

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 14.

Über das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien.

Von

G. Lunge und C. Millberg.

[Schluss von S. 398.]

II. Kieselsäurehydrate.

Für unsere Betrachtungen ist es gleichgültig, ob wir es mit wirklichen Hydraten oder, nach van Bemmelen (Ztschr. f. organ. Ch. 13, 233) mit „Hydrogelen“ zu thun haben, welche ja auch atomistischen Verhältnissen folgen.

(32.) Unser Material war durch Einwirkung von Siliciumfluorid auf Wasser hergestellt; die völlig ausgewaschene Gallerie wurde unter Wasser aufbewahrt. Eine Woche lang an der Luft getrocknet, gab sie ein Material mit 16,65 Proc. H₂O. Die Formel 3 Si O₂, 2 H₂O verlangt 16,62 Proc. H₂O. Doveri (Ann. Chim. Phys. [3] 21, 40) fand für ähnlich behandelte Substanz die alte Formel Si O₃, HO, was genau der obigen neueren Formel entspricht; dasselbe fand Frémy (Pogg. Ann. [3] 38, 336) bei im Vacuum getrockneter Kieselsäure, während Rammelsberg (Berl. Ber. 5, 1006) behauptet, dass lufttrockene Kieselsäure gar keinen bestimmten Wassergehalt habe. Unsere lufttrockene Kieselsäure löste sich schon in 1 proc. Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbade oder nach wenigen Minuten Kochen vollständig auf.

Genau denselben Wassergehalt (16,62 Proc.) und dasselbe Verhalten gegen Soda-lösung zeigte eine 8 Tage lang über conc. Schwefelsäure getrocknete Kieselsäure-gallerie.

(33.) Bei 100° getrocknet, fand sich ein Wassergehalt von 13,60 Proc. Die Formel 2 Si O₂, H₂O würde 13,05 Proc. verlangen. Diese Substanz löste sich in 1 proc. Sodalösung beim Kochen in wenig Minuten, auf dem Wasserbad in 10 Minuten. (34) Etwas langsamer, aber doch noch vollständig auf dem Wasserbade löslich war die bei 200° getrocknete Substanz, deren Wassergehalt 5,66 Proc. betrug, was genau mit 5 Si O₂, H₂O stimmt; ebenso noch bei 300° getrocknete Substanz, mit dem Wasser-

gehalte 3,40 Proc.; 9 Si O₂, H₂O verlangt 3,2 Proc. H₂O (35).

(36.) Eine weitere Probe wurde in einer Platinschale über einer 17 cm hohen Bunse-flamme nur so weit erhitzt, dass der Boden der Schale schwach glühend wurde. Hierdurch wurde (im Gegensatz zu sonstigen Behauptungen) alles Wasser entfernt, denn beim späteren heftigen Glühen trat kein neuer Gewichtsverlust ein. Dieses wasser-freie, aber nur schwach geglühte Si O₃ löste sich bei halbstündiger Digestion auf dem Wasserbade nicht mehr vollständig in 1 proc. oder 5 proc. Sodalösung, wohl aber bei zweistündigem Kochen.

(37.) Nach heftigem Glühen über der Gebläseflamme löste sich die Kieselsäure selbst bei dreimaligem Kochen mit 1 proc. Sodalösung nur theilweise, ebenso auch nach dreistündiger Digestion auf dem Wasserbade mit 5 proc. Sodalösung, vollständig aber nach dreimal wiederholtem Kochen mit 5 proc. Sodalösung.

Wir sehen also, dass wirklich reine, aus Fluorsilicium ausgeschiedene Kieselsäure selbst nach dem Glühen von 5 proc. Sodalösung aufgelöst wird und demnach noch eminent „verbindungsfähig“ ist. Fresenius, Rose u. A. fanden dasselbe, auch bei der aus Alkalasilikaten mit Säure ausgefallenen Kieselsäure, wenn sie rein von Basen war; dagegen widersteht unreine Kieselsäure dieser Art häufig den Lösungsmitteln. Dies erinnert ganz und gar an das Verhalten der opalartigen Kielesäure, gilt also allgemein von amorpher oder „verbindungsähnlicher“ Kieselsäure.

Diese Versuche zeigen auch, wie total unrichtig die Behauptung von Michaëlis (Chem. Zg. 1895, 1422, 2002 und 2296) ist, dass die amorphe, verbindungsähnliche Kieselsäure sich beim Kochen mit Sodalösungen nicht irgend vollständig in Lösung bringen lasse. Wie wir sehen, ist dies noch nach heftigem Glühen auf dem Gebläse leicht möglich.

Dieser Irrthum von Michaëlis reiht sich dem anderen an, dass er (unbegreiflicher Weise, nach den vielen vorangegangenen, darin übereinstimmenden Arbeiten) die Löslichkeit von Quarz in Ätzalkalien nicht anerkennen will, und alles, was sich

nach der Behandlung mit Sodalösung noch in Ätznatron löst, ganz einfach als „verbindungsähnige“ Kieselsäure, im Gegensatz zu Quarz, anspricht. Ebenso irrig, wie wir unter No. V sehen werden, ist sein Versuch einer Beweisführung aus dem Verhalten von Trass, der eben gar keine freie Kieselsäure ausser Quarz selbst enthält.

III. Opal.

Unser Material war milchweisser Opal aus dem hiesigen mineralogischen Museum, durch die Güte von Herrn Prof. Grubemann erhalten. Seine Zusammensetzung zeigte sich wie folgt:

| | |
|---|-------------|
| H ₂ O | 5,66 Proc. |
| SiO ₂ | 93,69 |
| Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ | 0,53 |
| | 99,88 Proc. |

Die Formel H₂O, 5 SiO₂ verlangt 5,66 Proc. H₂O und 94,34 Proc. SiO₂; dies entspricht einer bei 200° getrockneten Kieselgallerte (No. 34).

Das Material wurde wie früher gepulvert, gebeutelt, geschlämmt und mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von etwa aus dem Mörser entnommenem Eisen behandelt. Nach dem Trocknen zeigte es sich etwas wasserärmer, nämlich:

| | |
|---|-------------|
| H ₂ O | 4,74 Proc. |
| SiO ₂ | 94,60 |
| Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ | 0,54 |
| | 99,88 Proc. |

Aus 100 g wurden etwa 30 g „staubfeines“ und 60 g gröberes, gebeuteltes Pulver erhalten.

A. Versuche mit gröberem Pulver.
Die Versuche wurden ganz wie bei Bergkrystall ausgeführt; Zusatz von Alkohol genügte vollständig, um beim Auswaschen ein mechanisches Durchgehen zu verhindern. Die Menge der aufgelösten Kieselsäure wurde durch Einäschern des Filters mit dem Rückstande bestimmt. Es wurden aufgelöst
(38.) bei 2 stünd. Digestion auf Wasserbad mit Proc.
10 proc. Natronlauge 93,40

| | |
|--|--------|
| (39.) desgl. mit 5 proc. Natronlauge | 92,38 |
| (40.) desgl. mit 10 proc. Kalilauge | 93,70 |
| (41.) desgl. mit 5 proc. Kalilauge | 92,20 |
| (42.) desgl. mit 10 proc. Natriumcarbonatlösung | 63,22 |
| (43.) desgl. mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung | 43,32 |
| (44.) desgl. mit 10 proc. Kaliumcarbonatlösung | 41,90 |
| (45.) desgl. mit 5 proc. Kaliumcarbonatlösung | 35,20 |
| (46.) bei 2 stünd. Kochen mit 10 proc. Natronlauge | 100,00 |
| (47.) desgl. mit 5 proc. Natronlauge | 99,32 |
| (48.) desgl. mit 10 proc. Kalilauge | 100,00 |
| (49.) desgl. mit 5 proc. Kalilauge | 98,00 |
| (50.) desgl. mit 10 proc. Natriumcarbonat | 80,88 |
| (51.) desgl. mit 5 proc. Natriumcarbonat | 60,00 |
| (52.) desgl. mit 10 proc. Kaliumcarbonat | 71,44 |
| (53.) desgl. mit 5 proc. Kaliumcarbonat | 44,52 |

B. Versuche mit staubfeinem Opalpulver. (54 bis 58.) Kochen mit 10 proc. Kali- oder Natronlauge löste Alles, aber bei Wasserbadtemperatur blieb ein wenig ungelöst.

(59., 60.) Zweistündigtes Kochen mit 10 proc. Natriumcarbonatlösung löste 90 Proc., mit 5 proc. Lösung 82 Proc. des staubfeinen Pulvers, gegenüber etwa 81 bez. 60 Proc. des gröberen Pulvers.

Sehr bemerkenswerth ist Folgendes. In allen Fällen, wo eine vollkommene Lösung nicht erreicht werden konnte, bestand das Unlösliche aus leichten umherschwimmenden Flocken, ganz wie etwa Aluminium- oder Eisenhydroxyd aussehend, ganz verschieden von dem ursprünglichen Opalpulver. Dies stimmt durchaus mit den Beobachtungen Früherer, namentlich den am Eingange angeführten von Rammelsberg und muss auf die Bildung von sauren Silicaten zurückgeführt werden. Bei der Behandlung mit Flusssäure liessen diese Rückstände immer ein wenig nicht flüchtige Substanz zurück. Dass es Rammelsberg (Pogg. Ann. 112, 182) nie gelang, den Opal in Ätzalkali-laugen vollständig aufzulösen, während dies in unserem Falle jedesmal sogar schon mit 10 proc. Ätzlaugen gelang, muss daher röhren, dass die von ihm untersuchten Opalsorten viel unreiner als unser Material waren. Jedenfalls werden in der Natur solche unreine Opale viel häufiger als die reinen sein, und muss man demnach auf eine Trennung von Quarz und Opal durch alkalische Behandlung Verzicht leisten.

Auch hier wirkten wieder die Natronverbindungen bei gleicher Procentigkeit erheblich stärker als die Kaliverbindungen.

IV. Gemische von quarziger und amorpher Kieselsäure.

Das Verhalten solcher Gemische zu Lösungsmitteln wurde studirt, um zu erfahren, ob man eine, wenn auch nicht absolut genaue, aber doch praktisch genügende Trennungsmethode herausfinden könne. Der Vollständigkeit wegen wurde auch Opal hineinbezogen, obwohl nach III. es hoffnungslos erscheinen musste, ihn in gewöhnlichen Fällen, wo er mit Basen verunreinigt ist, vom Quarz zu trennen.

A. Bergkrystall und Opal. Staubfeine Gemische wurden erst garnicht probirt, da wir vorher wussten, dass Ätzlaugen daraus viel Quarz und kohlensaure Alkalien nicht allen Opal lösen würden. Die folgenden Versuche beziehen sich also nur auf das gröbere gebeutelte Pulver.

Behandlung mit Kalilauge.

Gemisch von 0,25 g Opal + 0,25 g Bergkrystall.

(61.) Bei 2 stünd. Wasserbadigestion mit 10 proc. Kalilauge blieb ein Rückstand von 0,2668 g. Ziehen wir hiervon 0,250 für Quarz ab, so bleiben 0,0168 g = 6,72 Proc., während bei Opal allein unter gleichen Umständen (Vers. 40) 6,30 Proc. blieb.

(62.) Ein gleiches Gemisch, mit 10 proc. Kalilauge 2 Stunden gekocht, hinterliess 0,2501 g. Dies sieht wie eine wirkliche quantitative Trennung aus, ist es aber nicht, da sich ganz deutlich die oben erwähnten leichten, schmutzig grauen Opalrückstands-flocken neben dem rein weissen Bergkrystall-pulver zeigten. Es ist also zufällig ebenso viel vom Quarz in Lösung gegangen, wie vom Opal ungelöst geblieben ist. Natürlich gilt Ähnliches auch von Vers. 61, 63—65.

(63.) Ein Gemisch von 0,375 g Bergkrystall mit 0,125 g Opal, wie bei Vers. 62 behandelt, hinterliess 0,3720; hier war also etwas mehr aufgelöst, als dem Gewichte des Opals entsprach.

(64.) 0,125 g Bergkrystall + 0,375 g Opal, ebenso behandelt; Rückstand 0,1237, also auch etwas zu wenig für Quarz.

(65.) 0,75 g Bergkrystall, 0,25 g Opal, ebenso behandelt; Rückstand 0,7413, also wieder zu wenig Quarz gefunden.

Auf diesem Wege ist also nur eine ungefähre, aber keinesfalls eine irgend genaue Trennung von Quarz und Opal möglich, selbst bei gröberem Pulver, falls solches frei von staubfeinem angewendet wird, bei dem ja diese Methode völlig versagt.

Behandlung mit 10 proc. Natrium-carbonatlösung, zweistündigem Kochen.

(66.) Aus einem Gemisch von 0,25 g Quarz und 0,25 g Opal wurde ein Rückstand von 0,2993 g erhalten.

Da wir wissen, dass gröberes Quarzpulver bei dieser Behandlung garnicht angegriffen wird (Vers. 8 und 9), so kommt noch 0,0493 g = 19,92 Proc. auf ungelösten Opal; bei Opal allein hinterblieben nach Vers. 50 19,12 Proc., was hierzu sehr gut stimmt, aber eben nachweist, dass auf diesem Wege eine Trennung beider Kieselsäuren auch im gröberen Zustande nicht zu erreichen ist.

B. Quarzartige und gefällte, bei 110° getrocknete Kieselsäure. Ein solches Gemisch wird ja bei Silicatanalysen nach Zersetzung mit Salzsäure regelmässig erhalten. Nach Fresenius soll man es in beide Arten von Kieselsäure trennen können, wenn man mit 5 proc. Sodalösung kocht, bis das Filtrat mit Salmiak keine Fällung mehr gibt; Michaëlis verwirft dies

und setzt an Stelle davon Behandlung mit heißer Kalilauge, weil die „verbindungs-fähige“ SiO_4 durch Na_2CO_3 nicht vollständig gelöst werde, was allerdings durch unsere Versuche 33 bis 35 schon widerlegt ist.

Die bei den folgenden Versuchen benutzte „gefällte“ Kieselsäure war aus unserer Kieselsäuregallerte durch Trocknen bei 110° dargestellt und war absolut rein, enthielt aber 11,8 Proc. Wasser.

(67.) 0,500 g gröberes Bergkrystallpulver und 0,250 g gefällte Kieselsäure, 15 Minuten auf dem Wasserbad mit 5 proc. Soda-lösung digerirt, heiss filtrirt, mit Soda-lösung, dann mit Wasser ausgewaschen, hinterliess einen Rückstand von 0,4996 g, also so gut wie allen angewendeten Quarz, bis auf $\frac{1}{2}$ mg. Aus dem Filtrate erhielt man nach Abdampfen mit Salzsäure 0,2225 g, corrigirt durch Abrechnung von 0,0003 g Flusssäurerückstand und 0,0012 schon in der Sodalösung enthaltener SiO_4 = 0,2210 g.

Die gefällte Kieselsäure hätte 0,2205 g entsprochen, und der kleine Überschuss von 0,0005 g entspricht entweder einem Analysen-fehler oder kommt auf Rechnung einer mi-nimalen Menge von aufgelöstem Quarz, von dem ja wirklich 0,0004 g fehlten.

(68.) Bei einem zweiten ganz gleichen Versuche blieb ein Rückstand von 0,4997 g, also so gut wie identisch mit dem vorigen; das Filtrat ging hier verloren.

Bei gröberem Quarzpulver ist also diese Trennungsmethode für alle praktischen Zwecke als genügend genau zu bezeichnen.

(69.) 0,500 g staubfeines Bergkrystall-pulver und 0,250 g gefällter Kieselsäure, 15 Minuten auf dem Wasserbad mit 5 proc. Sodalösung digerirt; das Durchgehen von fester Substanz beim Auswaschen konnte durch Zusatz von Alkohol vollständig ver-hindert werden. Das Filtrat zeigte 0,2244 g oder corrigirt 0,2238 g SiO_4 , während die SiO_4 der gefällten Kieselsäure 0,2205 aus-machte; der Überschuss von 0,0033 g muss auf gelösten Quarz kommen und macht 0,66 Proc. desselben oder 0,46 Proc. der Ge-sammtkieselsäure aus.

(70.) Genau wie No. 69 ausgeführt; im Filtrat ein Überschuss von 0,0024 g = 0,48 Proc. für gelösten Quarz oder 0,33 Proc. der Gesammtkieselsäure.

Wäre also staubfeines Quarzpulver allein vorhanden, so würde diese Methode einen Fehler von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. der Gesammtkiesel-säure involviren. Aber dieser Fall kommt ebensowenig wie der vorige (nur gröberes Pulver) in der Praxis vor. Nach unseren vielen Versuchen dürfen wir annehmen, dass

beim Pulverisiren und Beuteln von Cement, Mergel, Trass u. s. w. etwa $\frac{1}{3}$ des Pulvers aus „staubfeinem“ und $\frac{2}{3}$ aus „gröberem“ besteht. Es wurden daher im Folgenden Versuche mit nur gebeuteltem, nicht geschlammtem Pulver angestellt, das noch beide Korngrössen enthielt, und das wir als „gemischtkörniges“ bezeichnen.

C. Gemischtkörniges Bergkristallpulver.

(71.) 0,500 g reiner Quarz aus 10 proc. Kalilauge auf dem Wasserbad 2 Stunden digerirt, mit 5 proc. Kalilauge und Alkohol ausgewaschen; die SiO_2 im Filtrat (unter Correction für den Gehalt der Kalilauge) betrug 0,0154 g = 3,08 Proc. der Substanz.

(72.) Wie vorher, doch 2 Stunden gekocht; aufgelöst 4,94 Proc.

(73.) Mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung 2 Stunden im Wasserbad digerirt; aufgelöst 1,56 Proc.

(74.) Wie 73, aber gekocht; aufgelöst 2,60 Proc.

Bei Anwendung von Quarz allein wird also nicht nur, wie zu erwarten, sehr viel von Kalilauge, sondern auch immer noch zu viel von Sodalösung aufgenommen. Nun mussten aber noch Gemenge von gemischtkörnigem (nur gebeuteltem) Quarz mit gefällter Kieselsäure untersucht werden.

(75.) 0,5 g gemischtkörniger Bergkristall + 0,25 g gefällte Kieselsäure, letztere = 0,2205 g SiO_2 , mit 5 proc. Sodalösung 15 Minuten im Wasserbade behandelt. Das Filtrat enthielt (corrigirt) 0,2210 g SiO_2 , also nur einen Überschuss von 0,0005 g für aufgelösten Quarz = 0,07 Proc. der vorhandenen Kieselsäure.

(76.) Ebenso. Überschuss in der Lösung = 0,0012 g für aufgelösten Quarz = 0,17 Proc.

(77.) Ebenso. Überschuss = 0,0013 g = 0,18 Proc.

(78.) Ebenso. Überschuss = 0,0009 g = 0,12 Proc.

Das Auswaschen geschah immer anfangs mit heißer, aber verdünnter Sodalösung, später mit Zusatz von Alkohol, was jedes Durchgehen von fester Substanz verhinderte.

Bei „gemischtkörnigem“ Pulver stellt sich also so gut wie genau diejenige Löslichkeit von Quarz in der Sodalösung heraus, die man nach Versuchen 69 und 70 annehmen muss, wenn in dem Pulver ein Drittel von „staubfeinem“ Pulver auf zwei Drittel des durch jenes Reagens nicht angreifbaren gröberen Pulvers kommt. Der noch vorhandene Fehler beträgt jetzt nur 0,07 bis 0,18 Proc. der Gesamtkieselsäure.

Wir kommen hiernach zu folgendem, für die Analyse von Silicaten sehr wichtigem Schluss: Bei der Aufschliessung von feinst gebeutelten Materialien durch Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 110° kann man die quarzartige von der aus Silicaten abgeschiedenen Kieselsäure durch viertel-

stündige Behandlung mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung trennen, mit einem 0,2 Proc. der Gesamtkieselsäure nicht überschreitenden Fehler, welcher die abgeschiedene („verbindungsfähige“) Kieselsäure entsprechend zu hoch, den Quarz zu niedrig erscheinen lässt. Die durch Salzsäure nicht aufgeschlossenen Silicate bleiben natürlich beim Quarz zurück. Für praktische Zwecke dürfte die angegebene Methode allen Ansprüchen genügen, während die Behandlung mit Ätzlaugen einen viel grösseren Fehler verursacht und unbedingt verworfen werden muss.

V. Puzzolane und Trass.

Michaëlis (Chemzg. 1895, 2296) gibt an, dass er beim Kochen eines mit Ätzkalk sehr gut erhärtenden Trasses (von Andernach) mit 5 proc. Sodalösung nur 2 Proc. SiO_2 , dagegen mit 10 proc. Natronlauge 16,5 Proc. SiO_2 in Lösung bringen konnte. Dies sieht er als Beweis dafür an, dass die „verbindungsfähige“ Kieselsäure sich nur durch ätzende Natronlauge auflösen lasse, Natriumcarbonat aber für diesen Zweck vollkommen werthlos sei, und dieses Verdammungsurtheil für das letztere Reagens erstreckt er sofort allgemein auf die Trennung von quarziger und „verbindungsfähiger“ Kieselsäure, unter welcher letzteren man jedenfalls alle anderen Arten ausser dem Quarz, wesentlich also die natürliche amorphe und die aus Silicaten abgeschiedene verstehen muss.

Dieses verwerfende Urtheil widerspricht, wie wir gesehen haben, allen früheren Autoren, im Besonderen aber auch unseren zahlreichen, einwandsfreien Versuchen mit wirklich freien Kieselsäuren aller Art. Es konnte sich nur fragen, ob bei Trassen (zu denen wir hier die Puzzolane rechnen wollen) ganz besondere Verhältnisse existieren, und dieser Gegenstand wurde deshalb näher untersucht.

Als Material diente uns: 1. Trass von Hersfeldt, 2. Trass von Burgbrohl, beides gelbgraue Pulver, 3. römische Puzzolane, von rother Farbe. Sie wurden alle, wie früher beschrieben, gepulvert und gebeutelt. Die Analyse (Alkalien wurden nicht bestimmt) ergab:

A. Aufschliessen durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat.

| | Hersfeldt | Burgbrohl |
|---|-----------|-------------|
| Glühverlust | 12,04*) | nicht best. |
| Gesamt-SiO ₂ | 54,96 | 56,22 |
| Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ | 21,52 | 24,92 |
| CaO | 2,08 | 2,10 |
| MgO | 1,60 | 1,08 |

*) Bei 120° ging 4,30 Proc. Wasser fort.

B. Aufschliessung mit Salzsäure, Eindampfen bei 110° , Extraction mit verdünnter Salzsäure. Der Rückstand mit 50 cc 5 proc. Sodalösung zur Extraction der Silicatkiesel-säure gekocht. Der nunmehr bleibende Rückstand musste die Quarzkiesel-säure und ein wenig durch Salzsäure nicht aufschliessbare Silicate enthalten, letzteres durch den Unterschied im CaO- und Mg-Gehalt bei beiden Aufschliessungsmethoden erwiesen.

| | Hersfeldt | Burgbrohl | Puzzolane |
|---|-------------|-------------|-----------|
| Unaufg. Rückstand | 33,54 | 31,60 | 15,36 |
| Si O ₂ (aufgeschlossen) | 30,45 | 33,28 | 35,56 |
| Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ | 15,48 | 17,24 | 24,10 |
| Ca O | 1,17 | 1,12 | 7,18 |
| Mg O | 0,41 | 1,03 | 2,61 |
| Glühverlust | nicht best. | nicht best. | 10,34 |

Zu den folgenden Versuchen wurde stets 0,500 g der Substanz und 50 cc des Lösungsmittels verwendet; die Correcturen für den Si O₂-Gehalt des letzteren sind in den angeführten Ergebnissen schon enthalten.

Vers. 79. Trass von Hersfeldt. 2 Stunden mit 5 proc. Sodalösung im Wasserbad digerirt. Aufgelöst: 0,82 0,20

Vers. 80. Derselbe 2 Stunden mit 10 proc. Kalilauge im Wasserbad; aufgelöst: 14,16 6,10

Vers. 81. Genau ebenso: 14,72 6,24
Verhältniss (in beiden Fällen): 2,35 : 1

Vers. 82. 6 Stunden mit 10 proc. Kalilauge digerirt: 15,60 6,37
Verhältniss: 2,5 : 1

Vers. 83. Ebenso: 15,70 6,54
Verhältniss: 2,40 : 1

Vers. 84. 6 Stunden mit 15 proc. Natronlauge im Wasserbad; aufgelöst: 25,80 11,60
Verhältniss: 2,22 : 1

Vers. 85. 6 Stunden mit 30 proc. Kalilauge im Wasserbad digerirt: 28,04 12,24
Verhältniss: 2,3 : 1

Vers. 86. Ebenso: 28,12 12,40
Verhältniss: 2,3 : 1

Vers. 87. 2 Stunden mit 30 proc. Kalilauge gekocht: 28,00 12,24
Verhältniss: 2,3 : 1

Zur Sicherheit wurde ein neues Muster von diesem Trass wieder mit conc. Salzsäure zersetzt, die gelatinirte Masse bei 120° eingetrocknet, mit verdünnter Salzsäure extrahirt und der Rückstand nach dem Auswaschen mit 5 proc. Sodalösung auf dem Wasserbade 15 Minuten lang digerirt. Der jetzt erhaltene Rückstand betrug 33,60 Proc. und die Soda hatte 30,56 Proc. Si O₂ aufgenommen, was so gut wie identisch mit der oben angeführten Analyse ist, wobei mit Sodalösung gekocht worden war.

Ferner wurde 0,500 g Trass mit Salzsäure zersetzt, dann verdünnt und heiss filtrirt; das Filtrat war frei von Si O₂, der Rückstand, mit 50 cc 5 proc. Sodalösung

15 Minuten lang im Wasserbade digerirt, liess 30,34 Proc. Si O₂ in Lösung gehen.

Der nun verbleibende Rückstand wurde mit 10 proc. Kalilauge 2 Stunden im Wasserbade digerirt und liess nun 3,20 Proc. Si O₂ in Lösung gehen, was man wohl im Wesentlichen als „staubfeines“ Quarzpulver ansprechen kann. Der schliesslich verbleibende Rückstand betrug 30,38 Proc.

Dieser Trass enthält also:

| | Proc. |
|---|-----------------|
| Gesammtkiesel-säure | 54,96 |
| Si O ₂ nach Aufschluss mit HCl in Soda löslich | 30,34 bis 30,56 |
| Si O ₂ ohne Aufschluss mit HCl in Soda löslich | 0,82 |
| Si O ₂ ohne Aufschluss mit HCl in 10 Proc. Kalilauge löslich | 15,6 bis 15,7 |
| Si O ₂ ohne Aufschluss mit HCl in 15 Proc. Kalilauge löslich | 25,8 |
| Si O ₂ ohne Aufschluss mit HCl in 30 Proc. Kalilauge löslich | 28,1 |

Thonerde zugleich mit Kiesel-säure in Kalilauge aufgelöst, im Verhältniss von 1 Gewichtsteil Al₂O₃ auf 2,22 bis 2,5 Gewichtsteile Si O₂.

B. Trass von Burgbrohl.

Ohne Aufschliessung mit Salzsäure, direct mit conc. Kalilauge behandelt; es gingen in Lösung:

| | Si O ₂ | Al ₂ O ₃ |
|---|-------------------|--------------------------------|
| Vers. 88. 15 proc. Kalilauge, Was- serbad, 6 Stunden | 21,90 | 9,68 |
| Verhältniss | 2,27 : 1 | |
| Vers. 89. 30 proc. Kalilauge, Was- serbad, 6 Stunden | 25,40 | 11,28 |
| Verhältniss | 2,25 : 1 | |
| Vers. 90. 30 proc. Kalilauge, ge- kocht | 25,40 | 11,36 |
| Verhältniss | 2,25 : 1 | |
| Vers. 91. 30 proc. Kalilauge, Was- serbad, 3 Stunden | 23,14 | 10,28 |
| Verhältniss | 2,25 : 1 | |

Also hier ein ganz constantes Verhältniss von 1 Gewichtsteil Al₂O₃ auf 2,25 Gewichtsteile Si O₂, durch Kalilauge in Lösung gehend.

C. Römische Puzzolane.

Vers. 92. Direct mit 10 proc. Natriumcarbonatlösung 6 Stunden im Wasserbade digerirt; es lösten sich 2,18 Proc. Si O₂ und 0,48 Proc. Al₂O₃. Der Rückstand, nochmals mit solcher Sodalösung 6 Stunden digerirt, gab noch 1,27 Proc. Si O₂ und 0,22 Proc. Al₂O₃ ab.

Vers. 93. Direct mit 30 proc. Kalilauge 6 Stunden im Wasserbade digerirt; aufgelöst 24,56 Proc. Si O₂ und 13,27 Proc. Al₂O₃ (1,85 : 1).

Vers. 94. Ebenso. Aufgelöst 24,48 Proc. Si O₂ und 13,16 Proc. Al₂O₃ (1,85 : 1).

Der hier bleibende Rückstand, nochmals mit solcher Kalilauge digerirt, liess noch 1,78 Proc. Si O₂ und 1,5 Proc. Al₂O₃ in Lösung gehen; aus diesen geringen Mengen ist kein bestimmter Schluss zu ziehen.

Der nach beiden Digestionen bleibende Rückstand wurde mit Salzsäure zersetzt und

nach dem Eintrocknen die durch Erwärmung mit Sodalösung lösbarer Kieselsäure = 9,20 Proc. gefunden. Bei allen drei Behandlungen war also $24,52 + 1,78 + 9,20 = 35,50$ Proc. SiO_2 in Lösung gegangen, was so gut wie völlig genau mit der oben angeführten directen Bestimmung der „verbindungsähnlichen“ Kieselsäure (35,56 Proc.) stimmt.

Von Michaëlis' Beobachtungen über Trass wurde also so viel bestätigt, dass Trass, ohne vorherige Aufschliessung mit Salzsäure, an Sodalösung sehr wenig, an Kalilauge aber sehr viel Kieselsäure abgibt. Als nicht richtig erwies sich seine Angabe, dass gleichviel SiO_2 in Lösung gehe, ob man 10 Stunden oder 24 Stunden digerire, und vollständig im Widerspruch mit unseren Beobachtungen steht seine Behauptung, dass anfangs viel weniger Thonerde im Verhältniss zur Kieselsäure aufgelöst wird. Im Gegensatz hierzu fanden wir, dass mit der Länge der Behandlung und der Concentration der Laugen die Menge der gelösten Kieselsäure sowohl wie diejenige der Thonerde stetig und in gleichem Verhältniss zunimmt; bei den beiden Trassen gingen dabei SiO_2 und Al_2O_3 stets in einem fast constanten Gewichtsverhältniss von 2,3 : 1 in Lösung.

Dies erweist ganz deutlich, dass die Trasse wenig oder gar keine freie „verbindungsähnliche“ Kieselsäure besitzen, wonach es selbstverständlich ist, dass sie an Sodalösung so wenig abgeben. Die geringe an heisse Sodalösung abgegebene Menge von Kieselsäure kann ganz gut „staubfeines“ Quarzpulver sein; vgl. Vers. 12 und 13. Vielmehr enthalten sie die „verbindungsähnliche“ Kieselsäure in Form von durch Ätzalkalien (jedenfalls auch durch Kalk) leicht zersetzbaren Silicaten, die aber durch die von Michaëlis angewendete 10 proc. Kalilauge nur etwa zur Hälfte, durch 30 proc. Kalilauge dagegen weit besser aufgeschlossen werden, wobei die Thonerde immer pari passu in Lösung geht. Bei dem Trass von Hersfeldt gelang die Aufschliessung durch 30 proc. Kalilauge fast völlig, bei dem von Burgbrohl etwa zu $\frac{2}{3}$, bei der Puzzolane zu $\frac{3}{4}$. Die früher erwähnten, augenscheinlich von secundär gebildeten sauren Silicaten herrührenden Flocken zeigten sich hierbei ganz deutlich, und die Unvollständigkeit der Aufschliessung mit Kalilauge ist wohl darauf zurückzuführen, dass sich je nach der Art der Substanz mehr oder weniger dieser secundären, in Kalilauge unlöslichen Silicate bildete.

Um einen Anhaltspunkt über die Art der im Trass vorkommenden Silicate zu gewinnen, verschafften wir uns von Herrn

Prof. Grubenmann ein Stück von schön krystallisiertem Analcim. Dieser Zeolith schien sich zur Vergleichung am besten zu eignen, da er, wie unser Trass, sehr wenig Kalk, und die Kieselsäure und Thonerde gerade auch im Verhältniss 2,5 : 1, wie die löslichen Trass-Silicate, enthält. Das von uns benutzte Analcim enthielt:

| | |
|-------------------------|-------------|
| SiO_2 | 57,50 Proc. |
| Al_2O_3 | 22,96 |
| CaO | 0,92 |
| H_2O | 9,04 |

(Das Natron wurde nicht bestimmt.)

Das gebeutelte Mineral gelatinirt mit Salzsäure und löst sich darin vollständig auf. Bei 3 stündiger Digestion von 0,250 g des Minerals mit 30 proc. Kalilauge löste sich Alles bis auf 0,0076 g = 3,04 Proc. auf; dieser Rückstand bestand aus den charakteristischen Flocken eines secundär entstandenen Silicats. Das Verhalten des Analcims entspricht also durchaus dem der im Hersfeldter Trass enthaltenen, durch Salzsäure oder conc. Kalilauge aufschliessbaren Silicate.

Die Formel des Analcims wird von Kenn-gott (Fehling's Handb. d. Chem. I, 447) angegeben = $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

| | |
|-------------|-------------------------|
| 14,06 Proc. | Na_2O |
| 23,35 | Al_2O_3 |
| 54,42 | SiO_2 |
| 8,16 | H_2O |

Hier kommt also auf 1 Gewichtsteil Al_2O_3 : 2,33 Gewichtsteile SiO_2 , was mit den beim Trass beobachteten Verhältnissen vollkommen übereinstimmt. Bei unserem Analcim war das Verhältniss $1\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $2,50\text{SiO}_2$, also ein wenig mehr Kieselsäure, womit ja auch das Vorhandensein oder die Bildung von einigen Procent sauren, in Kalilaugen unlöslichen Silicaten übereinstimmt.

Wir haben im Obigen, wie wir glauben, einen vollgültigen Beweis dafür geliefert, dass die sogenannte „verbindungsähnliche“ Kieselsäure von Trass u. dgl. nicht freie Kieselsäure ist und daher auch selbstverständlich nicht die Löslichkeit von amorpher freier Kieselsäure in Alkalicarbonatlösungen zeigen kann. Damit fällt auch der von Michaëlis a. a. O. versuchte Beleg für die Unbrauchbarkeit des letzteren Reagens zur Trennung der verschiedenen Kieselsäuren in nichts zusammen. Vielmehr bestehen die Trasse augenscheinlich aus leicht zersetzbaren Silicaten, vielleicht von der Natur der Zeolithen, gemengt mit durch Salzsäure oder Kalilauge nicht zersetzbaren Silicaten und Quarzpulver. Ihre Erhärtung mit Kalk ist leicht verständlich, da sie durch diesen jedenfalls ähnlich wie durch Ätzkali zerlegt werden.

Feichtinger (Dingl. 1870, Bd. 197, 146) kam bei seiner Untersuchung der Santorinerde zu dem Schlusse, dass ihre hydraulischen Eigenschaften auf der Anwesenheit von „freier“ verbindungsähiger Kieselsäure beruhen. Nach obigen Ergebnissen ist es sehr wahrscheinlich, dass auch bei diesem Material (das uns nicht zu Gebote stand) nicht freie Kieselsäure, sondern leicht aufschliessbare Silicate thätig sind.

Nach der früheren Vorschrift von Michaelis selbst (die hydraulischen Mörtel, Leipzig 1869, S. 49) soll man die wirksame Kieselsäure von Trass und Puzzolane durch Zersetzung mit Salzsäure und Auskochen des Rückstandes mit Natronlauge oder Sodalösung bestimmen. Hierbei wird ja grade die Silicatkieselsäure in Lösung gehen, und wird also dieses Verfahren keinerlei Beweis für die Anschauung liefern können, dass in den Puzzolanen ursprünglich freie SiO_2 in amorpher Form vorhanden gewesen war. Im Übrigen ist die Aufschliessung von Trass mit Salzsäure ein ganz brauchbares Mittel zu dessen Untersuchung.

Wir können aber aus unserer Arbeit noch ein anderes Mittel zur Bewerthung der hydraulischen Eigenschaften von Trass oder Puzzolane ableiten, nämlich: zweistündiges Kochen oder (was bequemer ist) sechsständige Digestion auf dem Wasserbade mit 30 proc. Kalilauge und Bestimmung der dabei in Lösung übergehenden Kieselsäure und Thonerde, welche letztere doch sicher ebenfalls sehr wichtig ist. Die beim Auswaschen zu beobachtenden Mittel, um das Durchgehen von feinem Pulver durch das Filter zu verhüten, sind mehrfach erwähnt worden.

Die Hauptergebnisse unserer ganzen Arbeit lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Ätzalkalilaugen dürfen nicht zur Trennung von quarzartiger und anderer Kieselsäure angewendet werden, weil sie zu viel Quarz auflösen.

2. Eine genaue Trennung beider Arten von Kieselsäure durch Behandlung mit heißen Alkalicarbonatlösungen ist nur bei durch Schlämnen von feinem Staubefreitem Pulver möglich. Wenn staubfeinstes Pulver zugegen ist, geht ein wenig Quarz schon bei viertestündiger Digestion auf dem Wasserbade mit 5 proc. Sodalösung in diese über. Wenn jedoch nicht mehr solches „staubfeines“ Pulver zugegen ist, als beim gewöhnlichen Pulverisiren und Beuteln durch feinste Beutelgaze entsteht, so ist der durch die eben erwähnte Behandlung entstehende Fehler so gering, dass er meist vernachlässigt werden kann; er beträgt 0,1 bis höchstens 0,2 Proc.

der Gesamtkieselsäure, um welche der Quarz zu niedrig, die amorphe Kieselsäure zu hoch gefunden wird.

3. Die Vergrösserung der Angriffsfläche durch äusserst feines Pulverisiren (Schlämmen) verringert die chemische Widerstandsfähigkeit des Quarzes in solchem Grade, dass er relativ leicht löslich in Ätzalkalilaugen wird und selbst in kohlensauren Alkalilaugen noch recht erhebliche Löslichkeit zeigt. Die ganz enorme Zunahme der chemischen Aktivität durch blosse mechanische Zertheilung wird auch bei der Theorie der Cemente und Trasse in ernstliche Berücksichtigung gezogen werden müssen; sie ist weitaus bedeutender, als man früher anzunehmen geneigt war, und zeigt neuerdings, wie viel auf das allerfeinste Mahlen der Materialien ankommt, weil dann auch die Quarzkieselsäure in Action treten kann.

4. Die Trasse und Puzzolane enthalten keine freie amorphe verbindungsähige Kieselsäure, sondern (neben schwer aufschliessbaren, vermutlich inactiven Silicaten und Quarz) als activen Bestandtheil zeolithähnliche Silicate, namentlich ein dem Analcim ähnliches Natrium-Aluminumsilicat, welches durch 30 proc. Kalilauge schon bei Wasserbadtemperatur vollständig aufgelöst wird; auf diesem Wege findet auch sehr zweckmässig die Prüfung solcher Materialien auf ihren Werth als hydraulische Zuschläge statt.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Beiträge zur Kenntniss des gefällten kohlensauren Kalkes.

Von

Dr. Max Adler, Szczakowa.

Bringt man eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in geeigneter Weise mit einer Chlorcalciumlösung zusammen, so erfolgt bekanntlich eine glatte Umsetzung in Salmiak und gefällten kohlensauren Kalk.

So einfach auch die chemische Reaction hierbei verlaufen mag, bietet doch gerade diese Methode zur Herstellung des künstlich gefällten kohlensauren Kalkes mannigfache Schwierigkeiten, welche in den specifisch physikalischen Eigenschaften des Körpers begründet sind. Seinem äusseren Ansehen nach im getrockneten Zustande ein amorphes, sich mehr oder minder weich und fettig anführendes Pulver, hat er gleichwohl einen ausgeprägten mikrokristallinischen Charakter und ist insofern identisch mit der in der Natur vorkommenden Aragonitform des