets bestätigt wurde.)

Ähnliche Angaben wie die genannten Autoren machen Scherer (Liebig's Jahresb. 1859, 149), Maschke (ebenda 1855, 365), A. Müller (J. f. prakt. Ch. 98, 14), Fuchs (Pogg. Ann. 31, 577), Janzsch (eb. 126, 503) u. A. m.

Nach Frémy (Ann. chim. phys. [3] 38, 327) haben die kohlen-sauren Alkalien gar keine Einwirkung auf Quarz, während dieser von kaustischen Alkalien ebenso wie Feuerstein aufgelöst wird.

Im Gegensatz zu den Früheren behauptet Michaëlis, dass die kaustischen Alkalien auf den Quarz ohne Einwirkung seien. Dies ist schon in seinem Buche: „Die hydraulischen Mörtel“ (1869), S. 28 ausgesprochen, und später (Chemzg. 1895, 1422) finden wir die ganz bestimmte Angabe, dass eine Lauge von 10 Proc.  $\text{Na}_2\text{O}$  bei stundenlangem Sieden, und beliebig stärkere Laugen bei Wasserbadtemperaturen die quarzartige Kieselsäure absolut nicht angreifen. Wenn man bei dieser Behandlung anscheinend Quarz in Lösung bekomme, so sei dies nur auf mechanisches Durchgehen von staubfeinem Quarz durch das Filter zurückzuführen. Kohlen-saure Alkalien, welche Michaëlis 1869 noch

<sup>1)</sup> Vortrag von Prof. Lunge auf der Hauptversammlung in Hamburg. (Vgl. Heft 15.)

als gleichberechtigt mit den Ätzalkalien zur Trennung beider Arten von Kieselsäure hinstellt, verwirft er 1895 ganz und gar, namentlich gestützt auf Versuche mit Trass (Chemzg. 1895, 1423 und 2297), aus dem man mit Natriumcarbonat nur 1 bis 3 Proc., dagegen mit Ätzlauge über 16 Proc. Kieselsäure ausziehen könne. Daher widerspricht er auch sehr scharf den Angaben von Lunge und Schochor-Tscherny (d. Ztsch. 1894, 481), welche, wie alle Früheren, zur Trennung der verschiedenen Kieselsäuren Lösungen von Natriumcarbonat vorziehen, weil nach ihnen solche Lösungen die Quarzkieselsäure sehr wenig angreifen, während die kaustischen Laugen dies sehr entschieden thun. Diese Methode, d. h. die Trennung mit Natriumcarbonatlösung wird von Michaëlis für ganz unrichtig erklärt.

Bei der grossen Bestimmtheit, mit der Michaëlis auftrat und der Autorität, deren er sich bei vielen Praktikern des Cementfaches erfreut, schien es nicht angebracht, seine Behauptungen, trotz ihres Widerspruches gegen die Beobachtungen so vieler angesehener Chemiker und gegen die von dem einen von uns mit Schochor-Tscherny ausgeführte Untersuchung, zu ignoriren. Wir stellten es uns also zur Aufgabe, eine recht vollständige Untersuchung des Verhaltens der verschiedenen Modificationen der Kieselsäure gegen die genannten Lösungsmittel durchzuführen, unter besonderer Rücksichtnahme auf die Vorschriften und Behauptungen von Michaëlis, aber in viel weiterem Umfange, als diese an sich es wohl verdient hätten.

Es mag schon jetzt ausgesprochen werden, dass nach Ausweis unserer Versuche die von Michaëlis vorgeschlagene und von ihm seit vielen Jahren befolgte Methode zur Trennung von quarzartiger und „verbindungsfähiger“ Kieselsäure durch Ätzalkalien völlig unbrauchbar ist; dass vielmehr die von allen übrigen Autoren angewendete Trennung mit Natriumcarbonatlösung, wenn auch keine ideal vollkommene, doch ganz brauchbare Resultate liefert, wo es auf Trennung von Quarz und wirklich freier, verbindungsfähiger Kieselsäure ankommt. Bei Opalen versagen beide Methoden, wenn sie nicht besonders rein sind. Bei Trass und Puzzolane ist wenig oder gar keine freie „verbindungsfähige“ Kieselsäure vorhanden, so dass es widersinnig ist, hier Natriumcarbonat zur Behandlung des rohen (nicht mit Salzsäure behandelten) Mineralen anzuwenden; Michaëlis wirft hierbei immer die durch Kalk aufschliessbare Silicat Kieselsäure mit freier Kieselsäure in ganz unzulässiger Weise durcheinander. Seine Behauptung, die aus Silicaten abge-

schiedene Kieselsäure werde nach dem Glühen vor dem Gebläse durch Natriumcarbonatlösung nicht angegriffen oder doch nicht vollkommen gelöst, steht mit den Thatsachen in schroffem Widerspruche.

#### Versuchsbedingungen.

Die Behandlung der Substanz mit den alkalischen Laugen fand ausschliesslich in Platinschalen statt; Versuche mit Silberschalen zeigten, dass stets etwas Silber in Lösung ging und wurden deshalb eingestellt.

Die kaustischen Laugen wurden zwar in Glasflaschen aufbewahrt, aber jedesmal unmittelbar vor den Versuchen darin die Kieselsäure bestimmt und in Rechnung gezogen. Das Natrium- und Kaliumcarbonat wurden jedesmal in festem Zustande abgewogen, und genügte es daher, den Kieselsäuregehalt der angewendeten „chemisch-reinen“ Substanzen ein für allemal zu bestimmen und später zu verrechnen.

Eine weitere Berührung mit Glas kam nur beim Filtriren durch Glastrichter vor, aber einige Versuche zeigten, dass auch die kaustischen Laugen keine merkliche Einwirkung während ihres kurzen Verweilens auf die Trichter ausübten. Mithin waren alle aus den Gefässen und Reagentien stammenden Fehlerquellen entweder ausgeschlossen, oder aber sie wurden genau bestimmt und in Rechnung gezogen.

Zum Filtriren wurden ausschliesslich die „gehärteten“ Filter von Schleicher & Schüll angewendet (7 cm Durchmesser), welche den starken kaustischen Laugen vollkommen widerstanden, auch in der Hitze, und welche sich gegenüber dem mechanischen Durchgehen von Staubmehl viel besser als gewöhnliche Filter verhielten.

Eine Hauptfrage war grade die Verhütung dieses mechanischen Durchgehens, welchem von Michaëlis die Schuld zugeschoben wird, dass Lunge und Schochor-Tscherny auch den Quarz von Ätzalkalien angreifbar fanden, während er nach Michaëlis nicht aufgelöst, sondern nur beim Auswaschen mechanisch durchgerissen wird. Freilich würde sich dieser Vorwurf auch gegen Rose, Fresenius, Rammelsberg u. s. w., also grade keine schlechten Analytiker, wenden müssen.

Nun ist es allerdings ganz richtig, dass das feinste Pulver namentlich gegen Ende des Auswaschens leicht durch das Filter geht, was aber doch kein Chemiker übersehen wird. Fresenius und Rose empfehlen zur Verhütung dieses Übelstandes einen Zusatz von Alkohol, oder von Soda, Natronlauge oder Kalilauge. Da dieser Gegenstand für unseren Zweck eine ganz besondere Wichtig-

keit besass, so wurden specielle Versuche darüber angestellt.

Verdünnung des Waschwassers mit dem doppelten Volumen 95 proc. Alkohol genügte zur Verhinderung des Durchgehens bei dem von „staubfeinem“ Pulver durch Schlämmen befreiten Bergkrystallpulver, versagte aber bei dem „staubfeinen“ Pulver, und auch bei gebeuteltem Pulver, das noch solches „staubfeines“ enthielt. Die anderen oben empfohlenen Mittel wären im vorliegenden Falle nicht gangbar gewesen. Wir kamen aber zum Ziele durch dasselbe Mittel, welches der Eine von uns schon vor längerer Zeit eingeführt hat, um die von Watson vorgeschlagene Methode zur schnellen Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesabbränden, welche sonst an dem Durchgehen von Eisenoxyd durch das Filter scheitert, brauchbar zu machen<sup>1)</sup>, nämlich: Sättigen der Lösung mit Kochsalz und Auswaschen mit concentrirter Kochsalzlösung. Bei diesem Verfahren erhält man jederzeit ein völlig klares Filtrat. Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, liessen wir bei allen zu beschreibenden Versuchen die Filtrate über Nacht stehen, fanden darin aber nie eine Trübung oder einen Bodensatz. Hiemit ist der von Michaëlis früher erhobene Einwurf<sup>2)</sup>, dass die bei Behandlung von Quarz mit alkalischen Laugen im Filtrat vorgefundene Kieselsäure nicht aufgelöst, sondern in fester Form durch das Filtrirpapier hindurchgegangen sei, definitiv und unbedingt widerlegt.

Das mechanische Durchgehen durch das Filter findet, wie bekannt, viel weniger anfangs, wo die Flüssigkeit stark alkalisch ist, statt, wohl aber später, weshalb eben bis zuletzt mit Kochsalzlösung gewaschen werden muss.

#### I. Verhalten von quarzartiger Kieselsäure zu kaustischen und kohlen-sauren Alkalien.

Als Ausgangsmaterial diente vollkommen reiner, wasserklarer, durch Auskochen mit Salzsäure von Spuren von Eisenoxyd befreiter Bergkrystall. Er wurde in einem neuen Stahlmörser, sog. Diamantmörser, mit Messingverschraubung zum Schutze gegen das Herausfliegen von feinem Staube, gepulvert und zunächst durch feine Seidengaze von etwa 2000 Maschen pro qcm gebeutelt. Um etwa beim Pulvern aufgenommenes Eisen zu entfernen, wurde nochmals mit Salzsäure ausgekocht und darauf gut ausgewaschen, womit ein Schlämmen verbunden wurde, in-

dem man nach jedem Auswaschen das Gefäss 10 bis 20 Minuten stehen liess und die trübe Flüssigkeit von dem Bodensatz abgoss. Zuletzt setzte sich dieser schon in wenig Minuten und das Wasser blieb ganz klar. Auf diesem Wege erhielten wir also zwei Korngrössen: 1. „Gröberes“ Pulver (sämmtlich durch die oben erwähnte Gaze hindurchgegangen), 2. „Staubfeines“ Pulver, d. h. dasjenige, was sich nicht gleich, sondern oft erst nach zwei Tagen aus dem Waschwasser absetzte und nur durch langwieriges Decantiren, was etwa zwei Wochen beanspruchte, ausgewaschen werden konnte, da es, so in Wasser aufgeschlämmt, sehr stark durch das Filter ging. Beim Aufschliessen dieser Pulver mit Natrium-Kaliumcarbonat erhielt man, unter Berücksichtigung des Kieselsäuregehaltes der Reagentien, in beiden Fällen, d. h. sowohl bei dem gröberen, wie bei dem staubfeinen Pulver, 99,75 Proc. Si O<sub>2</sub>, in Flusssäure ohne Rückstand löslich. Da bei der Analyse kleine mechanische Verluste wohl kaum zu vermeiden sind, so wird man unsere Präparate als chemisch-reine Kieselsäure der Quarz-Modification ansehen dürfen.

Für die Versuche wurden die Pulver direct in den Platinschalen abgewogen, die mit einer Marke für 50 cc versehen waren. Die Reagentien wurden bis zu dieser Linie eingefüllt und während der Arbeit durch Nachgiessen von dest. Wasser dasselbe Niveau eingehalten. Dann wurde heiss durch das erwähnte gehärtete Filtrirpapier filtrirt, das selbst 30 procentiger Ätzlauge standhielt, und mit Kochsalzlösung bez. Alkohol, anfangs unter Zusatz von ein wenig des ursprünglichen Reagens, so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Röthung mit Phenolphthalein zeigte.

In den Filtraten wurde die Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure u. s. w. bestimmt und jedesmal durch Behandlung mit Flusssäure auf ihre Reinheit geprüft. Bei den ersten Versuchen wurde ausserdem auch der ungelöste Theil des Pulvers durch Verbrennen des Filters bestimmt. Dass in allen Fällen, überhaupt bei allen unseren Versuchen, der (sehr geringe) Kieselsäuregehalt der Reagentien bestimmt und in Abzug gebracht wurde, braucht wohl nur hier hervorgehoben zu werden. Die angewendeten Substanzmengen und übrigen Versuchszahlen sollen der Kürze wegen nicht einzeln angeführt werden, nur die procentischen Resultate; aber wir wollen doch erwähnen, dass bei gröberem Pulver 0,6 bis 0,8 g, bei staubfeinem 0,5 g Substanz angewendet und immer mit je 50 cc des Lösungsmittels behandelt wurde.

<sup>1)</sup> Lunge, Ztsch. f. angew. Ch. 1892, 447.

<sup>2)</sup> Chemzg. 1895, 1422 und 2002.

A. Bei einstündiger Digestion von „größerem“ Pulver auf dem Wasserbade mit 15proc. Kalihydratlösung erhielten wir:

Versuch No.	Si O <sub>2</sub> in Lösung	Gewichtsabnahme der Substanz
1	0,70	1,22 Proc.
2	0,58	1,35
3	0,59	1,52
4	0,60	1,10

Der ziemlich grosse Unterschied zwischen der in der Lösung gefundenen Menge Si O<sub>2</sub> und der Gewichtsabnahme der angewendeten Substanz lässt sich keinesfalls, oder doch nur zum geringsten Theile, auf noch vorhandene Verunreinigungen der Substanz zurückführen, sondern nur auf unvermeidliche mechanische Verluste bei der Operation. Da die Bestimmung der Si O<sub>2</sub> in den Lösungen in jeder Beziehung zuverlässiger und maassgebender ist, so unterliessen wir fortan die Bestimmung der Gewichtsabnahme der Substanz.

B. Behandlung von „größerem“ Quarzpulver mit 15proc. Kalilauge durch zweistündiges Kochen. Diese Behandlung wurde mit denselben Proben zweimal hintereinander vorgenommen, um zu ermitteln, ob die Lauge anfangs mehr als später löse.

Vers. No.	Aufgelöst beim ersten Kochen	beim zweiten Kochen
5	1,96	1,81 Proc.
6	2,00	2,00

Folgende Versuche wurden nur einmal angestellt, jedesmal mit zweistündigem Kochen:

C. No. 7. 10 proc. Kalilauge löste	1,06 Proc.
D. No. 8. 15 proc. Kaliumcarbonatlösung	} unsich.
E. No. 9. 15 proc. Natriumcarbonatlösung	

Die folgenden Versuche betrafen das Verhalten des „staubfeinen“ Pulvers.

F. Zweistündige Digestion auf dem Wasserbade mit 15proc. Kalilauge.

Eine und dieselbe Substanzmenge wurde dieser Behandlung dreimal hintereinander unterworfen; dabei ging in Lösung:

	Erste Behandlung	Zweite	Dritte
Vers. 10.	6,70	4,10	2,74 Proc.

Wie zu erwarten, löste sich das erste Mal am meisten, das dritte Mal am wenigsten, denn auch das durch Schlämmen gewonnene staubfeine Pulver muss ja Unterschiede in der Korngrösse und dementsprechend Unterschiede in der Angreifbarkeit zeigen, während das beim Schlämmen zurückgebliebene gröbere Pulver homogener sein wird und deshalb die Vers. 5 und 6 nachgewiesene gleichförmige Löslichkeit bei wiederholter Behandlung ergab. Auch bei Vers. 10 zeigte noch die dritte Behandlung eine stärkere Angreifbarkeit als das

größere Pulver, während das feinste Mehl jedenfalls schon bei den beiden ersten Behandlungen aufgelöst worden war. Der Gang der Versuche zeigt deutlich, dass der Angriff im Verhältniss zur Oberfläche, also zur Feinheit des Pulvers steht. Dass hier von mechanischem Durchgehen gar keine Rede war, braucht nicht nochmals betont zu werden.

G. Zweistündige Digestion von staubfeinem Bergkrystallpulver auf dem Wasserbade mit verschiedenen Reagentien.

	aufgelöst Proc. Si O <sub>2</sub>
Vers. 11. 5 proc. Natronlauge	6,48
Vers. 12. 5 proc. Natriumcarbonatlösung	3,84
Vers. 13. desgl. (neue Substanz)	3,78

H. Zweistündiges Kochen von staubfeinem Bergkrystallpulver mit folgenden Reagentien:

	aufgelöst Proc. Si O <sub>2</sub>
Vers. 14. 10 proc. Kalilauge	21,36
- 15. ebenso -	22,48
- 16. 5 proc. -	16,84
- 17. 10 - Natronlauge	19,80
- 18. 5 - -	16,20
- 19. 15 - Natriumcarbonatlösung	10,92
- 20. 10 - -	8,52
- 21. 5 - -	5,90
- 22. 5 - - (and. Subst.)	6,52
- 23. 1 - -	2,10
- 24. 15 - Kaliumcarbonatlösung	9,10
- 25. 10 - -	6,96
- 26. 5 - -	6,36

Beim Auswaschen des „staubfeinen“ Bergkrystallpulvers war etwas von einer milchartigen Flüssigkeit erhalten worden, die sich auch nach wochenlangem Stehen in diesem Zustande erhielt. Hiervon wurden 50 cc durch Eindampfen mit Säure u. s. w. und nachherige Behandlung des Rückstandes mit Flusssäure untersucht und darin 0,0055 g Si O<sub>2</sub> gefunden. Wenn man in dieser „Bergkrystallmilch“ so viel festes Kalihydrat auflöste, dass der Gehalt der Lösung 15 Proc. KOH betrug, und zwei Stunden lang kochte, so wurde alles aufgelöst und eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten (Vers. 27).

Dies, sowie die grosse Menge von staubfeinem Bergkrystall, welche durch zweistündiges Kochen mit 10proc. und sogar 5proc. Kalilauge oder Natronlauge in Lösung ging (Vers. 14 bis 18), führte auf den Gedanken, ob man nicht auch das staubfeine Pulver durch längere Behandlung vollständig auflösen könne. Da jedoch bei längerer Zeitdauer, namentlich beim Stehen über Nacht, eine Abschwächung der Lauge durch Aufnahme von Luft-Kohlensäure unvermeidlich war, so wurde es vorgezogen, die Lauge öfters zu erneuern, wobei freilich kleine Verluste nicht zu vermeiden waren.

Vers. 28. 0,65 g staubfeiner Bergkrystall wurde 8 Stunden mit 15proc. Kalilauge gekocht, wobei 46,40 Proc. desselben in Lösung ging. Der Rückstand wurde 6 Stunden mit neuer Lauge gekocht und gab an diese 18,92 Proc. des ursprünglichen Gewichtes ab. Ein drittes 6stündiges Kochen führte 16,30 Proc. in Lösung; nach zwei weiteren Behandlungen der Art, also durch im Ganzen 32stündiges Kochen mit 15proc. Kalilauge wurde sämtlicher Bergkrystall in Lösung gebracht.

Vers. 29. Bei 15proc. Natronlauge ging nach 6 Stunden 35,35 Proc. in Lösung; durch 5 Behandlungen von je 6 Stunden, im Ganzen 30 Stunden, gelang es, alles aufzulösen.

Aus den mitgetheilten Versuchen mit Bergkrystall können wir folgende Schlüsse ziehen. Zwischen dem Verhalten eines durch feine Gaze gebeutelten, aber durch Schlämmen von den feinsten Antheilen befreiten Pulvers (Vers. 1 bis 9) und demjenigen der feinsten Antheile selbst, welche, wie oben nachgewiesen, mit den gröberen chemisch identisch sind (Vers. 10 bis 29), gegenüber Lösungen von kaustischen und kohlensauren Alkalien waltet ein höchst auffälliger Unterschied ob. Das „größere“ Pulver wird durch Kochen mit concentrirten Lösungen von Alkalicarbonaten gar nicht angegriffen (Vers. 8 und 9), während von dem „staubfeinen“ Pulver schon bei Digestion auf dem Wasserbade mehrere Procent in Lösung gehen (Vers. 12 und 13), beim Kochen bis 11 Proc. (Vers. 19 bis 26); selbst eine nur 1proc. Natriumcarbonatlösung wirkt noch sehr merklich ein (Vers. 23). Die Ätzalkalien wirken natürlich viel stärker. Von dem gröberen Pulver wird schon bei Digestion auf dem Wasserbade (Vers. 1 bis 4) über  $\frac{1}{2}$  Proc. aufgelöst, beim Kochen etwa 1 Proc. pro Stunde (Vers. 5 und 6). Das staubfeine Pulver aber gibt bei 6stündiger Digestion auf dem Wasserbade über 13 Proc. (Vers. 10), beim 6stündigen Kochen über 35 Proc., nach 30 bis 32 Stunden 100 Proc. an die Lauge ab (Vers. 28, 29); das allerfeinste, als Milch bleibend suspendirte Pulver löste sich schon in zwei Stunden vollständig auf (Vers. 27). Quarzartige Kieselsäure im Zustande sehr feiner Vertheilung ist also eine in heißen Ätzalkalien ziemlich leicht lösliche Substanz und widersteht selbst Lösungen von Alkalicarbonaten durchaus nicht, während relativ gröberes, aber immerhin doch schon durch feinste Gaze gebeuteltes Pulver den Alkalicarbonaten vollkommen Widerstand leistet und auch in Ätzalkalien nur spärlich löslich ist. Diese beiden, ausschliesslich durch die Korngrösse unterschiedenen Modi-

ficationen einer chemisch und krystallographisch identischen Substanz verhalten sich also wie ganz verschiedene Körper. Bei den früheren Untersuchungen scheint man auf diese, für die Analyse und für die Rolle der Kieselsäure in Cementen sehr wichtige Thatsache nicht oder doch nicht genügend geachtet zu haben. Dass chemische Reactionen flüssiger auf feste Körper um so leichter eintreten, je feiner vertheilt die letzteren sind, d. h. eine je grössere Oberfläche in Wirkung tritt, ist ja allbekannt und selbstverständlich; aber dass so ungeheure Unterschiede in der Reactionsfähigkeit einer so resistenten Substanz wie Quarz durch anscheinend geringe Unterschiede in der Korngrösse hervorgebracht werden, ist doch wohl zuerst durch die vorliegende Untersuchung ans Licht gekommen.

Der Eine von uns (d. Z. 1895, 593 und 689) hat schon früher gegenüber Michaëlis geltend gemacht, dass eine Trennungsmethode für die verschiedenen Arten von Kieselsäure illusorisch ist, welche auf das ganz ungleiche Verhalten von Lösungsmitteln oder anderen Reagentien gegenüber verschiedenen Feinheitszuständen einer und derselben Art von Substanz keine Rücksicht nimmt, und hat als Beleg für die dabei auftretenden ganz wesentlichen Unterschiede das Verhalten von Zinkfeile einerseits und von Zinkstaub andererseits gegenüber Wasser angeführt.

Es ist natürlich wichtig zu erfahren, in welchem Verhältnisse die verschiedenen Korngrößen in der Praxis auftreten. Bei den von uns im Stahlmörser vorgenommenen Zerkleinerungen zeigte sich bei allen angewendeten Materialien: Bergkrystall, Quarz, Opal, Feldspath u. s. w. ziemlich regelmässig das Verhältniss zwischen „staubfeinem“ und gröberem, aber doch noch durch das feinste Beuteltuch gehenden Pulver = 1 : 2. Unter allen Umständen muss (wie grade auch von Michaëlis hervorgehoben) staubfeines Pulver auch in gemahlenem Cement, Trass, Mergeln, Thonen u. s. w. in ganz erheblichen Mengen vorkommen, und muss deshalb eine Trennungsmethode, welche die bedeutende Löslichkeit von staubfeinem Quarzpulver in Alkalien ignorirt, ohne Werth sein.

Wenn nun auch, wie bei unseren Versuchen, ein mechanisches Durchgehen von staubfeinem Quarz durch die Filter vollkommen ausgeschlossen ist, so verbleibt doch die Thatsache, dass schon 1 proc. Natriumcarbonatlösung auf jenes Material ganz merklich lösend einwirkt (Vers. 23), und ist der Schluss unvermeidlich, dass wir gar keine Methode zur genauen Trennung von quarzartiger und „anderer amorpher“

Kieselsäure besitzen und kaum je besitzen werden, da eben eigentlich alle Kieselsäure als „verbindungsfähig“ hinzustellen ist, indem diese Eigenschaft ganz genau ebenso von dem Zustande der mechanischen Zerkleinerung wie von den physikalisch-chemischen Unterschieden in der Krystallisation u. dgl. abhängt.

Von ähnlicher Bedeutung wie die Korngrösse ist auch die Temperatur bei Anwendung der Lösungsmittel. Beim Kochen löst sich durchgängig in derselben Zeit etwa dreimal soviel Substanz als bei Digestion auf dem Wasserbade. Das feinste Quarzpulver lässt sich beim Kochen ganz vollständig in Ätzkalken auflösen (Vers. 28, 29).

Auffällig könnte es erscheinen, dass die Lösungen von Natriumhydrat und Carbonat etwas mehr Quarz auflösen als gleichstarke Lösungen der Kaliumverbindungen. Dies muss jedenfalls davon herrühren, dass bei gleicher Procentigkeit erheblich mehr Moleküle der Natriumverbindungen vorhanden sind.

Um die gegenüber den früheren Angaben so auffällig erscheinende Löslichkeit von fein vertheiltem Quarz in Alkalicarbonaten mit Sicherheit zu erweisen, wurden noch einige Versuche mit einem anderen, vom Gotthard stammenden Bergkrystall angestellt. Beim Pulvern, Beuteln und Schlämmen desselben ergab sich wieder etwa 1 Th. staubfeines und 2 Th. gröberes Pulver. Vom ersteren löste sich

(Vers. 30) bei Digestion mit 5 proc. Ätznatronlauge 6,04 Proc.,

(Vers. 31) bei Digestion mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung 3,84 Proc.,

d. h. fast identische Ergebnisse wie bei den entsprechenden Versuchen No. 11 und 12.

Weitere Versuche werden bei den Versuchen zur Trennung von Quarz und „verbindungsfähiger“ Kieselsäure in gemischtkörnigen Substanzen angeführt werden. Aber schon das bisher Gegebene genügt als endgiltiger Beweis für die ganz erhebliche Löslichkeit von Quarz in alkalischen Laugen, und die Unbrauchbarkeit solcher analytischer Methoden, welche das Gegentheil zur Voraussetzung haben, namentlich auch für die totale Unrichtigkeit der unbegreiflichen Behauptung von Michaëlis (Chemzg. 1895, 1422): „Eine 10 proc. Lauge (10 Proc.  $\text{Na}_2\text{O}$ ) greift bei stundenlangem Sieden Quarz absolut nicht an.“

[Schluss folgt.]

## Über kalte Verseifung. IV.

Von

Dr. Rob. Henriques.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für Handel und Industrie.)

[Schluss von S. 369.]

Der zweite hauptsächlichste Differenzpunkt unserer Anschauungen bezieht sich auf den Verlauf der Verseifung in der Wollfettklasse. Meine ausführlich dargelegten Erfahrungen hatten mich hier zu Ergebnissen geführt, die ich in folgenden Worten glaubte zusammenfassen zu können: „Die Wollfette erleiden durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, sei es in der Kälte oder in der Wärme, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausser der Esterspaltung noch weitere, tiefergreifende Veränderungen, und zwar um so grössere, je energischer die Behandlung erfolgt“. Diese secundären Reactionen glaubte ich dadurch zu Stande gekommen, dass „die ungesättigten Alkohole durch Alkali allmählich, wahrscheinlich im Sinne einer Spaltung, angegriffen werden“. Ich schloss das daraus, dass das „Unverseifbare“, das nach vollendeter Verseifung wiederholt isolirt wurde, stets eine neue Verseifungszahl ergab, wenn es mit frischen Mengen Alkali in Reaction trat. Meine Darlegungen haben Herbig, nach dessen Ansicht die Ester der Wollfette nur durch Behandeln mit starkem Alkali im Rohr vollständig gespalten werden, nicht überzeugt, und er fragt<sup>7)</sup>: „wie finden die Zersetzungen statt, an welchen Körpern ist die zersetzende Wirkung des alkoholischen Kalis als möglich denkbar? In keiner der citirten Arbeiten ist auch nur annähernd genügendes experimentelles Material vorzufinden, welches zu einer Entscheidung über wirklich eintretende Spaltungen u. s. w. heranzuziehen wäre.“ Diesen Vorwürfen ist eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen, kann man doch gegenüber meinen vorher erwähnten Versuchen noch immer den allerdings sehr gezwungenen Einwand erheben, dass dem „Unverseifbaren“ auch nach wiederholter Verseifung stets noch solche Ester beigemengt wären, die bei neuer, wenn auch nicht energischerer Verseifung doch partiell weiter gespalten würden. Endgültig und einwandfrei konnte der Beweis für meine Ansichten hiernach nur geführt werden, wenn die Einwirkung von Alkali auf die einzelnen, rein hergestellten ungesättigten Alkohole des Wollfetts untersucht würde. Unglücklicherweise ist von diesen Körpern aber bisher nur das Cholesterin isolirt worden, auf das,

<sup>7)</sup> Dingl. 302, 21.