

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 41.

12. Oktober 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 68, Jerusalemstr. 53/54.

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Oberstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5^{1/2}. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10,50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

E. Jordis: Zur Chemie der Silikate 1897.

Dr. M. Neumann: Zur Theorie des Gloverturnprozesses und über die Herstellung der Schwefelsäure in Türmen 1702.

L. Schucht: Beiträge zur Titration der Phosphorsäure 1708.

A. Kleine: Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung 1711.

Dr. M. Hankel: Membranfilterpresse 1712.

Dr. F. Flury: Die Chemie auf der bayerischen Landesausstellung zu Nürnberg 1713.

Referate:

Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit 1720; — Ätherische Öle und Riechstoffe 1723.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Kochsalzindustrie Rußlands; — Mineralproduktion von Norwegen; — Englands Alkali- usw. Werke im Jahre 1905 1736; — Liverpool: Künstlicher Kautschuk 1736; — Luftgas; — Zucker- raffinerie Crosfields Limited; — Italien: Die neuen Einfuhrzölle; Steuerfreiheit für Branntwein zur Herstellung von Kunstseide; — Denaturierungsmittel für Branntwein; — Wien 1737; — Was ist Weissig? — Berlin; — Saar- brücken 1738; — Handelsnotizen 1739; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Deutsche Chemische Gesellschaft; — Personal- und Hochschulnachrichten 1740; — Neue Bücher; — Patentlisten 1741.

Verein deutscher Chemiker:

Rheinisch-Westfälischer Bezirksverein: Besichtigung der Sicherheitssprengstofffabrik Castrop 1744. Berichtigungen 1744.

Zur Chemie der Silikate.¹⁾

VON EDUARD JORDIS.

(Eingeg. d. 17./6. 1906.)

M. H.! Das Silicium beansprucht als der nächste Verwandte des Kohlenstoffes ein ganz besonderes Interesse. Ist ja doch der Kohlenstoff dasjenige Element, dessen Verbindungen wir am besten kennen, und das einzige, für dessen Abkömmlinge eine einheitliche Theorie aufgestellt und weitgehend durchgeführt werden konnte. Aber die Übertragung aller dieser Kenntnisse auf die Verbindungen der übrigen 70 Elemente, d. h. die Aufstellung einer umfassenden Theorie für die anorganische Chemie ist niemals gelungen und konnte auch kaum gelingen, wenn man bedenkt, welche Extrapolation es ist, aus den Kenntnissen von $\frac{1}{70}$ der vorhandenen Verbindungsreihen auf die anderen zu schließen! Bei der großen Verschiedenheit im Charakter der einzelnen Elemente, noch dazu, wenn sie verschiedenen Klassen im periodischen System angehören, bedarf es erst einer viel umfangreicheren Bearbeitung der Verbindungen anderer Elemente, als wir sie heute besitzen, ehe man daran denken kann, eine allgemeine Theorie aufzustellen.

Eine wesentliche Förderung nach dieser Richtung hin darf man von einem Studium der Verbindungen des Siliciums erwarten. Denn einerseits steht es dem Kohlenstoff noch so nahe, daß ein wesentlicher Teil der bei diesem gewonnenen Anschauungen verwertbar bleibt, andererseits unterscheidet es sich von ihm gerade so, daß es seine Ergänzung bildet.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg am 8./6. 1906.

Dies leuchtet sofort ein, wenn man beachtet, daß die Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffes durch Beständigkeit und Mannigfaltigkeit hervorragen, während sie beim Silicium sehr unbeständig sind, daß bei diesem dagegen die Sauerstoffverbindungen, die Silikate, in ungeheuren Mengen und in den verschiedensten Arten vorkommen, während man beim Kohlenstoff nur eine Form der Kohlensäure kennt. Dieser Umstand bewirkt, daß das Studium der Silikate, abgesehen von seinem sonstigen Werte, unter allen Umständen für die allgemeine Chemie wichtige Ergebnisse liefern wird.

Über Silikate ist schon seit einem Jahrhundert von zahlreichen Forschern gearbeitet worden, und nicht allein von Mineralogen, denen die besonderen chemischen Zwecke natürlich ferner liegen, sondern wegen der großen technischen Bedeutung der Silikatindustrien der Tone, Gläser, Emailen, Schlacken, Zemente usw., auch von vielen und tüchtigen Chemikern, so daß es scheint, als könne auf solchem Gebiete nicht mehr viel zu tun sein. Wer aber die Literatur studiert, findet, daß sich die Angaben und Meinungen fortdauernd widersprechen, und daß daher die Zusammenfassung der Tatsachen nach einheitlichen Gesichtspunkten unmöglich wird.

In einem derartigen Falle wäre es vollkommen falsch, Ungeschick oder Minderwertigkeit der Forscher anzunehmen, ganz abgesehen davon, daß dem der Ruf derselben widerspricht, vielmehr muß man die Ursachen für die Ergebnislosigkeit einer so umfangreichen Forschungsarbeit in dem behandelten Stoffe selber suchen. Derselbe muß besondere Eigenschaften haben, so daß dieselben Forschungsmethoden, die auf anderen Gebieten die besten Erfolge hatten, hier versagen. Man

muß also erst prüfen, ob die Voraussetzungen zutreffen, unter denen jene Methoden allein richtig sind, und wenn dem nicht so ist, nach neuen Methoden suchen. Daher habe ich meine Aufgabe von Anfang an darin erblickt, durch ein systematisches Studium der einfachsten Silikate bei streng quantitativer Arbeit und unter Kontrolle der vorliegenden Nachrichten zuerst einmal die Eigenschaften festzulegen, und so einen sicheren Boden für weitere Fortschritte zu bereiten.

Dies Programm scheint so einfach und selbstverständlich, daß seine Erwähnung überflüssig wäre! Das ist aber nicht der Fall! Denn man findet ganz allgemein in der anorganischen Chemie, daß die schwierigsten und kompliziertesten Verbindungen und Verhältnisse eifrigst studiert werden, während die allereinfachsten nicht entsprechend bekannt und bearbeitet sind. Offenbar setzt man als selbstverständlich voraus, daß bei der hohen Entwicklung unserer Wissenschaft alles Einfache schon längst bearbeitet und erledigt ist.

Und so stellte es sich denn bei näherem Zusehen auch hier heraus, daß die einfachsten Silikate, wie die der Alkalien und Erdalkalien noch ganz unbekannt oder nicht erschöpfend bearbeitet waren, und daß über die anderen einfachen Erdmetall- und Metallsilikate sichere Nachrichten ebenfalls fehlten. Wie will man aber z. B. über Zement etwas Begründetes aussagen, solange man nicht einmal das Verhalten seiner einzelnen Komponenten kennt?

Die Untersuchungen, die ich mit meinen Mitarbeitern nach diesem Plane ausführte, haben denn auch einige wichtige, allgemeine Gesichtspunkte ergeben, die ich Ihnen heute darlegen will, ohne Sie mit Einzelheiten zu behelligen.

Bei Untersuchungen über Silikate hat man von vornherein zu unterscheiden zwischen Verbindungen, die im Schmelzfluß entstehen oder bestehen und solchen, die auf wässrigem Wege gebildet oder dem Einflusse des Wassers ausgesetzt werden sollen.

Über die Schmelzflüsse habe ich nur sehr wenig arbeiten können, da mir bisher entsprechende Schmelzöfen, Pyrometer usw. nicht zur Verfügung standen. Neuerdings bin ich durch die Jubiläumstiftung der deutschen Industrie, der ich auch hier dafür bestens danke, mit einer Reihe von Apparaten versehen worden, die mir nunmehr solche Arbeiten ermöglichen.

Dagegen habe ich das Verhalten in wässriger Lösung genauer untersucht, bei der Kieselsäure selbst, den Alkali-, Erdalkali- und einigen Metallsilikaten; die Silikate werden in der genannten Reihenfolge zunehmend schwerer löslich.

Für alle kann man der Theorie der Lösungen wichtige Regeln entnehmen, weil es sich hier um eine sehr schwache Säure handelt. Sie selbst wird also sehr wenig dissoziiert sein, — rein reagiert sie ja auch nicht mit Lackmus —, und ihre Salze werden starker Hydrolyse unterliegen, um so mehr, je weniger löslich sie sind, je verdünnter also ihre gesättigte Lösung an sich schon ist. Daraus folgt ohne weiteres, daß man die meisten Silikate in wässriger Lösung gar nicht darstellen können, weil sie, würde man sie in Wasser lösen wollen, von diesem hydrolytisch zerlegt werden müßten in freie Basis und freie Säure, genau so, wie z. B. Anilinetacetat.

Nur der kleine Betrag der Verbindung, der hiernach unzersetzt bliebe, ist in Wasser beständig, und nur diese kleine Menge kann sich umgekehrt bilden, wenn man die Komponenten der Verbindung bei Gegenwart von Wasser zusammenbringt.

Andererseits gibt die Theorie der Lösungen aber auch das einfache Mittel an, die Hydrolyse zurückzudrängen. Man braucht nur die Produkte der Hydrolyse vorher in die Lösung zu bringen, dann tritt sie nicht ein, weil dadurch die der Hydrolyse vorhergehende Dissoziation zurückgedrängt wird. So könnte man z. B. versuchen, ein Magnesium- oder Aluminiumsilikat in der Lösung eines Magnesium- oder Aluminiumsalzes aus den Komponenten zu bilden. Indessen versagt dies Mittel in unserem Falle, weil die Kieselsäure und die Silikate, wenn sie auf wässrigem Wege entstehen, als Kolloide erhalten werden und dann nicht mehr den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes gehorchen, wie es dieses Mittel voraussetzt. Als Kolloide nehmen diese Stoffe vielmehr von allen Salzen, die in der Lösung vorhanden sind, wechselnde Mengen auf, und der beabsichtigte Zweck wird nicht erreicht. Dennoch kann man zuweilen damit weiter kommen, z. B. ein Calciummetasilikat erhalten, und unter allen Umständen muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß vorhandene Salze in der genannten Art wirken können.

Was die Kieselsäure betrifft, so ist viel über ihre Konstitution gestritten worden, ob sie polymer und hochmolekular sei, ob es eine Orthoform gebe usw.; gegenwärtig ist es unmöglich, irgend eine dieser Meinungen wissenschaftlich zu beweisen oder zu widerlegen, man muß einfach zugeben, daß wir darüber nichts wissen!

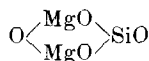
Dagegen habe ich nachweisen können, daß es eine reine, kolloidale Kieselsäure nicht gibt, daß diese Form vielmehr nur bei Gegenwart von kleinen Mengen anderer Stoffe, besonders von Salzen und organischen Körpern, die ich Solbildner genannt habe, bestehen kann und bei Entfernung derselben, unter Übergang in das Kieselgel, zerstört wird. Auch die gallertige Säure ist keineswegs rein, daher auch nicht die daraus bereiteten käuflichen Sorten Kieselsäure, denn sie hält hartnäckig Chlor, Alkali, Eisen, organische und andere Stoffe fest. Man kann solche Gallerten monatelang in Platingefäßen mit täglich erneuertem Wasser auskochen, ehe man zu einem Endzustand, aber nicht dem der Reinheit, gelangt. Dagegen hat J. Meyer nachgewiesen, daß man durch langes Glühen bei 1000° das Chlor entfernen und so aus Siliciumchlorid wenigstens die feste Säure rein darstellen kann. Nun ist Quarz nicht bei hohen Temperaturen, sondern auf wässrigem Wege entstanden; auch er ist nicht ganz rein und einheitlich, verschiedene Stücke zeigen vielmehr Unterschiede in den Eigenschaften, wie H. Buisson gefunden hat.

Diese Erscheinungen machen sich auch in der Silikatanalyse bemerkbar! Die durch Zersetzung mit Salzsäure in der üblichen Weise erhaltene gallertige Kieselsäure schließt nämlich immer etwas Chlor ein. Versucht man sie ganz chlorfrei zu waschen, so gelingt das zwar, aber zugleich läuft nun ein beträchtlicher Teil der Kieselsäure durch, bei Gegenwart von viel Alkalisalzen bis zu 12%, sonst rund 5%, offenbar im Solzustande. Denn wäscht

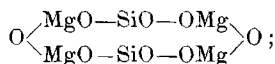
man mit schwach saurem Wasser, wie es üblich ist, so bleibt die Erscheinung aus, weil das Sol dadurch gefällt wird und sich also auch nicht bilden kann. Die Arbeiten der Herren Kanter, Schaar-Rosenberg und Ludwig enthalten die näheren Nachweise hierüber.

Neuerdings hat G. Tschermak²⁾ sehr interessante Beobachtungen gemacht. Er zersetzt gepulverte Mineralien mit Salzsäure, was zuweilen Wochen in Anspruch nimmt, erhält dabei eine gallertige Säure in reiner Form und stellt diese nun in einem Zimmer mit gleichbleibender Temperatur frei auf. Durch Wägungen, die immer zu gleichen Tageszeiten vorgenommen werden, bestimmt er täglich den Verlust durch Verdunstung. Anfangs verdunstet viel, dann nur noch wenig, nachdem einmal das „freie“ Wasser fortgegangen ist, und zwar ist der Übergang ziemlich scharf. Zeichnet man in einem Koordinatensystem die Zeiten als Abszissen und die verdunsteten Mengen als Ordinaten, so entsteht eine Kurve, die anfangs steil abfällt und dann schnell in einen flachen Teil übergeht. Tschermak sieht nun diesen Übergang als einen Knick an und will aus dem Wassergehalt bei diesem Knick auf die Existenz einer Reihe von Säuren schließen, für die er eine neue Nomenklatur vorschlägt. Dieser Schluß scheint mir noch nicht genügend gestützt zu sein. Denn die Kurve gibt nur an, in welcher Zeit der Dampfdruck des Wassers in dem Gel einen bestimmten Betrag erlangt hat; nun hat aber van Bemmelen eingehend bewiesen, daß der Gehalt eines Gels an Wasser und dessen Dampfdruck verschieden sind, je nach der Vorgeschiede des Gels, und daß sich der Dampfdruck mit dem Wasserdampfdruck der Umgebung proportional, wenn auch langsam ändert. Dieser Forscher hat bei seinen Versuchen keinen Zusammenhang zwischen Konstitution und Dampfdruck nachweisen können. Auch von Tschermak ist der Beweis, daß hier die Erscheinung nur durch Verschiedenheiten der Konstitution und nicht z. B. durch die Entstehungsart und Temperatur der Mineralien oder durch die Löslichkeit derselben während der Zersetzung bedingt sein kann, nicht geführt worden.

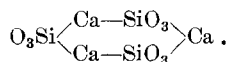
Man erhält ja schon ganz verschiedene Gallerten, je nachdem man eine konzentrierte oder eine verdünnte Alkalisilikatlösung zersetzt! Außerdem aber veranlassen seine Untersuchungen Tschermak zur Aufstellung von Formeln, deren Berechtigung starker Beweise bedarf. So sei Olivin, Mg_2SiO_4 , ein Derivat der Metakieselsäure, nämlich:



im Schmelzfluß, und kristallisiert:



und dem kristallisierten Calciumsilikat erteilt er „mindestens das dreifache Molekulargewicht“ und die hübsche Ringform:



²⁾ Sitzungsberichte d. Kaiserl. Akademie d. Wissenschaften in Wien, **114**, 217—240 (1906).

Derartige Formeln finden sich fortwährend und gehen natürlich weit über die Aussagen der Versuche hinaus, so daß erst eine Nachprüfung erfolgen muß.

Trotzdem sind die tatsächlichen Feststellungen Tschermaks sehr zu begrüßen, da sie ein Mittel zur Unterscheidung von Zuständen geben, deren Deutung allerdings noch aussteht. Bei dem Mangel an Mitteln zur Differenzierung, der die Studien hier so sehr erschwert, ist jede solche Beobachtung wertvoll.

Die Frage nach der Existenz einer Ortho-, Meta- usw. -Säure, sowie nach dem eventuellen polymeren Charakter muß noch durchaus offen bleiben. Nur darauf kann verwiesen werden, daß es unmöglich zu sein scheint, auf nassem Wege Orthosilikate darzustellen, so daß vielleicht auch keine Orthosäure mit Wasser bestehen kann. Das muß aber die Zukunft entscheiden!

Über die Alkalisilikate sind die Angaben in der Literatur vielfach ungenau und beruhen auf unrichtiger Deutung an sich richtiger Beobachtungen. Auf Grund der Theorie der Lösungen kann man sie ohne weiteres richtig stellen. Sehr merkwürdig ist nun, daß kein Alkaliorthosilikat angegeben wird, während doch in der Natur Orthosilikate vorkommen. Ich habe verschiedene Versuche gemacht, ein $Na_4SiO_4 \cdot nH_2O$ darzustellen, zuletzt in einer zehnfachen normalen Lauge. Immer aber kristallisierte nur das Metasilikat aus. Da nun auch bei den Erdalkalisilikaten die Orthosalze nicht zu erzielen waren, scheint es, daß aus wässerigen Lösungen nur die Metasilikate erhalten werden können. Im Schmelzfluß dagegen entstehen auch die Orthoverbindungen.

Die Alkalisilikate kristallisieren, wenn man nicht sehr reine Lösungen hat und die Verhältnisse gut trifft, sehr schwer; kleine Mengen Fremdstoffe verhindern die spontane Kristallisation zuweilen vollständig. Auch sind die konzentrierten Laugen sehr zähe, was die Kristallisationsgeschwindigkeit natürlich vermindert. Da hier die starke Hydrolyse mitwirkt, so kann man durch einen Überschuß von Lauge die Schwierigkeit erheblich vermindern.

Die Beobachtung Tschermaks, daß bei einem Überschuß von Kieselsäure in der Kälte das Bisilikat, analog dem Bicarbonat, mit Natronlauge entsteht, ist im Einklang mit der Beobachtung Kanter's, der in den Lösungen der Erdalkalisilikate ebenfalls Bisilikate nachweisen konnte; diese sind also, wie die entsprechenden Bicarbonate, löslicher als die normalen Salze. Doch muß auch hier bemerkt werden, daß Natronlauge bei genügender Dauer der Einwirkung weit über das Bisilikat, also das Verhältnis 1 Na:1 SiO_2 hinaus Kieselsäure löst, und daher Tschermaks Zahlen nicht einwandfrei sind. Von den Erdalkalisalzen entsteht das Barytsalz leicht und kristallinisch aus den Komponenten; in der Siedehitze dargestellt, enthält es 1 Mol. Wasser, in der Kälte, je nach den Umständen, 3—6. Die Verbindung mit 6 Mol. Wasser ist schon früher bekannt gewesen. Dagegen waren definierte Strontium- und Calciumsalze unbekannt. Sie bilden sich weit schwieriger, weil schon die Hydroxyde viel weniger löslich sind, also die Hydrolyse um so energischer einsetzt. Das kristallisierte Strontiumsilikat, $SrSiO_3 \cdot 1H_2O$, bekommt man trotzdem in der Siedehitze, wenn man die Mutterlauge mit Strontian gesättigt hält; sonst finden sich daneben amorphe

Beimengungen. Das Calciumsalz entsteht aber so nicht mehr, man müßte denn sehr oft die Lauge abziehen, mit Ätzkalk sättigen, wieder aufgeben, kochen usw., was in einfacher Art nicht durchführbar ist, weil die Kohlensäure ausgeschlossen werden muß. Sättigt man aber eine molekulare Lösung von Calciumacetat mit Ätzkalk und stellt nun in dieser das Silikat dar, so erhält man ein Produkt, das fast der Formel $\text{CaSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, indessen noch ca. 3% Essigsäure enthält. Diese läßt sich durch eventuelles mehrfaches Kochen in einer Ätzkalklauge entfernen, dann hat man genau das Metasilikat, nur in amorpher Form. Nimmt man statt des Acetates das Chlorid, so geht Chlor in das Produkt ein und kann nur sehr schwer entfernt werden. Auch die Silikate vermögen also, wie die flüssige und die gallertige Säure, Fremdstoffe aufzunehmen. Daher erhält man auch mittels doppelten Umsatzes zwischen Alkalisilikat und Erdalkalisalzen keine reinen Produkte!

Behandelt man überschüssiges Baryumsilikat mit Wasser, so lösen sich im Liter ca. 1,1 g, beim Strontiumsalz ca. 0,45 g und beim Calciumsalz etwa 0,2 g; doch ist eine Zersetzung eingetreten, denn in der Flüssigkeit befindet sich nun das Bisilikat oder saurere Stoffe. Kocht man den Bodenkörper mit immer neuen Mengen Wasser aus, so löst sich immer weniger auf, aber im Gelösten überwiegt mehr und mehr die Basis, während der Bodenkörper immer saurer wird. Schließlich sollte also reine Kieselsäure übrig bleiben. Aus den Laugen kann man durch Eindampfen oder mit Alkohol allerlei z. T. kristallinische Körper fällen, die näher untersucht werden müssen. Bedingt werden diese Erscheinungen natürlich wieder durch die Hydrolyse; sie sind für das Verständnis aller der Vorgänge von grundlegender Bedeutung, bei denen Silikate dauernd mit Wasser in Berührung sind. Wichtig ist dabei, daß nie die Basis allein gelöst wird, sondern stets Kieselsäure zugleich mit ihr, eine Erscheinung, die bei Silikaten immer wiederkehrt.

Auch aus Alkalisilikatlösungen kann man direkt mit den Erdalkalihydroxyden, — nicht-salzen —, die Metasilikate fällen, die bei genügender Verdünnung alkalifrei sind. Das ist die bequemste Darstellungsmethode. Wenn also z. B. im Zement die Gegenwart von Alkali bis zu gewissem Betrage günstig ist, so findet das hierin seine Erklärung. Das Alkali schließt die Kieselsäure auf, die dann nach dem Anmachen des Zementmehles mit dem frei gewordenen Kalk reagieren kann.

Behandelt man die Erdalkalisilikate mit starken Alkalilaugen, so wird nicht Alkali aufgenommen unter Bildung eines Orthosäureabkömmlings, etwa $\text{Na}_2\text{BaSiO}_4$, sondern die Verbindung wird zerstört in einer merkwürdigen und noch nicht ganz aufgeklärten Weise. Auch in der Hitze erzeugte Erdalkaliorthosilikate werden von Wasser glatt in die Metasilikate und freie Basis zerlegt.

Man muß ja stets im Auge behalten, daß wässrige Lösungen die Stoffe, die man auflöst, nicht mehr in dem Zustand und dem Komponentenverhältnis enthalten, wie sie es im festen Zustand zeigten. Ganz besonders gilt dies aber für die Silikate, weil hier nicht nur Dissoziation und Hydrolyse auftreten, sondern auch noch allerlei irreversible Veränderungen erfolgen, über deren Art man vorher gar

nichts auszusagen vermag. Diese Veränderungen machen sich bei den Umsetzungen in sehr störender Weise bemerkbar, bei denen man sich ganz überraschenden Erscheinungen gegenüber sieht, deren Ursachen vorerst verborgen bleiben, und in mühsamer und zeitraubender Weise aufgeklärt werden müssen.

Einen ganz besonders guten Einblick in diese Verhältnisse geben Untersuchungen, welche Herr W. H e n n i s eben beendet hat. In seiner Doktorarbeit sollte er die Frage beantworten: „Was geschieht, wenn Alkalisilikate mit Metallsalzlösungen reagieren?“ Es stellte sich heraus, daß diese Reaktion, besonders bei Ferrisalzen, sehr verwickelt ist und nur aus sich heraus beurteilt werden kann, da sie dem üblichen Reaktionsschema nicht folgt. Nach diesem würde man zu setzen haben:

a) $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 + 6\text{NaCl}$
für Ferrisalz und:

b) $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{FeSiO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
für Ferrosalz.

Die zweite Gleichung scheint wenigstens annähernd erfüllt zu werden, nicht aber die erstere. Denn wenn man genau analysierte und abgemessene Lösungen in den genannten Verhältnissen mischt, so entsteht nicht, wie man es erwarten sollte, da ja alle Komponenten äquivalent sind, eine neutrale Reaktionsflüssigkeit, sondern vielmehr eine erheblich saurere. Auch ist gar nicht alle Kieselsäure und alles Eisen umgesetzt worden, denn der Niederschlag, der entstanden ist, enthält nur ca. $\frac{2}{3}$ der angewandten Menge der Komponenten, während ca. $\frac{1}{3}$ im Filtrat ist. Und endlich ist weder im Filtrate, noch im Bodenkörper die Menge Eisen und Kieselsäure äquivalent, denn im Niederschlage finden sich 8% Eisen mehr und demgemäß im Filtrat ein Überschuß von 8% Kieselsäure. Das hellgelbe, saure Filtrat der bräunlichen, trüben Reaktionsflüssigkeit wird beim Erhitzen rot und bleibt so, während Eisenchloridlösung zwar auch rot wird, aber beim Abkühlen die alte Farbe zurückgewinnt. Kocht man das Filtrat, so fällt ein Körper aus (bei $\frac{1}{10}$ -n. Eisenchloridlösungen erscheint er schon beim Erwärmen auf geringere Temperatur). Dieser Körper enthält 91% des vorhandenen Eisens, aber nur 23% der Kieselsäure, so daß von dieser 77%, vom Eisen nur 8% in Lösung bleiben. Versetzt man das hellgelbe ursprüngliche Filtrat mit Kochsalz, so salzt sich ein Körper aus, der eine andere Zusammensetzung hat, als der beim Kochen ausfallende; er enthält nämlich nur 70% des Eisens und 10% der Kieselsäure, so daß hier 30% des Eisens und 90% der Kieselsäure in Lösung bleiben. Auch wenn man die saure Lösung neutralisiert, entsteht ein Niederschlag, der nun aber alles Eisen enthält, während etwa die Hälfte der Kieselsäure noch in Lösung bleibt. Bei dieser Neutralisation beobachtet man aber nun wieder merkwürdige Dinge! Setzt man die Lauge zu, so bildet sich erst nach einem gewissen Zusatz eine Trübung, dann ein Niederschlag, über dem aber eine trübe Flüssigkeit steht, die erst im Moment der eingetretenen Neutralität klar wird. Dies ist das sicherste Kennzeichen, da die Erkennung des Umschlages mit Lackmus oder Kurkuma sehr schwer ist. In der erwähnten, durch Erwärmen rot gewordenen Lösung bringt zum Unterschiede davon jeder zugesetzte Tropfen Lauge von Anfang an einen Nieder-

schlag hervor, der sich aber eine Zeitlang wieder löst. Setzt man nun der neutral gemachten Lösung noch mehr Alkalilauge zu, so wird sie nicht sofort alkalisch, sondern man muß beträchtliche Mengen zusetzen, ehe man alkalische Reaktion erhält. Es wird also glatt Alkali absorbiert. Auch wenn man im Neutralpunkt von dem Niederschlag abfiltriert, zeigt das wasserklare Filtrat die gleiche Erscheinung dieser Zone, über die sich die neutrale Reaktion erstreckt; nur ist sie hier etwas kürzer. Läßt man die etwas alkalisch gemachte Lösung über dem ausgefallenen Niederschlage stehen, so geht die Reaktion zurück, die Lösung ist am anderen Tage neutral, und man kann so noch weitere Mengen Alkali absorbieren lassen. Es spielt sich also ein langsam verlaufender Vorgang ab. Wenn man endlich versucht, eine alkalisch gemachte Lösung mit Säure wieder sauer zu machen, so braucht man weniger Säure, als der vorher vom Neutralpunkt ab verbrauchten Menge Alkali äquivalent ist. Auch der bei der Neutralisation entstehende Niederschlag hat eine besondere Eigenschaft! Frisch erhalten, löst er sich glatt in kalter verdünnter Salzsäure, hat er aber erst längere Zeit gestanden, so löst sich nur mehr ein Teil. Ein Zahlenbeispiel möge die Sache verdeutlichen!

50 ccm saures Filtrat brauchen 2,3 ccm 0,1-n. HCl bis zum Neutralpunkt, weitere 1,4 ccm bis zur alkalischen Reaktion, wurde aber vorher filtriert, nur 0,9 ccm. Das sind also erhebliche Mengen!

Wie Sie sehen, sind das sehr komplizierte Verhältnisse, die außerhalb der gewöhnlichen Erfahrungen liegen und recht schwierig zu behandeln sind. Denn es kommt noch hinzu, daß sie von kleinen Änderungen der Versuchsbedingungen ungewöhnlich stark beeinflußt werden in einer Weise, die erst recht wieder nur durch langwierige Versuche aufgeklärt werden kann. So kommt es vor, daß mitten in einer Versuchsreihe mit lauter gleichen Versuchen plötzlich einer ganz anders ausfällt, trotzdem man bei allen die gleichen Bedingungen, Mengen, Lösungen usw. anwandte.

Ändert man die Versuche so ab, daß man FeCl_3 und Na_2SiO_3 im Verhältnis 1 : 1 mischt, so entsteht überhaupt kein Niederschlag, sondern eine klare, saure Flüssigkeit, die sich nun etwa verhält, wie das Filtrat von den eben beschriebenen Versuchen. Auch hier hat man die neutrale Zone, braucht aber noch mehr Alkali als früher. Beim Verhältnis 1 : 3 entsteht eine alkalische Flüssigkeit über einem Niederschlag, der fast alles Eisen, aber nur 44% der Kieselsäure enthält, von der also 56%, neben 0,2% Eisen, im Filtrat sind.

Ganz ähnlich sind die Ergebnisse bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Lösung, so daß ich hier nur einen Versuch erwähnen will! Bei diesem wurden 100 ccm 0,1 Mol. FeCl_3 -Lösung mit 150 ccm 0,1 Mol. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Lösung und 75 ccm 0,1 Mol. NaOH gemischt und eine alkalische Reaktionsflüssigkeit erhalten, die aber über Nacht neutral wurde! Sie hatte also die ganzen im Überschuß zugesetzten 75 ccm Lauge absorbiert.

Wir haben nun noch untersucht, was geschieht, wenn man durch Zugabe von Säure und Alkali dafür sorgt, daß unter allen Umständen Na durch Cl genau abgesättigt, aber zugleich das Verhältnis von $\text{Fe} : \text{SiO}_2$ im Verhältnis 3 : 3, 2,5 : 3, 2 : 3, 1,5 : 3, 1 : 3 variiert wird. Man sollte dann eine neutrale

Kochsalzlauge erwarten, in der nun die Affinitäten von $\text{Fe} \dots$ und SiO_2 frei zur Geltung kommen könnten. In der Tat entstanden in allen Fällen saure Flüssigkeiten, die Eisen und Kieselsäure in wechselnden Mengen im Filtrat enthielten. Auf die Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, doch ist mit diesen Versuchen der Beweis geliefert, daß es sich hier um einen Alkaliverbrauch durch Kolloide handelt, sei es nun durch Eisenhydroxyd oder Kieselsäure oder ein Silikat.

In keinem Fall finden die Reaktionen so statt, wie man es nach den landläufigen chemischen Anschauungen erwarten sollte! Nun stehen diese Reaktionen aber nicht vereinzelt da, sie sind nur ein Beispiel einer ganzen Klasse von Vorgängen, deren Behandlung daher auch nach den landläufigen Anschauungen nie zum Ziel führen kann! Man muß sich vielmehr zuerst von diesen Ansichten frei machen und ganz neue Gesichtspunkte gewinnen, wenn man auf diesen Gebieten weiter kommen will.

Nimmt man ähnliche Umsetzungen mit Ferro-, Kupfer- oder Nickelsulfat vor, so zeigen sich die geschilderten Erscheinungen nur in viel schwächerem Maße, indem man stets etwa 3% Kieselsäure in den Filtraten findet, so daß auch hier die Umsetzung nicht nach den Formeln verläuft. Metall ist in den Filtraten nur, wenn ein Überschuß davon bei der Umsetzung angewandt wurde. Mit überschüssigem Kupfersulfat erhält man statt des sonst blauen Niederschlages einen grünen.

Die Farben der Niederschläge ändern sich mit dem Wassergehalt und besonders mit der Temperatur. Erhitzung macht die Farben dunkler, bei den blauen Kupfersilikaten findet zugleich ein Übergang von Blau in Grün statt, ähnlich wie bei dem Carbonat. Die Farben sehen recht hübsch aus (Demonstration), haben aber leider keine Deckkraft und somit keine technische Bedeutung.

Ich begnüge mich mit diesen Angaben; die weiteren Einzelheiten, so interessant sie auch sind, und so wichtige Anregungen sich auch an sie knüpfen lassen, führen hier zu weit. Auch genügen schon diese Proben, Ihnen zu zeigen, welch eine Fülle von Fragen durch die Beschäftigung mit den Silikaten angeregt wird, und wie viele davon für die allgemeinen Theorien unserer Wissenschaft die höchste Bedeutung haben.

Diskussion:

Prof. Dr. W. Sonne - Darmstadt fragt:

1. Läßt sich die in gallertartiger Form aus der Alkalischnmelze durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure direkt abfiltrieren und quantitativ bestimmen? (Nein!)

2. Wie groß ist der Einfluß des Eisens auf die Bildung der löslichen Kieselsäure? Der Eisengehalt der Gesteine ist bekanntlich der Abscheidung reiner Kieselsäure sehr hinderlich.

Jordis: Eisen ist außerordentlich störend! Mir ist es noch nicht gelungen, aus eisenhaltigem Material eine ganz eisenfreie SiO_2 zu erhalten. Auch die käuflichen Präparate enthalten häufig einige $\frac{1}{10}\%$. Über die solbildende Kraft kann ich nichts sagen.

3. Werden nicht, wenn nicht in Platingefäßen gearbeitet wird, aus dem Material der Gefäße (Glasur der Porzellanschalen) kleine Mengen bei der

Abscheidung der Kieselsäure gelöst, und befördern diese kleinen Mengen nicht die Bildung löslicher Kieselsäure?

Jordis: Eine gesteigerte Löslichkeit bei Benutzung von Porzellanschalen wurde nicht beobachtet. In ihnen setzt sich mit der Zeit eine, auch in Platinschalen auftretende rauhe Schicht ab. Wägungen an letzteren ergaben, daß es sich nur um $\frac{1}{10}$ Milligramme handelt, die keinen Fehler bedingen.

Zur Theorie des Gloverturnprozesses und über die Möglichkeit der Herstellung der Schwefelsäure in Türmen¹⁾.

Von Dr. M. NEUMANN-Cronberg i. T.

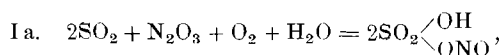
(Eingeg. d. 29./6. 1906.)

Ich habe nicht die Absicht, die Zahl der Schwefelsäurebildungstheorien um eine neue zu vermehren, ich beabsichtige auch nicht, in den Streit einzugreifen zwischen Lunge und Raschig, ich will vielmehr nur versuchen, Ihre Aufmerksamkeit auf einige bisher unbeachtete oder mit Gleichgültigkeit behandelte Gesichtspunkte zu lenken, die mir von genügender Wichtigkeit zu sein scheinen, den Gloverprozeß in einer modifizierten Anschauung erscheinen zu lassen. Wenn ich schließlich notgedrungen dazu komme, Raschigs Schlußfolgerungen, — denen Lunge (diese Z. 19, 884 [1906]) sich jüngst übrigens angeschlossen — abzulehnen, als ob Glover- und Kammerprozeß im Grunde identisch seien, so soll damit keine Stellungnahme gegen Raschigs sonstige, höchst interessante und lehrreiche Ausführungen präzisiert sein, zu der ich mich im übrigen nicht im geringsten berufen fühle.

Lunge ließ bekanntlich in seiner — auf den mit Naef angestellten fundamentalen Versuchen, die endgültig die Abwesenheit von freiem NO₂ in den Kammern feststellten, basierten — Kammertheorie die Oxydation der SO₂ durch N₂O₃ erfolgen und später, als durch Ramsay und andere erwiesen war, daß N₂O₃ bei der Kammertemperatur in NO + NO₂ dissoziiert sein müsse, eben durch dieses molekulare Gemisch, eine Ansicht, die er noch im Jahre 1905 Raschig gegenüber vertrat. Vor einem Monate etwa überrascht er uns nun mit einer fast ganz neuen, zusammen mit Berla aufgestellten Theorie (diese Z. 19, 883 ff. [1906]), die auf der alleinigen Wirksamkeit des bisher mit aller Macht verfehmten Peroxyds gegründet ist. Mit denselben Worten, mit denen er auf S. 663 seines Handbuches vom Jahre 1903 die ebenfalls dahin gehenden Ansichten der älteren Autoren ablehnt, könnte man seine heutigen modifizierten Anschauungen zurückweisen, die im Grunde nichts anderes sind als ein Zurückgreifen auf von ihm bereits Überwundenes, auf etwas, das

er Jahrzehnte lang auf das energischste selber bekämpft hat. „Keine Theorie des Kammerprozesses kann eine richtige sein, welche die Reduktion der Salpetergase zu NO als ein notwendiges Stadium hinstellt, denn dies würde jedenfalls zur Bildung von N₂O₄ und später von HNO₃ führen, welche beide bei regelmäßigem Kammerbetrieb nicht auftreten“. So äußert er sich selbst noch auf S. 670 seines Handbuches vom Jahre 1903, wobei zu bemerken ist, daß an verschiedenen Stellen des Buches das stöchiometrische Gemisch NO + NO₂ ausdrücklich als ein im Sinne von N₂O₃ wirksames bezeichnet wird. Es liegt meines Erachtens kein Anlaß vor, ihm auf seinen neuen Bahnen zu folgen, zumal in seinen neuen begründenden Ausführungen (diese Z. 19, 883—884 [1906]) manches zweifelhafte als wahrscheinlich, manches unerwiesene als Faktum angenommen zu sein scheint, und weil einem seiner, die neue Theorie begründenden Axiome mit großer Wahrscheinlichkeit jetzt schon der Boden entzogen ist, daß nämlich jenes Gemisch NO + NO₂ nicht in dem in Frage stehenden Zustand sei, durch Absorption in Alkali reines Nitrit zu liefern, also als N₂O₃ wirksam zu sein. Ich verweise dieserhalb auf die jüngsten Mitteilungen Le Blancs - Karlsruhe gelegentlich der Tagung der deutschen Bunsengesellschaft in Dresden, der Raschigs scharfsinnige Ansicht (diese Z. 19, 1294 [1906]) — mittels elektrischer Entladungen aus der Luft gewonnenes, aus zuerst entstandenem NO weiter oxydiertes N₂O₃ müsse sich quantitativ in Nitrit umwandeln lassen, falls die Absorption nur schnell genug erfolge — durch das Experiment glänzend bestätigt hat und den Schluß zieht auf ein selbst bei höheren Temperaturen im statu nascendi existenzfähiges und als solches wirksames N₂O₃, falls es eben sofort Gelegenheit findet, durch Aufnahme in Absorptionsmittel aus dem Gleichgewicht NO + NO₂ \rightleftharpoons N₂O₃ schnell genug entfernt und damit vor der Dissoziation bewahrt zu werden. Diese Voraussetzungen treffen in jeder Beziehung aber auch für die Kammer zu, in der das entstandene N₂O₃, ehe es Zeit zur Dissoziation findet, durch Einwirkung von SO₂, H₂O und O schnell zu Nitrosylschwefelsäure kondensiert wird. — Und diese fast radikale Meinungsänderung Lungen besonders wohl der neuen, noch nicht einmal isolierten und hinsichtlich ihrer Konstitution mit Sicherheit erforschten Zwischenstufe Nitrosulfonsäure oder, wie Lunge sie nennt, Sulfonitronsäure zu Liebe! Sollte es wirklich nicht möglich sein, auch diese Zwischenstufe in die alte Theorie einzureihen!

Ich will Lunge deshalb treuer bleiben als er sich selbst, da ich der Überzeugung bin, wie ich im folgenden nachzuweisen mich bemühen werde, daß seine alte Theorie im wesentlichen geeignet ist, allen an sie gestellten Anforderungen gerecht zu werden, so daß mir kein Grund vorzuliegen scheint, sie durch eine andere zu ersetzen, von der letzteres nicht behauptet werden kann. Sie lautete bekanntlich:



d. h. 1 Mol. in NO + NO₂ dissoziiertes N₂O₃ bildet 2 Mol. Nitrosylschwefelsäure, die durch Einwirkung von Wasser in 2 Mol. Schwefelsäure und sich wieder

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg 1906.