

gelbrot und scheiden beim Stehen Kristalle ab, so aus Eisessig glänzendrote Prismen, welche gegen 315° unter Dunkelfärbung und Sublimation schmelzen.

0,1876 g Sbst.: 0,4234 g CO_2 ; 0,0526 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber.: C 61,79; H 2,97.
 Gef.: C 61,55; H 3,13.

Diacetyl-1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon.

0,5 g Substanz wurden mit 2,5 ccm Eisessig, 1 ccm Essigsäureanhydrid und 0,25 g Natriumacetat zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz in goldgelbe Kristalle überging. Nach Vollendung der Reaktion wurde heiß filtriert und aus Eisessig umkristallisiert. Breite Nadeln, welche von 235° an sintern und bei 242° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie lösen sich in verdünnter Lauge sofort erst rot, dann blau, in Ammoniak blutrot, in konzentrierter Schwefelsäure bordeauxrot.

Tetraacetyl-1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon.

1 g Tetraoxanthrachinon wurde mit 7 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei die zuerst ausgeschiedene Diacetylverbindung wieder in Lösung ging. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde mit Wasser verrieben und aus Eisessig kristallisiert. Grünlichgelbe Nadelchen, welche nach vorherigen Sintern unter Gasentwicklung und Schwärzung bei $236-238^\circ$ schmolzen. Löst sich nur langsam in Alkali.

Der Acetylgehalt beider Substanzen wurde in der Weise bestimmt, daß gewogene Mengen durch halb- bis einstündiges Kochen mit verdünnter (bei der Tetraacetylverbindung mit konzentrierter) Natronlauge verseift wurden; man säuerte dann mit verdünnter Schwefelsäure an, trieb die Essigsäure mit Wasserdampf über und bestimmt sie titrimetrisch. Es wurden so befriedigende Werte erhalten (29,5 und 55,7 statt 33,7 und 54,5% Essigsäure).

1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon-3,6-disulfosäure.

Die Darstellung erfolgte wie bei der Sulfurierung des Rufiopins, und die wässrige Lösung der Disulfosäure

wurde mit Chlorkalium gefällt und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Chlorkalium umkristallisiert. Die Substanz zeigt ähnliche Eigenschaften wie die isomere Verbindung.

Dibrom-1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon.

Wird fein zerriebenes 1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon in 15 Teilen Alkohol suspendiert und Brom zugegeben, so erfolgt bald Lösung der Substanz und dann Ausscheidung des kristallisierten Halogenderivates. Die filtrierte Verbindung stieß beim Trocknen auf dem Wasserbade reichlich Bromwasserstoffdämpfe aus. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich und wurde durch Extraktion mit Eisessig im Soxhletapparat umkristallisiert, wobei goldgelbe Nadeln erhalten wurden.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}_2$. Ber.: Br 37,2.
 Gef.: Br 37,7.

In den Farbreaktionen ist gegenüber denen der halogenfreien Verbindung kaum eine Verschiedenheit vorhanden, die ammoniakalische Lösung ist wenig blauer. Die zugehörige Acetylverbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schwach gelbe Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von $236-238^\circ$ zeigten.

[A. 214.]

Nachricht.

Herr Prof. Roger Adams hatte die Freundlichkeit, mir Proben seines Tetraoxanthrachinons und der zugehörigen Tetraacetylverbindung zu übersenden. Wir konnten feststellen, daß die Vermutung, wonach das von Puntambeker und Adams als 1,2,5,6-Tetraoxanthrachinon bezeichnete Präparat in Wirklichkeit als 1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon anzusprechen ist, richtig war. Es ergibt sich dies daraus, daß nicht nur die Verbindung selbst mit dem aus Chrysazin (1,8-Dioxyanthrachinon) dargestellten Präparat identisch war, sondern auch die Tetraacetylverbindung in den Eigenschaften, einschließlich Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ($237-238^\circ$), keinen Unterschied zeigte.

Es ist also sowohl die Konstitution des 1,2,5,6-Tetraoxanthrachinons durch zwei unabhängige Bildungsweisen, vom 1,5- und vom 2,6-Dioxyanthrachinon ausgehend, gewährleistet, als auch die des 1,2,7,8-Tetraoxanthrachinons, nämlich aus 1,8-Dioxyanthrachinon durch Sulfurierung und Kalischmelze, sowie aus Opiansäure und Bromguajacol.

Beitrag zur Stöchiometrie der Silicate.

Von Prof. Dr. B. GOSSNER.
 Mineralogisches Institut der Universität München.
 (Eingeg. 8. November 1928.)

Einleitung.

Bei den natürlichen Silikaten ist es bekanntlich vielfach noch nicht möglich, die aus der Analyse sich ergebenden Molekularverhältniszahlen im Sinne einer befriedigenden formelmäßigen Darstellung der chemischen Zusammensetzung zu verwerten. In Fällen eines Aufbaues des Kristalles aus einer größeren Zahl von Oxyden oder eines mutmaßlich wenig einfachen Verhältnisses derselben im grundlegenden Bauplan ist die Aufgabe offenbar dadurch besonders schwierig gestaltet, daß sie als Summe einer größeren Zahl von Einzelfragen erscheint. Aber es gibt auch Silikate von anscheinend einfacher Zusammensetzung, bei welchen die Molekularverhältniszahlen der Analyse in ihrer Auswertung auf eine mutmaßliche formelartige Darstellung des stofflichen Bestandes sich nicht restlos in befriedigender Weise aufteilen lassen. Angesichts der so sich ergebenden Abweichungen vom zu erwartenden einfachen Verhältnis der Oxyde liegt die Frage nahe, ob bei Silikaten die stöchiometrischen Gesetze überhaupt in ihrer vollen

Strenge, wie etwa bei einfachen Salzen, wirksam seien.

Das bekannte Beispiel dieser Art mit einfacherem stofflichen Bestand ist der Nephelin, SiO_4AlNa . Aber es ist festgestellt, daß das Verhältnis $\text{SiO}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1 : 1$ aus den Analysen sich nicht genau errechnet, und daß die SiO_4 -Zahl immer etwas größer ist, als unserer einfachen Formel entspricht. Man könnte zunächst versuchen, den gefundenen Molekularverhältniszahlen durch eine weniger einfache Formel Rechnung zu tragen. Dieser Weg ist aber jetzt nicht mehr gangbar, nachdem die röntgenographische Untersuchung einigen Aufschluß hinsichtlich der Größe des Moleküls gewährt. Ein anderer Ausweg bietet sich in der Annahme ungewöhnlicher isomorpher Vertretungen. Dieser Weg ist aber vorerst noch sehr unsicher, da solchen Mutmaßungen ein ziemlich hoher Grad von Willkür anhaftet.

Andere Beispiele ähnlicher Art sind der Analcim und anscheinend die Gesamtheit der Zeolithe, wie sich früher¹⁾ bei einer statistischen Untersuchung zeigte.

¹⁾ Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont. 1922, 600.

Hierbei fällt in der Hauptsache wiederum immer die SiO_2 -Zahl zu groß aus.

Die scheinbare Abweichung vom Gesetz der konstanten Proportionen ist für die Beurteilung des stofflichen Bestandes von ziemlicher Bedeutung, und es erscheint wünschenswert, das Vorkommen und den Umfang einer solchen Abweichung einer Prüfung an anderen Silikaten zu unterziehen. Natürlich kommen hierfür nur Silikate mit verhältnismäßig einfacher Zusammensetzung in Betracht; nur bei solchen ist die Sicherheit für die richtige Deutung der Schwankungen in den Molekularverhältnissen hinreichend groß. Als Beispiele, welche dieser Anforderung genügen, können wir den Olivin und Glieder der Granat- und der Feldspatgruppe ansehen. Von solchen Mineralien haben wir unter kritischer Benützung der besten Methoden und unter Aufwendung möglichster Sorgfalt neue Analysen ausgeführt, über die wir im folgenden berichten wollen.

Den Gang der Analyse wollen wir in seinen Einzelheiten nicht ausführlicher beschreiben, als es zur Beurteilung der Genauigkeit notwendig erscheint. Wir haben uns im allgemeinen an die Vorschriften gehalten, die F. W. Hillebrand in seinem Buch über die Analyse von Silikaten gibt. Nur reinstes Material, von größeren Kristallen und Kristallbruchstücken stammend, kam zur Verwendung. Es wurde unter der Binokularlupe sorgfältig ausgesucht und im Falle der Notwendigkeit noch im Polarisationsmikroskop geprüft. Der Aufschluß der mangan- und eisenreichen Granaten vor dem Gasgebläse bereitete zunächst Schwierigkeiten. Es trat offenbar Reduktion ein, und der Platiniegel hatte an Gewicht zugenommen. Der Aufschluß erfolgt darum im elektrischen Ofen, wo sich eine Reduktion nicht mehr bemerkbar macht. Bei der Abscheidung der Kieselsäure unterblieb die Trocknung des Soda aufschlusses bei 120°; dafür wurde mehrere Male mit Salzsäure nach jeweiligem Filtern abgedampft. Die gewogene Kieselsäure wurde mit Flußsäure abgeraucht. Es blieb jeweils ein kleiner Rückstand, welcher den dreiwertigen Oxyden zugefügt wurde. Bei den sesquioxidreichen Silikaten wog dieser Rückstand 0,002 bis 0,003 g bei Anwendung von etwa 0,6 g Substanz. Sein Gewicht erhöhte sich nennenswert, wenn die Trocknung des Soda aufschlusses zur Abscheidung der Kieselsäure bei 120° erfolgte. Tonerde und Eisenhydroxyd wurden zweimal mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefüllt. Den geglühten Niederschlag schlossen wir mit Bisulfat auf. Wir erhielten auf diese Weise nochmals eine kleine Menge Kieselsäure: ihr Gewicht fiel ziemlich verschieden aus und betrug gewöhnlich 0,001 bis 0,003 g. Das Mangan füllten wir mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd, bei Anwesenheit größerer Mengen zweimal. Wo Alkalien zu bestimmen waren, erfolgte der Aufschluß mit einem Gemenge von Flußsäure und Salzsäure. Der Aufschluß mit dem Gemenge von Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid erscheint durch die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Alkali in der Zuverlässigkeit beeinträchtigt. Bezißlich der H_2O -Bestimmung sei auf frühere²⁾ Mitteilungen verwiesen. Wir verwandten immer eine größere Menge Substanz, etwa ein Gramm. In Vorversuchen wurde die Trocknung des Luftstromes geprüft, und wir haben im unzufriedensten Falle bei einer Versuchsdauer von etwa zwei Stunden eine Zunahme des Wägerohres um 0,002 g zu berücksichtigen. Um diesen Betrag haben wir die gefundene Menge Wasser jeweils verringert so daß also in unserer Tabelle die angegebenen Prozentzahlen für Wasser eher zu niedrig als zu hoch angesetzt sind.

Für jedes Silikat haben wir noch die Dichte bestimmt. Die angegebenen Werte s stellen das Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Messungen, z. T. nach der Pyknometermethode, z. T. nach der Schebemethode, dar.

Die Ergebnisse bringen wir im folgenden in möglichst kurzer Darstellung. A_1 und A_2 bedeuten eine erste und zweite Analyse, M das Mittel aus diesen beiden.

²⁾ Ztbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 1926, 307. Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 1928, Beil. — B. 58, 361.

Von größerer Bedeutung wird hier noch eine Statistik über eine größere Anzahl von Analysen, zumal wenn sie zeigt, daß die kleine Abweichung von einem einfachen Verhältnis nur nach einer bestimmten Seite hin sich geltend macht.

1. Olivin.

Wir haben folgende Proben des Silikates SiO_4Mg_2 untersucht³⁾:

1. Olivin aus Großschlattengrün, O.-Pf. Hellgrüne Kristallbruchstücke aus grobkörnigen Olivineinschlüssen in Basalt. $s = 3,350$.

2. Olivin vom Zeilberg bei Maroldsweisach, Rhön. Flaschengrüne Bruchstücke aus Olivineinschlüssen in Basalt. $s = 3,357$.

3. Olivin aus dem Basalt von Dockweiler, Eifel. $s = 3,346$.

4. Olivin aus dem Orient. Abgerollte Kristallstücke mit teilweiser Flächenumgrenzung. $s = 3,409$.

Tabellarische Zusammenstellung der gefundenen Prozentzahlen.

Nr.		SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O^*	Summe
1	A_1	41,47	—	8,98	—	46,72	2,26	0,86	—
	A_2	41,40	—	9,11	—	47,01	2,14	0,80	—
	M	41,44	—	9,04	—	46,86	2,20	0,83	100,37
2	A_1	40,98	0,06	10,16	0,09	48,38	—	0,82	—
	A_2	40,66	—	10,08	0,04	48,98	—	0,80	—
	M	40,82	0,06	10,12	0,06	48,68	—	0,81	100,55
3	A_1	41,70	—	7,88	—	49,65	—	0,86	—
	A_2	41,38	—	8,01	—	49,98	—	0,80	—
	M	41,54	—	7,95	—	49,81	—	0,83	100,13
4	A_1	40,53	—	11,23	—	47,57	—	0,80	—
	A_2	40,86	—	11,08	—	47,32	—	0,78	—
	M	40,70	—	11,15	—	47,45	—	0,79	100,09

³⁾ Die Werte sind hier etwas kleiner als in einer früheren Mitteilung über den Wassergehalt von Olivin (Ztbl. Mineral., Geol. Paläont., 1926, 307); der Abzug entspricht einer maximalen Wirkung der Fehlerquelle.

Tabelle der Molekularverhältniszahlen.

Nr.	MgO	FeO	CaO	SiO_2	H_2O
3	1,245 1,355	0,110	—	0,692	0,046
2	1,216 1,356	0,140	—	0,680	0,045
4	1,186 1,341	0,155	—	0,678	0,046
1	1,171 1,335	0,125 0,139	—	0,691	0,044

Die untersuchten Olivine Nr. 3, 2 und 4 enthalten also bei Vernachlässigung der H_2O -Menge etwa 10 Mol.-% Ferrosilicat, SiO_4Fe_2 ; das spezifische Gewicht steigt mit zunehmender Menge im allgemeinen an. Die größte Dichte besitzt allerdings der CaO-haltige Olivin, welcher etwa 9,5 Mol.-% SiO_4Fe und 3 Mol.-% SiO_4Ca , enthält.

Wir bilden nun das Verhältnis $V_1 = \text{SiO}_2 : \text{Me}'\text{O}$ ($\text{Me}' = \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Ca}$) und das Verhältnis $V_2 = \text{SiO}_2 : \text{Me}''\text{O}$ ($\text{Me}'' = \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Ca} + \text{H}_2$) und erhalten:

Nr.	3	2	4	1
V_1	1 : 1,96	1 : 1,99	1 : 1,99	1 : 1,93
V_2	1 : 2,03	1 : 2,06	1 : 2,05	1 : 2,00

³⁾ Unter Mitwirkung von Herrn A. R. Tourky.

In beiden Fällen finden sich erkennbare Abweichungen von dem zu erwartenden Verhältnis 1:2. Bei V₁ besteht durchweg ein Überschuß an SiO₂, bei V₂ erscheint die SiO₂-Menge zu klein.

Über die Rolle, welche die geringe Wassermenge spielen soll, können wir höchstens Vermutungen hegen. Man entschließt sich wohl nur ungern dazu, in größerem Umfang eine isomorphe Vertretung Mg = H₂ gelten zu lassen. Sehen wir von einer solchen ab, dann ergibt sich als Schlußfolgerung aus den vier Analysen, daß im Olivin ein kleiner Überschuß von Kieselsäure vorhanden ist. Übrigens hat bereits früher H. Bäcklund⁴⁾ eine größere Anzahl von Olivinanalysen berechnet; der kleine Überschuß an SiO₂ zeigt sich auch hier deutlich in seiner regelmäßigen Wiederkehr.

Ein Teil des Wassers mag wohl der isomorphen Vertretung Mg = H₂ seine Anwesenheit verdanken. Jedenfalls ist das Wasser selbst sehr fest gebunden, denn es entwischen nur ganz geringe Mengen, wenn das Silicatpulver ohne Sodazusatz im elektrischen Ofen auf 1100° erhitzt wurde. Welche Rolle dem Wasser im Olivin auch zukommen möge, es ergibt sich für dieses Silicat die Tatsache, daß im Verhältnis der einzelnen Oxyde Abweichungen von dem zu erwartenden einfachen Verhältnis SiO₂ : MeO = 1 : 2 vorkommen, welche durch einfache und bekannte isomorphe Vertretungen nicht zu erklären sind. Es sieht, um einen kurzen Ausdruck zu gebrauchen, so aus, als ob im SiO₂-Überschuß nicht die volle Gültigkeit der stöchiometrischen Gesetze gewahrt wäre.

Der Fall ist aber nicht in besonderem Maße kennzeichnend. Es handelt sich offenbar um kleinere Abweichungen, und es scheinen auch Olivine mit normalem Verhältnis häufig zu sein, solange wir den Wassergehalt unberücksichtigt lassen. Eine Statistik an neueren Analysen ergibt aber immerhin, daß anscheinend ein erkennbarer Überschuß an MeO nicht vorkommt. Die wichtigste Abweichung vom normalen Verhältnis liegt in dem kleinen, aber deutlich erkennbaren Wassergehalt.

2. Almandin.

Von diesem Glied der Granatgruppe stand uns sehr gutes Material aus dem bayerischen Wald zur Verfügung. Nr. 1 (s = 4,265) ist Almandin von Irschenrieth, O.-Pf. Dort finden sich Kristalle von der Form des Rhombendodekaeders in großen Ausmaßen auf pegmatitischer Lagerstätte. Nr. 2 und 3 stammen von Pleystein, O.-Pf. Die Kristalle finden sich eingewachsen in einer grobkristallinen granitischen Grundmasse mit viel Muskovit. Die Lagerstätte ist offenbar auch als pegmatitisch anzusprechen. Nr. 2 und 3 kommen vom gleichen Fundort, entstammen aber zwei verschiedenen Handstücken, und es ist bemerkenswert, daß sie stofflich zwar sehr ähnlich, aber doch nicht vollkommen identisch sind. Es zeigt sich dies vor allem bei der Dichtebestimmung; es ist s = 4,228 (Nr. 2), bzw. s = 4,025 (Nr. 3).

Die analysierten⁵⁾ Granaten mit dem grundlegenden Bauplan 3SiO₃Fe · Al₂O₃ haben einen ungewöhnlich hohen MnO-Gehalt. F. Machatschki⁶⁾ hat neuerdings ebenfalls Almandin mit viel Manganoxyd aus pegmatiti-

⁴⁾ Trav. Musée geolog. Pierre le Grand près L'Acad. Imp. de St. Pétersbourg 3, 77 [1909].

⁵⁾ Mit der Durchführung der experimentellen Untersuchung waren die Herren M. Arm und F. Spielberger betraut; die folgende Analyse von Sanidin lieferte Herr O. Kraus.

⁶⁾ Ztrbl. f. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 1927, 240.

schen Lagerstätten beschrieben. Es scheint eine gewisse Regel zu bestehen, wonach MnO-reiche Almandine in größerer Häufigkeit auf pegmatitischer Lagerstätte sich vorfinden.

Tabelle der Prozentzahlen.

Almandin Nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
1	A ₁	36,16	22,25	1,17	29,75	6,86	1,21	2,81
	A ₂	36,05	22,19	1,31	—	—	—	—
	M	36,10	22,22	1,24	29,75	6,86	1,21	2,81
2		36,24	22,25	0,79	28,80	8,81	1,31	1,49
3		36,79	22,11	1,85	27,61	9,05	1,54	1,74
								100,69

Ein nennenswerter Gehalt an Wasser wurde bei diesen Granaten nicht gefunden.

In der Zusammensetzung ist die Verschiedenheit nicht so groß, wie man sie angesichts der ziemlich verschiedenen Dichtewerte erwarten sollte. Die Beziehung zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung scheint nicht ganz einfacher Art zu sein. Im vorliegenden Falle haben die Almandine mit dem größeren FeO-Gehalt auch ein höheres spezifisches Gewicht.

Auf die Erscheinung, daß beim Almandin unzweifelhafte Abweichungen vom Verhältnis SiO₂ : MeO : Me₂O₃ = 3 : 3 : 1 vorkommen, hat bereits J. Uhlig⁷⁾ hingewiesen. Die Versuche einer Deutung sind aber nicht ganz befriedigend ausgefallen. Um die Frage eingehender zu prüfen, fügen wir den drei obigen Analysen noch einige weitere bei, welche wir Dölters Handbuch der Mineralchemie entnehmen, wo sie unter Nr. 39, 40, 46, 52 und 53 angeführt sind. Für die Gesamtheit von acht Analysen ergibt sich dann folgende

Tabelle der Molekularverhältniszahlen.

Analyse Nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO
1	0,602	<u>0,218</u> 0,226	0,008	<u>0,413</u> 0,589	0,096	0,030	0,050
2	0,604	<u>0,218</u> 0,223	0,005	<u>0,400</u> 0,583	0,124	0,033	0,026
3	0,613	<u>0,217</u> 0,228	0,011	<u>0,383</u> 0,580	0,128	0,038	0,031
39	0,622	<u>0,214</u> 0,220	0,006	<u>0,453</u> 0,593	0,026	0,057	0,057
40	0,622	<u>0,190</u> 0,210	0,020	<u>0,492</u> 0,583	0,018	0,030	0,043
46	0,634	<u>0,193</u> 0,207	0,014	<u>0,438</u> 0,614	0,018	0,068	0,088
52	0,626	<u>0,204</u> 0,208	0,004	<u>0,372</u> 0,627	0,095	0,120	0,040
53	0,619	<u>0,205</u> 0,213	0,008	<u>0,463</u> 0,592	0,069	0,031	0,029

Aus dieser Tabelle ergibt sich eine Schlußfolgerung bezüglich des Molekularverhältnisses. Bilden wir mit der Summe (FeO + MnO + MgO + CaO) eine silicatische Komponente SiO₃Me, dann ergibt sich ein Verhältnis SiO₃Me : Me₂O₃ wie folgt:

⁷⁾ Verhandl. d. naturw. Vereins d. pr. Rheinlande u. Westfalen 67, 307 [1910].

Analyse Nr.	$\text{SiO}_3\text{Me} : \text{Me}_2\text{O}_3 =$
1	0,599 : 0,226 = 2,61 : 1
2	0,583 : 0,223 = 2,61 : 1
3	0,500 : 0,228 = 2,54 : 1
39	0,593 : 0,220 = 2,70 : 1
40	0,583 : 0,210 = 2,80 : 1
46	0,613 : 0,207 = 2,96 : 1
52	0,628 : 0,208 = 3,0 : 1
53	0,592 : 0,213 = 2,78 : 1

Abgesehen von Nr. 52 ist also durchweg ein Überschuß an Al_2O_3 vorhanden. Für diese Abweichung vom normalen Verhältnis 3 : 1 finden wir eine einfache Erklärung. Es wirkt hier die bekannte isomorphe Vertretung $\text{SiFe} = \text{Al}_2$. Wir können für einige dieser Analysen die folgende Verteilung der Oxyde vornehmen:

Analyse Nr.	$3\text{SiO}_3\text{Fe}$	Al_2O_3	Überschuß SiO_2
1	0,589 SiO_3Fe 0,022 Al_2O_3 0,611	0,204	+ 0,013
2	0,583 SiO_3Fe 0,022 Al_2O_3 0,605	0,201	+ 0,021
3	0,580 SiO_3Fe 0,026 Al_2O_3 0,606	0,202	+ 0,033
39	0,593 SiO_3Fe 0,017 Al_2O_3 0,610	0,203	+ 0,029

Die Analysen entsprechen also zunächst der Zusammensetzung $3\text{SiO}_3\text{Fe} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, wobei allerdings noch der zweiatomigen Vertretung $\text{SiFe} = \text{Al}_2$ eine gewisse Rolle zukommt. Ihr Umfang ist zwar nicht sehr groß, sie macht sich aber in den Molekularverhältniszahlen stark bemerkbar. Es scheint durchaus einseitig etwas Al_2 , das Atompaar SiFe zu ersetzen; der maximale Betrag ist nach unserer Tabelle etwa drei Mol-Prozente. Diese durch Isomorphie zu erklärende Abweichung scheint beim Almandin ganz regelmäßig vorzukommen.

Für die weitere Abweichung in den Verhältniszahlen, angezeigt in dem Überschuß von Kieselsäure, finden wir nicht so leicht eine Deutung. Diese Abweichung zeigt sich am deutlichsten im Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{MeO}$ und besteht in einem zwar kleinen, aber immer — mit Ausnahme von Nr. 52 — erkennbaren Überschuß an SiO_2 ; man entnehme dazu der Tabelle der Molekularverhältniszahlen die Werte für SiO_2 und die Summe ($\text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO} + \text{CaO}$). Wir erkennen sonit für unser Silicat die gleiche Tatsache wie für den Olivin: Im Verhältnis von SiO_2 zur Summe der Oxyde der zweiwertigen Metalle ergibt sich eine bestimmte Abweichung von dem zu erwartenden einfachen Verhältnis, welches beim Almandin 1 : 1 sein sollte. In beiden Fällen ist die Abweichung von der gleichen Art und besteht in einem kleinen Überschuß an SiO_2 .

Die ziemlich beträchtlichen Abweichungen im Verhältnis $\text{MeO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ sind durch die isomorphe Vertretung $\text{SiFe} = \text{Al}_2$ tatsächlich ausgeglichen und können darum als nicht bestehend angesehen werden. Es liegt also ein ganz ähnlicher Fall vor, wie er bei den Zeolithen oder auch beim Nephelin bekannt ist. Dort läßt sich ein konstant wiederkehrendes Verhältnis $\text{SiO}_3\text{Na}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ feststellen, während in der Molekülzahl der restlichen Kieselsäure eine gewisse Abweichung von einem einfachen Verhältnis sich kundtut.

Beim Almandin ist unter Berücksichtigung der isomorphen Vertretung $\text{SiFe} = \text{Al}_2$ das konstante Verhältnis $\text{SiO}_3\text{Fe} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ erreicht. Dann bleibt aber, anscheinend regelmäßig, noch ein kleiner Überschuß an Kieselsäure. Eine solche Abweichung vom normalen Verhältnis scheint beim Almandin sehr häufig vorzukommen. Von unseren acht Analysen weisen sieben, also 90%, einen deutlich erkennbaren SiO_2 -Überschuß auf; bei keiner ist ein Abweichen nach der anderen Seite, also ein Mangel an Kieselsäure, zu verzeichnen.

3. Sanidin.

Wir wollten noch den Feldspat in den Bereich unserer Untersuchungen einbeziehen und haben zunächst den schönen wasserhellen Sanidin von Wehr, Laacher See, analysiert. Nachdem sich aber hierbei ein bemerkenswertes Resultat nicht ergab, wurde die Untersuchung mit Rücksicht auf Zeitmangel nicht weiter fortgesetzt.

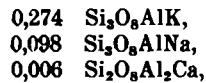
Wir wollen aber doch das Ergebnis der Analyse mitteilen:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	H_2O	Summe
A_1	64,52	18,91	0,37	12,70	3,22	0,30	0,40	
A_2	64,70	18,54	0,30	13,05	2,95	0,44	—	
M	64,61	18,72	0,33	12,87	3,08	0,37	0,40	100,38

Die Dichte ist $s = 2,568$. Bemerkenswert ist auch hier ein kleiner Wassergehalt. Die Molekularverhältniszahlen werden:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO
0,183	0,002	0,137	0,049	0,186	0,006

Das ergibt:



oder einen Orthoklas mit etwa 25 Mol.-% Albit. Eine Abweichung vom Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Alkali} = 6 : 1$ liegt auch hier vor. Die gefundene SiO_2 -Zahl 1,077 ist beachtlich kleiner als der für die obige Zusammensetzung berechnete Wert 1,128. Bei unserem SiO_2 -reichen Silicat liegt also die Abweichung jetzt nach der entgegengesetzten Seite; die Analyse ergibt einen erkennbaren Mangel an Kieselsäure.

Zusammenfassung.

Bei den Silicaten kommen gewisse Abweichungen von den einfachen Zahlen des Molekülverhältnisses vor, welche mit den üblichen Vorstellungen von den isomorphen Vertretungen nicht mehr erklärt werden können. Beim Almandin erscheint die Abweichung sehr deutlich ausgeprägt. Gegenüber dem einfachen Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{MeO} = 1 : 1$ zeigt sich mit großer Regelmäßigkeit ein kleiner Überschuß an SiO_2 . Diese Tatsache ist analog der bei Nephelin und Zeolithen festgestellten Erscheinung, wonach im Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ (oder CaO) sich ein Überschuß an SiO_2 vorfindet. Beim Olivin ist der SiO_2 -Überschuß nicht so deutlich erkennbar. Dafür zeigt sich die Abweichung in einem kleinen H_2O -Gehalt.

Für eine Erklärung scheinen nur zwei Möglichkeiten zu bestehen. Die erste besteht in der Annahme, daß der Silicatkristall gewisse Lücken in seinem Bau aufweist. An der Almandinanalyse Nr. 3 wollen wir diese Vorstellung erläutern. Wir nehmen an, daß der SiO_2 -Überschuß in gleicher Weise, nur mit einer Lücke in seinem Bestand, im Kristallbau wirksam sei wie die Kom-

ponente SiO_4Fe und erhalten dann folgende Verteilung der Molekularverhältniszahlen:

$3\text{SiO}_4\text{Fe}$	Al_2O_3
0,033 SiO_2	
0,580 SiO_3Me	
0,018 Al_2O_3	
0,631	0,210

Ein der Zahl 0,033 entsprechender Betrag von SiO_2 wäre also nicht durch MeO abgesättigt. Es sind etwa 5 Mol.-% der Komponente $3\text{SiO}_4\text{Fe}$. An gewissen Orten im Kristall finden sich also Lücken durch Ausfallen einer kleinen Menge FeO . Diese Annahme würde nichts anderes bedeuten, als daß im Silicatkristall die stöchiometrischen Gesetze nicht streng erfüllt sind, daß hier geringe Abweichungen von ihnen vorkommen.

Eine zweite Möglichkeit einer Deutung wäre auf dem Gebiet der Isomorphie zu suchen. Die notwendigen Ver-

tretungen brauchen allerdings nur in sehr geringem Umfang wirksam sein. Aber gerade dadurch ist ihre Auffindung erschwert oder vorerst unmöglich gemacht. Silicium und Aluminium haben beispielsweise Ähnlichkeiten in den Ionenradien und gewisse Ähnlichkeiten in ihrem chemischen Charakter. Eine gewisse engbegrenzte isomorphe Vertretung liegt damit wohl nicht ganz außerhalb jeder Möglichkeit. Wir müssen es jedoch vorerst unterlassen, bestimmte Ansichten über solche Vertretungen von sehr geringem Umfang auszusprechen und wollen uns somit mit der Feststellung begnügen, daß die Analyse von selbst einfach gebauten Silicaten Abweichungen von den Molekularverhältniszahlen ergeben, welche durch die üblichen Vorstellungen von den isomorphen Vertretungen nicht erklärt werden können, und daß bei Silicaten mit kleiner SiO_2 -Zahl (Olivin, Almandin, Nephelin, auch verschiedene Zeolithe) die Abweichung in einem kleinen Überschuß an Kieselsäure zum Ausdruck gebracht werden kann.

[A. 208.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Kalibestimmung in Mischdüngern.

Von A. STEIN.

Mitteilung der Kaliforschungs-Anstalt, Berlin.

(Eingeg. 1. Dezember 1928.)

Die landwirtschaftlichen Untersuchungsstellen verfügen zur Zeit noch nicht über eine allgemein anerkannte Methode zur Untersuchung von Mischdüngern, insbesondere gilt dies für die Kalibestimmung. Es handelt sich dabei nicht um eine Unsicherheit bei der Feststellung der Form, in der das Kali zur Abscheidung zu bringen ist, denn hierfür kommen im allgemeinen nur zwei Kaliumverbindungen in Frage, bekanntlich das Kaliumplatinchlorid und das Kaliumperchlorat. Der Weg bis zur Abscheidung des Kaliums in der einen oder anderen Form aber ist noch strittig, besonders dann, wenn es in Gegenwart von Ammonium-, Phosphorsäure- und Salpeterverbindungen bestimmt werden muß. Eine der zur Zeit üblichen Methoden zur Analyse der Mischdünger¹⁾ ist folgende²⁾:

20 g Substanz werden in Wasser gelöst (evtl. unter Zusatz von etwas Salzsäure) oder mit Wasser ausgekocht. Die Lösung wird alsdann auf ein Liter gebracht und filtriert. Vom Filtrat werden 200 ccm zum Sieden erhitzt und mit Chlorbarium versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Hierauf wird Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt, das abgekühlte Gemisch auf 400 ccm gebracht, gut durchgeschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 200 ccm unter Kochen mit Ammoniumcarbonat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Durch diesen Zusatz von Reagenzien wird die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und der Überschuß des zugesetzten Bariumhydroxydes entfernt.

„Das erkalte Gemisch wird zu 400 ccm aufgefüllt und filtriert. 200 ccm vom Filtrat werden in einer Platinenschale zur Trockne eingedampft und nach vorherigem Erhitzen auf 130—150° bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammoniumsalze schwach geäugt. Der Rückstand, entsprechend 1 g Substanz, wird mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, in einer Porzellanschale eingeengt, mit Überchlor-säure oder mit Platinchlorid versetzt, dann weiter eingedampft und schließlich das Kaliumperchlorat oder das Kaliumplatinchlorid filtriert, ausgewaschen und zur Wägung gebracht. Das

Kaliumplatinchlorid kann auch nach der Methode von Finkener³⁾ im Wasserstoffstrom, mit Leuchtgas nach Neubauer⁴⁾ oder mit Ameisensäure oder mit Oxalsäure nach Klinkerfues⁵⁾ reduziert und der Platinrückstand gewogen werden. Ebenso gute Resultate liefern die anderen Reduktionsmethoden mit Zinkstaub nach Feit und Böckmüller⁶⁾ oder Diamant⁷⁾ oder mit Magnesiumstaub nach Fabre⁸⁾, bei denen das Chlor titriert und aus dem Chlorgehalt der Gehalt an Kali berechnet wird.

Die von uns ausgeführten Untersuchungen sollten nun Klarheit darüber bringen, ob sich bei der oben beschriebenen Methode der Analyse von Mischdüngern nicht zunächst der Zusatz von Ammoniumcarbonat und das Wegglihen der Ammoniumsalze vermeiden läßt, da hierdurch erfahrungsgemäß leicht Fehler entstehen.

Wird zu schwach geäugt, bleiben leicht Ammoniumsalze zurück, die dann als Kali bestimmt werden; bei zu starkem Glühen treten Verluste an Kali auf, und die Resultate fallen zu niedrig aus.

Die Lösung ist, nach der Ausfällung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid und der Phosphorsäure mit Barytwasser oder Kalkmilch, wie bei der Bestimmung des wurzellostlichen Kalis nach der Keimpflanzenmethode von Neubauer, schwach alkalisch. Wird mehr als zur Fällung der Phosphorsäure benötigtes Erdalkali zugefügt, dann müßte sich durch Kochen das Ammoniak des Mischdüngers austreiben lassen. Da im Filtrat vorhandenes Barium⁹⁾, Calcium oder Magnesium die Bestimmung des Kalis nach der Perchloratmethode nicht stören, so ließe sich gegen die Ausführung in ihrer Schnelligkeit nichts einwenden. Aber unsere nachfolgenden Untersuchungen zeigen deutlich, daß die Genauigkeit zu wünschen übrig läßt.

¹⁾ Pogg. Ann. 29, 637 [1867].²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 39, 481 [1900]; 43, 14 [1904]; 48, 311 [1907]. Schmitz, Chem.-Ztg. 33, 1127 [1909].³⁾ Chem.-Ztg. 29, 77 u. 1085 [1905].⁴⁾ Tietjens-Römer, Laboratoriumsbuch für die Kaliproduktion 1910, S. 31, u. Post, Chem. Techn. Analyse, 3. Aufl., Bd. I, S. 919.⁵⁾ Chem.-Ztg. 22, 99 [1898]. ⁶⁾ Ebenda 20, 502 [1896].⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 1891, S. 691, u. 1892, S. 298.¹⁾ König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Aufl., S. 151 [1898].²⁾ Tietjens-Römer, Laboratoriumsbuch für die Kaliproduktion, Halle a. d. S. 1910, nach den vom Verein deutscher Düngerfabrikanten herausgegebenen Analysenmethoden, S. 48.