

#### 41. W. Pukall: Wasserglas und Alkalisilicate.

(Eingeg. am 10. Januar 1916; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. F. Mylius.)

Schmilzt man Kieselerde mit der erforderlichen Menge Kaliumcarbonat oder auch mit einem Überschuß an dieser Verbindung zusammen, so entsteht Kaliummetasilicat,  $K_2SiO_3$ , denn nach H. Rose<sup>1)</sup> vermag 1 Mol. Kieselerde nicht mehr als 1 Mol. Kohlendioxyd auszutreiben. Die glasartige Masse zieht an der Luft Wasser an und zerfließt; eine schon um 1640 von Helmont gemachte Beobachtung. Glauber nannte diese Flüssigkeit Liquor silicium oder Kiesel Feuchtigkeit.

Im Jahre 1818 entdeckte Fuchs in München<sup>2)</sup> das Kaliumtetrasilicat,  $K_2Si_4O_9$ , und gewann es gleichfalls durch Zusammenschmelzen von 45 Tln. Quarz, 30 Tln. Pottasche und 3 Tln. Holzkohlenpulver. Diese Verbindung zerfließt zwar nicht an der Luft, löst sich aber im Wasser, weshalb er sie mit dem Namen Wasserglas bezeichnete. In gleicher Weise gewann Fuchs das Natriumtetrasilicat,  $Na_2Si_4O_9$ , oder das Natron-Wasserglas, indem er 45 Tle. Quarz mit 23 Tln. wasserfreiem Natriumcarbonat und 3 Tln. Holzkohlenpulver zusammenschmolz, als eine durchsichtige, gelblich oder bräunlich gefärbte, glasartige Masse, welche als Pulver in kochendem Wasser sich zu einer dicken Flüssigkeit auflöst.

Bei Anwendung überschüssigen Natriumcarbonats bildet sich dagegen stets das Trisilicat,  $Na_3Si_3O_{10}$ , und beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle das Natriummetasilicat,  $Na_2SiO_3$ , das sich nach Yorke<sup>3)</sup> in Wasser klar löst. Über Schwefelsäure eingedunstet, scheidet die Lösung Krystalle derselben Verbindung mit 7 Mol. Krystallwasser aus. Petersen<sup>4)</sup> berichtet über ein anderes, in zollgroßen, monoklinen Krystallen auftretendes Hydrat derselben Verbindung mit 5 Mol. Krystallwasser. Von einer Krystallisationsfähigkeit aller übrigen erwähnten Alkalisilicate wird nichts berichtet.

In neuerer Zeit begannen die Wassergläser sowohl wie das krystallisierte Natriummetasilicat dadurch ein erhöhtes Interesse zu gewinnen, daß man bei den Versuchen zur Darstellung der übrigen Metallsilicate vielfach von ihnen ausging und bei der Gelegenheit auch sie selber einer näheren Untersuchung unterwarf.

So hatte Kohlrausch aus der Leitfähigkeit von Natriumsilicat-Lösungen geschlossen, daß dieses Salz in Lösungen vollkommen

<sup>1)</sup> Gilberts, Ann. 73, 84. <sup>2)</sup> D. 142, 365 u. 427. <sup>3)</sup> Phil. Trans. 1857.

<sup>4)</sup> B. 5, 409 [1872].

hydrolytisch gespalten sei, also eine Lösung von Natronlauge und kolloidalen Kieselsäure darstelle. Zu demselben Ergebnis gelangten L. Kahlenberg und A. T. Lincoln<sup>1)</sup> auf Grund von Gefrierpunktsbestimmungen.

Eine lange Reihe gediegener Abhandlungen über Alkali-, Alkalierd- und Metallsilicate verdankt die Wissenschaft den eingehenden Untersuchungen von E. Jordis mit seinen Schülern. Jordis und Kanter<sup>2)</sup> zeigten zunächst, daß Natriumsilicat bei der Dialyse nicht in NaOH und  $H_2SiO_3$  zerfällt, sondern in  $2NaOH + Na_2Si_2O_5, aq$ , welches durch die Membran geht, also ein Krystalloid ist. In weiteren Abhandlungen lehrt Jordis<sup>3)</sup> eine bequeme Art der Gewinnung krystallisierten Natriummetasilicats mit 6—10 Mol. Krystallwasser aus reinem Natriumwasserglas kennen. Versetzt man dieses letztere mit soviel NaOH, daß das Verhältnis  $3Na:1SiO_2$  sich herstellt, so ist die Bedingung zur Abscheidung krystallisierten Natriummetasilicats gegeben. Das Salz läßt sich durch Umkrystallisieren aus 1*n*-NaOH und Abwaschen mit 50-prozentigem Alkohol rein gewinnen. Ein krystallisiertes Kaliumsilicat wurde nicht erhalten. In einer späteren Abhandlung über die Darstellbarkeit von Metallsilicaten auf nassem Wege studiert Jordis<sup>4)</sup> die Umsetzungen zwischen Natriummetasilicat und den Schwermetallsalzen, indem er davon dem einfach darstellbaren Salz  $Na_2SiO_3 + 8H_2O$  ausgeht. In der Fortsetzung dieser Untersuchungen finden Jordis und Hennis<sup>5)</sup>, daß Lösungen von  $Na_2Si_2O_5$  oder  $2NaHSiO_3$ , die analytisch identisch sind, sich genau so verhalten, wie Lösungen von  $Na_2SiO_3$ . Versuche zur Darstellung von krystallisierten Kaliumsalzen von Jordis<sup>6)</sup> führten zunächst zu keinem scharf umrissenen Ergebnis.

Läßt man Wasserglas oder Alkalisilicat-Lösung genügender Konzentration einige Monate lose verschlossen oder offen an der Luft stehen und zersetzt dann mit HCl, so entwickelt sich deutlich Chlorgas neben HCl. Jordis<sup>7)</sup> schließt aus diesem Verhalten auf die Möglichkeit von Persilicaten. Mit Erdenbrecher stellte Jordis<sup>8)</sup> eine Reihe von Natriumsilicaten mit  $nH_2O$  dar und kommt zu dem Schluß, daß Hydrate mit weniger als  $6H_2O$  noch unsicher, aber wahrscheinlich sind. Am leichtesten entstehen rhombische Krystalle bei dem Salz mit  $9H_2O$  und zwar besonders gut aus alkalischer Lösung. Das Salz mit  $6H_2O$  bildet monokline Krystalle. Aus der

<sup>1)</sup> Am. Soc. **20**, 194—201.

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. **8**, 678—684.

<sup>3)</sup> Z. Ang. **20**, 1410—1412 und Z. a. Ch. **56**, 296—319.

<sup>4)</sup> J. pr. [2] **77**, 226—237.

<sup>5)</sup> J. pr. [2] **77**, 238—261.

<sup>6)</sup> Z. a. Ch. **58**, 98—101.

<sup>7)</sup> Ch. Z. **38**, 221—222.

<sup>8)</sup> Ch. Z. **38**, 922.

Mutterlauge wurden dann nach 2 Tagen noch Rhomben mit  $9\text{H}_2\text{O}$  gewonnen. F. Mylius und Groschuff<sup>1)</sup> verwendeten zu ihrer Untersuchung über das Vorkommen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kieselsäure eine Lösung des Natriumdisilicats,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , welches nach Kohlrausch<sup>2)</sup> der Hauptbestandteil des gelösten Wasserglases ist.

Als ein gut definiertes Natriummetasilicat beschreibt K. A. Vesterberg<sup>3)</sup> das von ihm aus Natron-Wasserglas dargestellte Natriummetasilicat-enneahydrat, während W. Pukall<sup>4)</sup> nicht nur ein wundervoll in monoklinen Säulen oder Tafeln krystallisierendes Hydrat seines schon früher erwähnten wasserfreien<sup>5)</sup>, krystallisierten Natriummetasilicats, sondern auch eine einfache Methode zur Darstellung der wasserfreien Kalium- und Natriumdisilicate,  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , in beliebiger Menge und im krystallisierten Zustande kennen lehrt.

Bei seinen Untersuchungen über die Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalicarbonaten und Kieselsäure war auch P. Niggli<sup>6)</sup> auf die krystallisierten Alkalisalze der Dikieselsäure gestoßen. P. Niggli und George W. Morey<sup>7)</sup> versuchten dann, durch Einführung der hydrothermalen Synthese in die Silicatforschung, dieser einen neuen und vielversprechenden Impuls zu geben. So gelang es G. W. Morey und C. N. Fenner<sup>8)</sup> auf diesem Wege, den bereits erwähnten Alkalisilicaten eine neue, die von ihnen Kaliumwasserstoffdisilicat  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 = 2\text{KHSi}_2\text{O}_5$  genannte, schön krystallisierte Verbindung hinzuzufügen.

Ein ganz ähnlicher Gedankengang wie der der hydrothermalen Synthese, d. h. Einwirkung von wenig Wasser in Dampfform bei erhöhten Hitzegraden und entsprechend verstärktem Druck auf silicatbildende Stoffe — lag auch den Versuchen W. Pukalls<sup>9)</sup> gelegentlich der Darstellung von wasserhaltigen Alkalialuminosilicaten im zugeschmolzenen Glasrohr, zunächst nur in Dauerversuchen bei der Temperatur des Wasserbades zugrunde. Weil nun das an derselben Stelle erwähnte Verfahren zur Darstellung beliebiger Mengen krystallisierter Alkalidisilicate durch bloßes Erhitzen und Einhalten eines Hitzegrades in der Nähe des Schmelzpunktes während einiger Stunden bei den höher silicierten Alkalisilicat-Schmelzen versagte, lag es nahe, die Einwirkung geringer Mengen gespannten Wasserdampfes zunächst nur auf sie selber, demnächst aber auch im Gemenge mit Tonerde und anderen Körpern basischer Natur zu studieren. Die Be-

<sup>1)</sup> B. 39, 116—125 [1906].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 12, 773.

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 88, 341—348.

<sup>4)</sup> Silicat-Ztschr. 2 [1914]. <sup>5)</sup> B. 43, 2078 [1910]. <sup>6)</sup> Z. a. Ch. 84, 31—35.

<sup>7)</sup> Am. Soc. 35, 1086—1130. Z. a. Ch. 83, 369—416.

<sup>8)</sup> Am. Soc. 36, 215—230.

<sup>9)</sup> Silicat-Ztschr. 2, 8 [1914].

schaffung hierzu geeigneter Vorrichtungen, wie sie Morey und Niggli zu Gebote standen und stehen, aus eigenen oder aus Anstaltsmitteln erwies sich allerdings von vornherein als ausgeschlossen, so daß nur übrigblieb, diejenigen Hitzegrade und Drucke in Anwendung zu bringen, welche sich in den bekannten Einschmelzröhren aus Glas in dem sog. Schießofen erzielen lassen. Dieser Mangel erwies sich in der Folge allerdings als ein großer Vorteil insofern, als es gelang, bei eben diesen niederen Temperatur- und Druckverhältnissen gerade bei den Alkalisilicat-Schmelzen noch viel weitergehende Erfolge zu erzielen und zu noch viel umfangreicheren Aufschlüssen über die Natur der Kieselsäure und der Alkalisilicate zu gelangen, wie sie den Genannten mit ihrer so sehr viel besseren Ausrüstung meines Wissens auf diesem Sondergebiet bisher nicht beschieden waren.

Zur Untersuchung gelangten zunächst eine Reihe einfacher Schmelzen aus Alkalibicarbonaten und feinst gemahlenem Hohenbockaer Glassand. Die Bicarbonate der Alkalien eigneten sich besonders gut wegen ihrer Reinheit und der erwähnte Glassand nicht nur wegen desselben Umstandes, sondern auch, weil das beim Einschmelzen bei Gegenwart von viel Carbonat auftretende Schäumen und Übersteigen besser als bei der Anwendung von Kieselsäure-hydrat hintangehalten werden konnte. Wie schon an anderer Stelle beschrieben<sup>1)</sup>, hatte der Sand vorher ein 9200 - Maschensieb durchsunken und war, auf das innigste mit dem in gleicher Weise behandelten Bicarbonatpulver gemischt, mit Hilfe einer geräumigen Platinschale in einer kleinen Gasversuchsmuffel bei der Temperatur von wenig mehr als Goldschmelzhitze (ca. 1050°) zu mehr oder weniger klaren Gläsern verschmolzen worden. In Frage kamen zunächst Mischungen im Verhältnis von 1:1 bis 6:1

- |   |   |
|---|---|
| 1. $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  | 7. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$   |
| 2. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ | 8. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  |
| 3. $3\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ | 9. $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  |
| 4. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ | 10. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ |
| 5. $5\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ | 11. $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ |
| 6. $6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ | 12. $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ |

Die Strengflüssigkeit nahm mit steigendem Kieselsäuregehalt allerdings zu, indessen lange nicht in der Weise, wie man das hätte erwarten sollen. Bei der Schmelze 6 zeigten sich nur einige trübe, mit Gasbläschen durchsetzte Anteile, ebenso bei 11, während 12 nur stark gesintert war. Sämtliche Gläser wurden nun, gröblich ge-

<sup>1)</sup> Silicat-Ztschr. 2 [1914].

pulvert, ein zweites Mal eingeschmolzen und zwar die leichtflüssigeren bei der nämlichen Schmelzhitze, die übrigen dagegen in einer Scharf-feuermuffel bei ca. 1270° (Segger-Kegel 7). Schmelze 6 war nunmehr klar, dagegen bildete 12 eine weiße, sehr harte, zuckerartige Masse, während 5 zwar vollkommen niedergeschmolzen, aber noch nicht völlig klar erschien.

Beim Pulvern der Gläser zeigte sich, daß 1 aus der Luft sehr stark Wasser aufnahm. Glasstückchen bis zu Linsengröße zerfließen binnen kurzer Frist. Das Pulver konnte nur im Exsiccator trocken aufgehoben werden. Auch 2 zeigt diese Erscheinung, wenn auch nicht mehr in so ausgeprägtem Maße. Dieses Wasser-Anziehungsvermögen ist bis zu Schmelze 5 hinauf zu verfolgen. In der Natriumreihe verliert es sich bereits bei Schmelze 8. Wasser, welches mit den Pulvern auch nur kurze Zeit in Berührung war, zeigt in allen Fällen stark alkalische Wirkung. Abgesehen von den leicht löslichen Schmelzen 1 und 2 sowie den entsprechenden, etwas schwerer löslichen 7 und 8 in der Natriumreihe lösen sich noch glatt in kaltem Wasser die Schmelzen 3, 4 und 5. Während 2 eine dickliche Flüssigkeit liefert, sind 3 und 4 bei gleichem Gehalt auffallend dünnflüssig, 5 aber um so zäher, auch bedarf 5 längerer Zeit zur vollständigen Lösung. Aus der Lösung von 3 scheiden sich nach einiger Zeit Flocken ab, 4 bleibt klar. In der Natriumreihe bleibt schon bei 9 ein geringer Rückstand, welcher bei 10, 11 und 12 sich beträchtlich vermehrt. Erhitzen der Lösungswässer bringt kaum eine Änderung hervor. — Es handelte sich stets um 2 g Substanz in 5 ccm Wasser, beides in je einem Reagensgläschen eingeschmolzen.

Um einen tieferen Einblick in die Lösungsverhältnisse in kaltem, destilliertem Wasser zu erhalten, wurde in der folgenden Weise verfahren: In je ein an einem Ende geschlossenes, ca. 10 cm langes, Reagensglas-ähnliches Rohr aus Pukallscher Filtermasse<sup>1)</sup> von 20 mm äußerem und ca. 16 mm innerem Durchmesser brachte man, je nach dem Fassungsraum und nach erfolgter Durchfeuchtung der porösen Rohrwände, 7–12 g der oben beschriebenen Glaspulver, und zwar nur die schwerer löslichen 3–6 und 9–12. Nach festem Verschuß durch je einen mit Steigrohr versehenen Kork wurde das beschickte poröse Röhrchen mittels des mit einem zweiten durchbohrten Kork von angemessenem Durchmesser versehenen Steigrohrs in ein zylindrisches Glasgefäß von etwa 13 cm Höhe, nahezu 4 cm Durchmesser und versehen mit 60 ccm destillierten Wassers eingehängt. Eine leichte Ein-

<sup>1)</sup> B. 26, 1159 [1893].

kerbung in dem den Glaszylinder verschließenden Kork vermittelte die Verbindung mit der Außenluft. Schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit pflegte das das poröse Rohr umspülende Wasser stark alkalische Reaktion zu zeigen, während der Gehalt an gelöstem Alkalisilicat mehr oder weniger schnell zunahm.

Nach bestimmten, in der Tafel auf Seite 403 angegebenen Zeiträumen wurde die Lösung aus dem Glaszylinder entfernt, gemessen, ein entsprechender Teil eingedampft und der Rückstand der Analyse unterworfen, der Zylinder aber mit frischem destilliertem Wasser von neuem beschickt. Das wurde so lange fortgesetzt, als noch analysierbare Mengen in Lösung gingen. Aus der nachfolgenden Aufstellung der Ergebnisse ist das Nähere zu ersehen.

Die Zusammenstellung dieser Lösungsergebnisse gewährt manchen interessanten Einblick in die Vorgänge, die sich dabei vollziehen, und zwar der Hauptsache nach in folgenden Richtungen:

1. Kalium- und Natriumsilicat-Schmelzen verhalten sich bezüglich der Löslichkeit in Wasser nahezu gleich, wenn auch die beiden alkalireicheren Glieder beim Kalium eine etwas größere Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit zeigen.

2. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Kieselsäuregehalt, wie zu erwarten stand, stufenweise ab.

3. Die Schmelzen gehen nicht übereinstimmend mit ihrer Zusammensetzung in Lösung, sondern sie zerfallen besonders im Hinblick auf die höher silicierten Glieder, in Verbindungen mit niedrigerem Kieselsäuregehalt. Unter diesen befinden sich in der Kalireihe Anklänge an  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , aq, stärker ausgeprägt:  $3\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , aq, ferner  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , aq,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , aq und  $0.5\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , aq oder  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ , aq. In der Natronreihe wiederholt sich dieselbe Erscheinung, mit dem Unterschied indessen, daß das Glied  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , aq anscheinend ganz fehlt,  $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , aq vorübergehend auftritt,  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , aq herrschend ist und außerdem auch die Glieder  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , aq und ganz untergeordnet  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$  auftreten. Durch das Wasser wird also anscheinend eine weitgehende Zersetzung der Schmelzen herbeigeführt oder aber sie sind nicht einheitlich, sondern von vornherein Mischungen verschiedener Verbindungen, in denen bei den höher gekieselten Gliedern Kieselsäure sich in Lösung befindet. Das Ergebnis gestattet zugleich einen anziehenden Einblick in die Zusammensetzung der technischen Wasserglaslösungen, in welchen ja einige der Verbindungen, wie weiter oben bereits geschildert worden ist, auch tatsächlich vorgefunden worden sind.

Angewandte Schmelzen	Durch die Zellwand gelangten fortlaufend hindurch										Im ganzen	In Tagen	%	Ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelze
	g	6	7	14	29	—	—	—	—	—				
10	in Tagen Schmelze 3 SiO <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> O . . .	6.5100 3.15:1	1.7514 3.14:1	0.3483 2.54:1	0.0813 1.42:1	—	—	—	—	—	8.6910	56	86.91	3SiO <sub>2</sub> .K <sub>2</sub> O
10	in Tagen Schmelze 4 SiO <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> O . . .	3.6961 3.12:1	1.8677 3.52:1	0.5287 2.77:1	0.1995 1.79:1	38	0.0980	—	—	—	6.3900	94	63.90	4SiO <sub>2</sub> .K <sub>2</sub> O
7	in Tagen Schmelze 5 SiO <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> O . . .	2.8831 3.07:1	0.7374 2.89:1	0.2607 2.07:1	0.1231 1.27:1	39	0.0698	—	—	—	3.5741	95	51.06	5SiO <sub>2</sub> .K <sub>2</sub> O
10	in Tagen Schmelze 6 SiO <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> O . . .	0.7933 0.54:1	0.5085 1.5:1	0.3066 1.36:1	0.2074 0.90:1	110	0.1728	—	—	—	1.9886	203	19.89	6SiO <sub>2</sub> .K <sub>2</sub> O
10	in Tagen Schmelze 9 SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O . . .	2.5444 2.07:1	1.7626 2.63:1	1.3367 2.83:1	0.7826 2.12:1	37	0.3940	110	0.1921	1:1	7.0124	203	70.12	3SiO <sub>2</sub> .Na <sub>2</sub> O
10	in Tagen Schmelze 10 SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O . . .	2.6097 2.09:1	1.7045 2.93:1	0.7356 2.61:1	0.3254 1.90:1	36	0.1860	110	0.1219	0.49:1	5.6831	202	56.83	4SiO <sub>2</sub> .Na <sub>2</sub> O
10	in Tagen Schmelze 11 SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O . . .	2.1556 1.58:1	1.4305 2.77:1	0.3459 1.99:1	0.1018 1.05:1	37	0.0480	—	—	—	4.0818	93	40.82	5SiO <sub>2</sub> .Na <sub>2</sub> O
12	in Tagen Schmelze 12 SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O . . .	1.5857 1.62:1	2.4438 2.76:1	0.8255 2.85:1	0.1663 —	21	0.0534	30	0.0293	0.77:1	5.1040	90	42.53	6SiO <sub>2</sub> .Na <sub>2</sub> O

4. Weil die erwähnten Körper die poröse Zellwand, welche für Kolloidsubstanzen sonst nicht durchlässig ist, so leicht durchdrangen, können sie durchweg als Krystalloide angesehen werden. Dabei gewinnt der Gedanke, daß diejenigen Salze, welchen die Zellwand das geringste Hindernis entgegensetzte, diese Eigenschaft am ausgeprägtesten besitzen möchten, sehr an Wahrscheinlichkeit.

5. Zu den merkwürdigsten Erscheinungen gehört aber wohl diejenige, daß in den meisten Fällen, und zwar in beiden Reihen der Kieselsäuregehalt der durchtretenden Verbindungen bei fortschreitender Auslaugung zunächst ansteigt, um dann allmählich sich zugunsten des Alkaligehaltes so stark zu vermindern, daß er tief unter das Verhältnis 1:1 sinkt. Es handelt sich hier um eine ähnliche Beobachtung, wie Jordis und Kanter<sup>1)</sup> sie beim Auslaugen der Erdalkalisilicate mit Wasser gemacht haben.

Die Rückstände, welche in dem porösen Röhrchen verblieben, riefen ganz den Eindruck unverändert gebliebenen Glaspulvers hervor, obwohl die Kieselsäure in ihnen wahrscheinlich eine starke Anreicherung erfahren hatte. Eine Analyse erfolgte nur im Fall der Schmelze 12. Sie lieferte 97.15  $\text{SiO}_2$ , 0.72  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2.13 Glühverlust in 100 Gewichtsteilen und zeigt, daß die Auslaugung weit vorgeschritten war.

Vergleicht man die Gesamtmengen der gelösten Anteile von 3, 4 und 5 mit den in Arbeit genommenen Mengen 10, 10 und 7 g und mit der weiter oben gemachten Angabe, daß eben diese Schmelzen sich in verhältnismäßig viel weniger kaltem Wasser (je 2 g Substanz in 5 ccm Wasser) ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen, vollständig lösten, so entsteht der Verdacht, daß sich die Schmelzen gegenüber viel oder wenig Wasser verschieden verhalten, d. h. von viel Wasser stärker, von weniger minder tiefgehend zersetzt werden. Da lag denn die Frage nach ihrem Verhalten gegenüber einer ganz unbedeutenden zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unzureichenden Menge Wasser ganz außerordentlich nahe. Weil nun aber an eine eingreifende Wirkung so geringer Wassermengen bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck kaum zu denken war, so ergab sich die Behandlung im Einschlußrohr bei erhöhten Wärmegraden und diesen entsprechenden Wasserdampfdrucken ganz von selber.

Die Vorrichtungen hierzu unterschieden sich in keiner Weise von den üblichen. Für die Vorproben wurde indessen ein besonderer kleiner Schießofen zur Aufnahme von je vier kleineren Glasbomben von 10–12 cm Länge und 12 mm äußerem Durchmesser hergestellt. Sie dienten zur Aufnahme von je 3–5 g Substanz mit dem nötigen

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 35, 336–343.

Wasser. Proben von 15—45 g fanden Aufnahme in Einschmelzröhren von 30 cm Länge und 25 mm äußerem Durchmesser. Zum besseren Schutz der Proben und um das Anbacken an das Druckrohr möglichst zu vermeiden, wurden im letzteren Fall die angefeuchteten Glaspulver in vom vorspringenden Rande befreiten Reagensgläschen eingeführt, was ihre Entfernung aus dem Hauptrohr nach erfolgter Behandlung erheblich erleichterte. Allerdings erfuhren diese Gläschen, insbesondere in der Natronreihe, eine weitgehende und bei den unteren Gliedern vollständige Entglasung durch Umwandlung in eine gequollene, weiße, porzellanartige, jedoch im feuchten Zustand weiche, amorphe und nur zuweilen Krystallite enthaltende Masse, welche sich indessen von dem Probekörper stets leicht und sicher ablösen ließ. Wo das nicht der Fall war, wie bei den höher gekieselten Gliedern oder noch eine Glashaut übrigblieb, ging die Ablösung um so besser vonstatten, zumal die Zerstörung der Glashaut meist von außen nach innen gerichtet war. Nur in der Natriumreihe war mehrfach Abschleifen der festsitzenden Rohrreste mit einem Carborundum-Schleifrade erforderlich. Die größeren Einschmelzröhren wurden so wenig angegriffen, daß sie in mehrfach wiederholte Benutzung genommen werden konnten.

Die mit den Pulvern vermischte Wassermenge wurde bei den niederen Gliedern etwas knapper, bei den höher gekieselten etwas reichlicher gewählt. Sie bewegte sich zwischen 0.2—0.3 ccm auf je 1 g Substanz. Außerdem wurden, damit das Reagensrohr sich mit der Kuppe des Druckrohrs nicht fest zu verkitten vermochte, eine kleine Menge Brocken von verglühtem, porösem Ton eingeführt, von welchem man noch weitere 1—1.5 ccm Wasser aufsaugen ließ.

Die angewandten Hitzegrade richteten sich ebenfalls nach dem jeweiligen Alkaligehalt der Proben. Sie bewegten sich zwischen 180° für die alkalireichen und 210° für die alkaliärmeren.

#### Kalireihe.

##### Schmelze 1: $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .

4 g der gepulverten Substanz wurden, mit 7 Tropfen (0.55 ccm) Wasser befeuchtet, in ein Druckröhrchen eingeschmolzen und bei 180—195° während 6½ Stunden erhitzt. Der Rohrinhalt bildete darauf eine etwas auseinandergeflossene, stablblaugraue, durch und durch krystallinische Masse, welche aber schon während des Ablösens vom Glase mehr und mehr klebrig wird und schließlich zerfließt. Unter dem Mikroskop, in absolutem Alkohol eingebettet, zeigen sich derbe, stark doppelbrechende, flache Prismen, welche an das Hydrat der entsprechenden Natriumverbindung  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  erinnern, deren scharfe Umgrenzung bei ihrer Häufung indessen nicht fest-

zustellen war. Im Wasser löst sich die Verbindung ungemein leicht und klar auf. Beim Stehen im offenen Reagensrohr hatte sich die Lösung in etwa zwei Wochen durch Ausscheidung von Kieselsäuregallerte zersetzt. Eine über konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit getrocknete Probe der krystallisierten Substanz, nämlich:

0.2738 g Sbst. erlitten einen Glühverlust von 0.0474 g.

$\text{K}_2\text{SiO}_3$  : 82.69 (Diff.);  $\text{H}_2\text{O}$  : 17.31 = 100.00.

Daraus ergibt sich die Formel:  $\text{K}_2\text{SiO}_3 + 1.81\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Unhandlichkeit des zerfließlichen Körpers konnten weitere Untersuchungen bisher nicht vorgenommen werden.

#### Schmelze 2: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .

Auf die dieser Zusammensetzung entsprechende, leicht darstellbare, wasserfreie, krystallisierte Substanz wurde schon weiter oben<sup>1)</sup> hingewiesen.

Behandelt man diese Schmelze in krystallisierter oder amorpher Form in derselben Weise wie 1, so erhält man eine ganz ähnlich aussehende, an der Luft mehr und mehr klebrig werdende, stahlgraue krystallinische Masse, welche sich nach dieser Behandlung aber nur noch teilweise, und zwar zum größten Teil in Wasser löst. Der geringere Anteil ist unlöslich und besteht aus lauter mikroskopisch kleinen, wohl ausgebildeten und kräftig doppelbrechenden Kryställchen von länglicher, fast rechteckiger Form. Einige Kombinationen lassen indessen vermuten, daß es sich um Angehörige des monoklinen Systems handelt.

Die Ausbeute an Krystallen ist um so größer, je geringer die angewandte Wassermenge war, bleibt aber immer ziemlich weit hinter einem Drittel der angewandten Substanz zurück. Obwohl das Krystallpulver bei längerer Berührung mit Wasser dieses stets schwach alkalisch macht, setzt es doch der völligen Auflösung selbst in kochendem Wasser hartnäckigen Widerstand entgegen und zeigt sich, selbst nach Monaten im Wasser aufbewahrt, äußerlich noch völlig unverändert:

0.2492 g Sbst.: 0.16778 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2194 g Sbst.: 0.1062 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 0.0022 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.0524 g Sbst.: 0.0032 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$  : 67.33;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$  : 1.00;  $\text{K}_2\text{O}$  : 26.15;  $\text{H}_2\text{O}$  : 6.11 = 100.59.

Berechnete Formel:  $4.02\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.22\text{H}_2\text{O}$ , rund  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ .

Der Analyse wurde die lufttrockne Substanz zugrunde gelegt.

<sup>1)</sup> Pukall, Silicat-Ztschr. 2 [1914].

Nach ihrem Ergebnis handelt es sich augenscheinlich um dieselbe Substanz, welche Morey<sup>1)</sup> auf dem Wege seiner hydrothermalen Synthese gewann und als Kalium-1-hydro-2-silicat bezeichnete, während er ihre Form als dem rhombischen System angehörend erachtet. Das Verhalten des Körpers gegenüber Wasser stimmt mit den Angaben Moreys überein, desgleichen dasjenige gegen verdünnte Salzsäure, welche ihm nach längerer Behandlung in der Wärme (10 Stunden) fast das ganze Alkali entzieht, während die Form der Krystalle notdürftig erhalten bleibt. Ihr Doppelbrechungsvermögen ist zwar nicht ganz zerstört, indessen doch stark vermindert. Übereinstimmung mit den Angaben Moreys besteht auch insofern, als der Körper beim Erhitzen bis zu 360° nur Spuren von Wasser verliert und den Rest erst beim Glühen entläßt, woraus, im Einklang mit ihm, mit Recht gefolgert werden kann, daß es sich nicht um bloßes Krystallwasser, sondern um einen Bestandteil des Moleküls selber handelt.

Von einem wasserhaltigen Glas, in welchem die Krystalle sich eingebettet befinden sollen, habe ich bei meinen Versuchen nichts wahrzunehmen vermocht, ebensowenig von einem krystallisierten, ebenfalls von schwer entfernbarem Glas eingehüllten, durch Wasser sofort zersetzbaaren Körper  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , welcher mit dem von Niggli beschriebenen identisch sein soll. Das von mir dargestellte und beschriebene<sup>2)</sup> krystallisierte  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  ist ebenso wie die entsprechende Natriumverbindung, wenn auch leicht löslich, so doch in der Lösung unbegrenzt haltbar.

Nach Morey entsteht dieselbe Verbindung auch dann, wenn an Stelle des fertig geschmolzenen Glases  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  ein dieser Formel entsprechend zusammengesetztes Gemisch von Kieselsäure und kohlen-saurem Kalium zur Verwendung komme. Wegen des dabei freiwerdenden Kohlensäureanhydrids konnte diese Angabe im Glasrohr nicht nachgeprüft werden. Ein Versuch mit einem entsprechenden Gemisch mit KOH an Stelle von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , welches schon in der Kälte reagiert, lieferte in der Tat während der weiteren Behandlung im Druckrohr bei ca. 200° neben wasserlöslichem Kaliumsilicat eine bemerkenswerte Menge der unlöslichen Verbindung:  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ .

Erwähnt muß noch werden, daß eine vollkommen zu einem klaren Glas eingetrocknete Lösung von 8 g der Schmelze 2 ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ) bei derselben Behandlung nicht weniger als 5.14 g einer in schönen, großen, länglichen, fast rechtwinkligen Krystallplatten krystallisierten, zuckerartig weißen Substanz lieferten. Die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 86, 305—324; C. 1914, I, 1244.      <sup>2)</sup> l. c.

0.2951 g Sbst.: 0.20016 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2808 g Sbst.: 0.1376 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
0.0020 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.1822 g Sbst.: 0.0098 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 67.83;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.69;  $\text{K}_2\text{O}$ : 26.47;  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.38 = 100.37.

Daraus berechnete Formel:  $4.01 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.06 \text{ H}_2\text{O}$ , rund:  
 $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , somit also den nämlichen Körper, welcher aber in diesem  
Falle aus einer vorteilhafteren Darstellungsweise hervorging.

Die Schmelze 2 löst sich im krystallisierten wie amorphen Zustande sehr leicht und vollständig in kaltem und heißem Wasser. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine sirupartige, glasige Flüssigkeit, wie sie für Wasserglaslösungen charakteristisch ist. Bei hinreichender Entwässerung erstarrt diese zu einem harten, wasserhaltigen Glase, welches an den Rändern eisblumenartige Gebilde, also Neigung zur Krystallisation zeigt. Beim Erhitzen auf  $125^\circ$  im Luftbade verschwindet die glasartige Form zugunsten einer weißen, bröcklichen, stark wasseranziehenden Substanz, welche unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols starke Doppelbrechung zeigt, also krystallisiert ist. Die Krystallform konnte indessen nicht festgestellt werden.

0.2652 g Sbst. verloren beim Glühen 0.0380 g.

$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ : 85.63;  $\text{H}_2\text{O}$ : 14.37 %.

Daraus berechnete Formel:  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 1.99 \text{ H}_2\text{O}$ .

Das Hydrat löst sich im Wasser leicht wieder auf und zeigt keine Spur von dem weiter oben beschriebenen, durch die Einwirkung gespannten Wasserdampfs entstandenen Körper.

Die Analyse des durch direkte Vereinigung von Kieselsäurehydrat mit Kaliumoxydhydrat in Gegenwart von wenig (0.5 ccm auf 5 g) Wasser entstandenen krystallisierten Körpers ergab:

0.2622 g Sbst.: 0.1246 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0024 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2494 g Sbst.: 0.0148 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 67.48 (Diff.);  $\text{K}_2\text{O}$ : 25.67;  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.93;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$  0.92 = 100.00.

Daraus berechnete Formel:  $4.11 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.21 \text{ H}_2\text{O}$ , rund:  
 $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ .

Die Ausbeute betrug nur 28 % der theoretischen. Ein Teil der Kieselsäure war in die weiter unten noch öfter zu erwähnende Stäbchenform übergegangen und hielt sich im Wasser lange in der Schwebe.

Schmelze 3:  $3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .

10 g. der gröblich gepulverten Schmelze wurden, mit 2.5 ccm Wasser angemacht, während  $6\frac{1}{2}$  Stunden im Druckrohr einer Temperatur von  $180$ — $192^\circ$  ausgesetzt. Es entstand ein schneeweißer, zuckerartiger Kuchen, welcher sich von den zum Teil entglasten Resten des umhüllenden Reagensrohres leicht befreien ließ. Nach dem Zer-

drücken, Auswaschen und Trocknen erhielt man 5.66 g prachtvoller, stark doppelbrechender, mikroskopischer Krystallplatten, welche sich alsbald als gleichartig mit den zuletzt beschriebenen aus der eingetrockneten Lösung der Schmelze 2 erwiesen.

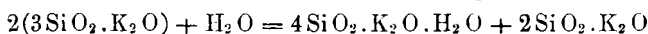
0.3001 g Sbst.: 0.20358 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2971 g Sbst.: 0.1458 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0008 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.1856 g Sbst.: 0.0099 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 67.84;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.27;  $\text{K}_2\text{O}$ : 26.51;  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.33 = 99.95.

Daraus berechnete Formel:  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ , rd:  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ .

Ein Versuch in größerem Maßstabe mit 41 g des Pulvers und 11.5 ccm Wasser bei siebenstündiger Einwirkung im Druckrohr um  $190^\circ$  lieferte in gleicher Weise eine Ausbeute an reiner, schön krystallisierter und durch Analyse als gleichartig erkannter Substanz von 22.8 g.

Wenn die Reaktion im Sinne der Gleichung:



verläuft, so sind theoretisch 26.34 g zu erwarten. Berücksichtigt man einige Reste, welche an den Glasgefäßen haften bleiben und bei der weiteren Bearbeitung verloren gehen, so erhält, daß die wirkliche Ausbeute der theoretischen ziemlich nahekommt. Wie die weiteren Versuche ergaben, handelt es sich hier in der Tat um das bisher beste Verfahren zur Darstellung des oben näher gekennzeichneten schönen Alkalisilicats.

In der Lauge wurde das als Nebenprodukt auftretende Silicat  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  als tatsächlich vorhanden festgestellt.

### 3a. Technisches Kali-Wasserglas: $3.7\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .

Festes Kali-Wasserglas von der angegebenen Zusammensetzung, bezogen von der Firma Gebr. Baensch in Dölau, wurde im gepulverten Zustande mit 5 ccm Wasser auf 25 g Substanz während 7 Stunden im Druckrohr bei  $192^\circ$  erhitzt. Das Druckrohr selber beschickte man außerdem noch mit 1.5 ccm Wasser. Das Ergebnis war ein grauweißer, krystallinischer, zusammenhängender Kuchen, welcher nach dem Zerkleinern, Auswaschen und Trocknen 20.7 g schön krystallisierter, kräftig doppelbrechender Substanz von der Krystallform des vorher beschriebenen, vierfach kieselsauren Kaliums hergab.

0.3715 g Sbst.: 0.2498 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2668 g Sbst.: 0.1319 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0018 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.3043 g Sbst.: 0.1498 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0014 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2433 g Sbst.: 0.0143 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 67.24;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : im Mittel 0.50;  $\text{K}_2\text{O}$ : im Mittel 26.66;  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 5.88 = 100.28.

Daraus errechnete Formel:  $3.94 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.15 \text{ H}_2\text{O}$ , rund:  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ .

Der Körper stimmte auch in seinem übrigen Verhalten vollständig mit dem vierfachkieselsauren Kalium überein. Die zur Analyse entnommenen Proben befanden sich sämtlich im lufttrocknen Zustande.

#### Schmelze 4: $4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .

10 g der gröblich gepulverten Substanz wurden in diesem Falle mit 5 ccm, also der doppelten der sonst üblichen Mengen Wasser angefeuchtet und während  $6\frac{1}{2}$  Stunden im Druckrohr auf  $180\text{--}192^\circ$  erhitzt. Das Ergebnis war ein marmorartiger, blendend weißer, ziemlich harter Krystallkuchen. Unterm Mikroskop verriet der Körper ein sehr lebhaft entwickeltes Doppelbrechungsvermögen, wich aber in seinem sonstigen Aussehen insofern von den bisher beschriebenen Krystallen ab, als sich zu den bekannten Krystallplatten von fast rechteckiger Form auch eine Anzahl von wirr durcheinander gewachsenen Nadelbüscheln gesellte.

0.3001 g Sbst.: 0.21938 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2715 g Sbst.: 0.1073 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0012 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ .

$\text{SiO}_2$ : 73.10;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.44;  $\text{K}_2\text{O}$ : 21.36;  $\text{H}_2\text{O}$ :  $5.25 = 100.15$ .

Daraus berechnete Formel:  $5.35 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.28 \text{ H}_2\text{O}$ .

Wie schon der mikroskopische Befund vermuten ließ, handelt es sich also um eine Mischung des vierfach silicierten Salzes mit einem anderen, weiter unten zu beschreibenden.

Um festzustellen, ob das abweichende Verhalten etwa auf einen Fehler bei der Herstellung der Schmelze zurückzuführen sei, wurde aus den berechneten Mengen Quarzsand und Kaliumbicarbonat eine neue, 4a im Schamotteiegel bei Sk. 7 (ca.  $1270^\circ$ ) im Feuer eines kleinen Porzellanbrennofens eingeschmolzen. 45 g des gepulverten, klaren, blasenfreien, weichen Glases wurden, mit 12.5 ccm Wasser befeuchtet, im Druckrohr während 7 Stunden bei  $190^\circ$  behandelt. Das die Substanz umhüllende Reagensrohr war nur wenig angegriffen. Es ließ sich aus dem Druckrohr gut entfernen und seinerseits vom Inhalt ablösen. Der letztere bildete eine ziemlich harte, durch und durch krystallinische, silbergraue Stange. In Wasser löste sich von der fein gepulverten Substanz nur verschwindend wenig kieselsäurehaltiges und stark alkalisch reagierendes Salz.

Die Gesamtausbeute an krystallisierter, stark doppelbrechender und gut ausgewaschener Substanz betrug 40.14 g. Wie bei allen diesen Körpern blieb das Waschwasser bis zuletzt schwach alkalisch, obwohl in allen Fällen nur Spuren gelöster Substanz darin festgestellt werden können.

0.3452 g Sbst.: 0.2371 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.3454 g Sbst.: 0.1626 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0020 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.3818 g Sbst.: 0.0216 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4768 g Sbst.: 0.0262 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 68.65;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.58;  $\text{K}_2\text{O}$ : 25.39;  $\text{H}_2\text{O}$  im Mittel  $5.58 = 100.20$ .

Daraus errechnete Formel:  $4.23 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.14 \text{ H}_2\text{O}$ .

Der mikroskopische Befund beweist auch in diesem Fall, daß es sich immer noch um eine Beimischung eines anderen, in Nadeln oder Säulen krystallisierenden Körpers zu dem vierfachkieselsauren Salz handelt.

Schmelze 5:  $5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .

10 g des gröblich gepulverten, klaren Glases wurden mit 5 cm Wasser im Druckrohr während  $6\frac{1}{2}$  Stunden auf  $180\text{--}192^\circ$  erhitzt. Die ziemlich harte, zuckerartige Masse erwies sich als vollkommen krystallinisch. Aber die Krystallform weicht insofern von der des vierfachkieselsauren Salzes erheblich ab, als sie sich der Säulchen- oder Nadelform nähert und kleine Büschel von wirr durcheinander gewachsenen Kryställchen bildet. Die Ausbeute an Krystallen betrug 6.01 g.

0.3064 g Sbst.: 0.2318 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2630 g Sbst.: 0.1958 g  $\text{SiO}_2$ , 0.0014 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2793 g Sbst.: 0.0990 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.3011 g Sbst.: 0.1091 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0007 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2934 g Sbst.: 0.1092 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2553 g Sbst.: 0.0128 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$  im Mittel: 75.02;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$  im Mittel: 0.36;  $\text{K}_2\text{O}$  im Mittel: 19.61;  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 5.03 = 100.02.

Daraus errechnete Formel:  $5.94 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.33 \text{ H}_2\text{O}$ , rund:  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}$ .

Die Analyse bezieht sich auf lufttrockne Substanz, wie in allen übrigen Fällen und zeigt, daß der Körper ein wasserstoffhaltiges, sechsfachkieselsaures Kalium vorstellt, mithin eine meines Wissens bisher noch nicht bekannte Verbindung.

Abgesehen von der Krystallform und ihrer chemischen Zusammensetzung weicht sie in ihrem Verhalten gegen Wasser und Säuren von dem vierfachkieselsauren Kalium so gut wie gar nicht ab.

Es muß schon hier erwähnt werden, daß bei Gelegenheit der Reinigung dieser Verbindung durch Auswaschen ein Umstand, welcher das Verfahren sehr begünstigt, hier besonders stark in die Erscheinung trat. Nach dem Pulvern, Sieben und Einrühren in Wasser zur Entfernung löslicher Nebenprodukte blieb, wie auch in allen vorhergegangenen Fällen, hier ein besonders starker Anteil in der Schwebe, während sich die Hauptmenge schnell zu Boden setzte. Die milchige Trübe, welche durch jedes Papierfilter zum Teil hindurchgeht, wurde besonders gesammelt und durch ein Tonfilter vom alkalisch reagierenden Wasser befreit. Schon nach drei- bis viermaligem Abgießen bleibt das Waschwasser klar und reagiert nur noch wenig alkalisch, so daß die Hauptmenge der Substanz auf diese Weise vollkommen

rein dargestellt werden kann, so weit das letztere bei dem Mangel an der Möglichkeit des Umkrystallisierens überhaupt erreicht werden kann. Unter dem Mikroskop erschien der Schwebekörper, von dem 1.15 g gesammelt werden konnten, neben Krystalltrümmern aus sehr kleinen, schwach doppelbrechenden, sich unter dem Mikroskop lebhaft bewegendem Stäbchen mit stumpfen Enden zu bestehen.

0.2780 g Subst.: 0.0796 g  $K_2SO_4$ , 0.0018 g  $(AlFe)_2O_3$ . — 0.3012 g Subst. verloren: 0.0162 g  $H_2O$ .

$SiO_2$  aus der Differenz: 78.50;  $(AlFe)_2O_3$ : 0.65;  $K_2O$ : 15.47 = 100.00.

Daraus errechnete Formel:  $7.95 SiO_2 \cdot K_2O + 1.82 H_2O$ .

Trotz der einfachen Verhältniszahlen der Moleküle zu einander bleibt es aus weiter unten zu erörternden Gründen doch zweifelhaft, ob es sich um eine einheitliche Substanz handelt oder lediglich um eine Mischung feiner Krystalltrümmer von der wirklichen Verbindung, dem sechsfachkieselsauren Kalium, mit feinst verteilter sog. kolloider Kieselsäure.

Ein zweiter Schwebekörper, welcher bei Gelegenheit der Behandlung eines andern Glases, 5a, von der Zusammensetzung  $4.6 SiO_2 \cdot K_2O$  mit gespanntem Wasserdampf gewonnen wurde und unter dem Mikroskop ganz ähnlich aussah, zeigte die folgende Zusammensetzung:

0.3108 g Subst.: 0.0995 g  $K_2SO_4$ , 0.0031 g  $(AlFe)_2O_3$ .

$SiO_2$  (Diff.): 75.03;  $(AlFe)_2O_3$ : 1.00;  $K_2O$ : 17.22;  $H_2O$ : 6.75 = 100.00.

Daraus berechnete Formel:  $6.82 SiO_2 \cdot K_2O + 2.04 H_2O$ .

Aus der Nichtübereinstimmung beider Analysen ergibt sich hinreichend der Charakter jener Schwebekörper als Mischungen von fein verteilter, krystallisierter Substanz und — wahrscheinlich — freier, feinst zerstäubter Kieselsäure.

Die Ausbeute an krystallisierter Substanz betrug in diesem letzteren Fall bei Anwendung von 25 g Glaspulver 5a: 18.62 g. Aber schon die Prüfung durch das Mikroskop ließ vermuten, daß es sich um eine Mischung zweier, in der Krystallform von einander abweichender Salze handelte.

0.3230 g Subst.: 0.23138 g  $SiO_2$ . — 0.2946 g Subst.: 0.1254 g  $K_2SO_4$ , 0.0010 g  $(AlFe)_2O_3$ . — 0.2039 g Subst.: 0.0108 g  $H_2O$ .

$SiO_2$ : 71.63;  $(AlFe)_2O_3$ : 0.34;  $K_2O$ : 23.00;  $H_2O$ : 5.30 = 100.27.

Daraus errechnete Formel:  $4.87 SiO_2 \cdot K_2O + 1.20 H_2O$ .

Zum Studium der Wirkung einer neuerlichen Behandlung der nämlichen, bereits gereinigten und analysierten Substanz mit gespanntem Wasserdampf diente eine Probe von 3.6 g. Der Körper blieb so gut wie unverändert, wenn auch beim Auswaschen einiges in der Schwebeliege blieb und das Gewicht sich auf 3.3 g vermindert hatte. Die Analyse bestätigte die Annahme vollkommen.

0.3116 g Sbst.: 0.22378 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.3014 g Sbst.: 0.1284 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
0.0004 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.3106 g Sbst.: 0.0152 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 71.82;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.13;  $\text{K}_2\text{O}$ : 23.01;  $\text{H}_2\text{O}$ : 4.81 = 99.77.

Daraus errechnete Formel:  $4.88 \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.09 \text{H}_2\text{O}$ .

#### Schmelze 6: $6 \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .

Von dem gröblich gepulverten Glase, welches erst bei wiederholtem Einschmelzen bei ca.  $1270^\circ$  leidlich klar geworden war, wurden 5 g mit 2.5 ccm Wasser während  $6\frac{1}{2}$  Stunden im Druckrohr bei  $180$ – $192^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen fand sich, daß nur der vordere, kleinere Anteil im Röhrchen sich in eine opake, elfenbeinartige, krystallinische Masse verwandelt hatte, während der größere Teil glasig erschien und das Aussehen eingetrockneter Kieselgallerte hatte. Die krystallinische, harte, zusammenhängende Masse ließ unter dem Mikroskop bei lebhaftem Doppelbrechungsvermögen Büschel von wirr durcheinander gewachsenen Nadeln oder feinen Platten erkennen, welche dem sechsfachkieselsauren Kalium nicht unähnlich sahen. Wegen Mangel an Substanz mußte eine direkte Bestimmung der Kieselsäure unterbleiben.

0.2417 g Sbst.: 0.0705 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0024 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2684 g Sbst.: 0.0153 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$  (Diff.): 77.55;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.99;  $\text{K}_2\text{O}$ : 15.76;  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.70.

Daraus errechnete Formel:  $7.71 \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.88 \text{H}_2\text{O}$ .

Wenn die Formel die Annahme einer einheitlichen Substanz auch nicht zuläßt, so deutet sie doch darauf hin, daß es wasserhaltige Kaliumsilicate mit noch höherem Kieselsäuregehalt, als die bisher beschriebenen ihn besitzen, geben muß, was die Versuche zur Reinigung derartiger Körper denn auch bestätigten.

Ein größerer Anteil von der nämlichen, grob gepulverten Schmelze wurde in ganz gleicher Weise während 6.5 Stunden im Druckrohr behandelt. Er erschien zwar durchweg krystallisiert, indessen zeigte das Doppelbrechungsvermögen noch nicht die im ersten Fall beobachtete Lebhaftigkeit. Daher erfolgte eine nochmalige Behandlung in genau derselben Weise. Der Inhalt des Rohres erschien nun in schneeweiß, zuckerartiger, leicht zerdrückbarer Form und hinterließ, nach dem Auswaschen und nach dem Verlust von 3.9 g Schwebekörper, einen schön krystallisierten Rückstand von mikroskopischen, äußerst feinen, zu Gruppen verwachsenen Nadeln oder Tafeln von 16.1 g.

0.2969 g Sbst.: 0.24281 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.3016 g Sbst.: 0.0844 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0012 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2090 g Sbst.: 0.0069 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$  81.76;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.40;  $\text{K}_2\text{O}$ : 15.11;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.30 = 100.59.

Daraus berechnete Formel:  $8.48 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.16 \text{ H}_2\text{O}$ .

Das von dem ersterwähnten, so stark abweichende Ergebnis ließ vermuten, daß durch unzureichendes Auswaschen vielleicht ein Rest von freier Kieselsäure zurückgeblieben war. Nach längerem und äußerst sorgfältigem Waschen erfolgte eine neue Analyse:

0.2962 g Sbst.: 0.24158 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2968 g Sbst.: 0.0828 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0008 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2572 g Sbst.: 0.0088 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$  81.56;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.27;  $\text{K}_2\text{O}$ : 15.07;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.42 = 100.32.

Daraus berechnete Formel:  $8.47 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.19 \text{ H}_2\text{O}$ .

Weil eine Änderung nicht eingetreten war, der Körper also als ein Gemisch verschiedener Verbindungen angesehen werden muß, wurde die Schmelze zugunsten einer anderen 6<sup>1</sup> bei höherer Temperatur (Sk. 9) und bei längerer Hitzewirkung gewonnenen, verlassen. Man gewann im Schamottetiegel ein schönes, völlig klares Glas ohne Sprünge und ohne Krystallite.

30 g des grüblischen Pulvers dieser letzterwähnten Schmelze wurden mit 9.6 ccm Wasser angefeuchtet und während 6  $\frac{1}{2}$  Stunden im Druckrohr bei 185—190° behandelt. Das Ergebnis bestand in einem klingend harten, fein krystallinischen Kuchen. Unter dem Mikroskop ließ die feingepulverte und gut ausgewaschene Substanz stark doppelbrechende Brocken aus wirr durcheinander gewachsenen, feinen Nadelchen oder Plättchen erkennen.

0.2940 g Sbst.: 0.2222 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.3005 g Sbst.: 0.1109 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0012 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.3258 g Sbst.: 0.0129 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 75.48;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.40;  $\text{K}_2\text{O}$ : 19.95;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.98 = 99.81.

Daraus errechnete Formel:  $5.93 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.04 \text{ H}_2\text{O}$ , rund:  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}$ .

Aus der Analyse geht hervor, daß die Darstellungsweise der Schmelze auf das Endergebnis von großem und zwar günstigem Einfluß ist, sofern die Reaktion zwischen Kieselsäure und Alkali dabei vollständig zum Abschluß kam.

Die Untersuchung der Kalireihe sollte hier ihren vorläufigen Abschluß finden, indessen gaben die Erfahrungen mit der ersten der beiden Schmelzen:  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , welche noch höher gekieselte Kaliumsalze vermuten ließen, den Anreiz zu ihrer Fortsetzung.

Schmelze 6a:  $7 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .

Die aus Hohenbockaer Quarzsand in feinster Mahlung und Kaliumbicarbonat in den berechneten Mengen gewonnene Schmelze bildete ein völlig klares, grünliches Glas, welches nur ringsum an der Tiegelfwand eine opakweiße, aber von Krystalliten freie Kruste bildete. Das Einschmelzen im Schamottetiegel erfolgte in einem kleinen Porzellanofen bei etwa 1300—1350° (Sk. 9—11).

Je 2.5 g der gepulverten Substanz mit 1.25 und 0.8 ccm Wasser angefeuchtet, wurden im kleinen Druckrohr des Vorprobeofens während 6 Stunden bei 190—200° behandelt. In beiden Fällen entstand nur ein violettbraunes Glas, welches im Fall 1: 9.42 und im Fall 2: 8.72% Wasser enthielt und nach dem Glühen sein glasiges Aussehen vollständig einbüßte. Als dann aber 35 g von derselben Substanz mit 11 ccm Wasser angemacht, im größeren Druckrohr in genau derselben Weise behandelt wurden, verwandelten sie sich in einen klingend harten, durch und durch krystallinischen Stab, der im gepulverten und von etwas Lauge befreiten Zustande, weil das Doppelbrechungsvermögen noch nicht lebhaft genug erschien, ein zweites Mal derselben Behandlung anheimfiel. Nunmehr ergab sich eine leicht zerdrückbare, schneeweiße, klar doppelbrechende, krystallisierte Substanz, die aber schon bei der Betrachtung unter dem Mikroskop sich als aus einem Gemisch von zwei verschiedenen Kalisilicaten bestehend erwies. Neben wirt durcheinander gewachsenen Nadeln oder Säulchen fanden sich auch große flache Platten, welche in ihrem Aussehen an das vierfachgekieselte Kaliumhydrosilicat erinnern. Die Analyse bestätigte diese Vermutung:

0.2990 g Sbst.: 0.23578 g SiO<sub>2</sub>. — 0.2984 g Sbst.: 0.0947 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.0015 (AlFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2064 g Sbst.: 0.076 g H<sub>2</sub>O.

SiO<sub>2</sub>: 78.86; (AlFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.50, K<sub>2</sub>O: 17.14; H<sub>2</sub>O: 3.68 = 100.18.

Daraus errechnete Formel: 7.21 SiO<sub>2</sub>.K<sub>2</sub>O.1.14 H<sub>2</sub>O.

Beim Auswaschen der gepulverten Substanz blieb ziemlich viel in der Schwebe, so daß an reinem Körper nur 25.65 g übrigblieben. Der Schwebekörper, der sicher auch noch ziemlich viel krystallisierte Substanz enthält, besteht der Hauptsache nach aus schwach doppelbrechenden, sich lebhaft bewegendem Stäbchen.

#### Schmelze 6b: 8 SiO<sub>2</sub>.K<sub>2</sub>O.

Der völlig klare Glaskuchen, der nach dem Abkühlen in eigenartig zerknitterter Form erschien, wurde unter genau denselben Bedingungen, wie der vorhergehende (6a) erhalten. Die opakweiße Zone rings an der Tiegelwand war nur noch breiter und ließ deutliche Ansätze zur Krystallbildung erkennen. Untern Mikroskop erwies sie sich als aus einer Mischung von Krystallisiertem mit Amorphem bestehend.

Je 2.5 g der gepulverten Substanz, mit 1.25 bzw. 0.8 ccm Wasser angemacht und im kleinen Druckrohr bei 190—200° während 6 Stunden behandelt, lieferten unkrystallisierte, glasig erscheinende, bräunliche Massen. vielleicht ähnlich denjenigen, welche Morey<sup>1)</sup> erwähnt. Beim Trocknen im Wasserbade verschwand die glasige Beschaffenheit, aber die Körper erlitten beim Glühen doch noch eine Einbuße von 9.05 bzw. 9.21%.

35 g des ursprünglichen Glaspulvers wurden nun im großen Druckrohr, mit 11 ccm Wasser angemacht, genau ebenso behandelt. Aber nur der äußerste Ausläufer der stabförmig zusammengebackenen Substanz erwies sich als krystallisiert. Hiervon wurden 1.34 g rein gewonnen. Der amorphe, harte

<sup>1)</sup> l. c.

Rest zerfiel im Wasser teilweise in ein weißes Pulver, teilweise behielt er seine Form. Eine Probe davon wurde nochmals und unter denselben Bedingungen gespanntem Wasserdampf ausgesetzt, indessen ohne Krystallisationserfolg. Die Analyse des geringen krystallisierten Anteils von 1.34 g ergab das Nachfolgende:

0.2970 g Sbst.: 0.23518 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.3178 g Sbst.: 0.0964 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0011 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.3110 g Sbst.: 0.0128 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 79.19;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.35;  $\text{K}_2\text{O}$ : 16.39;  $\text{H}_2\text{O}$ : 4.12 = 100.05.

Daraus errechnete Formel:  $7.57 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.31 \text{ H}_2\text{O}$ .

Um möglicherweise noch etwas mehr und reinere krystallisierte Substanz zu gewinnen, wurde ein neues Druckrohr mit 30 g des nämlichen ursprünglichen Glaspulvers, angefeuchtet mit 11 cm Wasser, beschickt. Nach der Füllung des Reagensrohres mit der lockeren Masse und nach dem Anbringen einer Gasse wurde auch die Kuppe des Rohres leicht durchbohrt, damit dem Zutritt des Dampfes keinerlei Hindernis in den Weg zu treten vermochte. Außerdem wurde die Kuppe des Druckrohres mit einigen Brocken geglühten porösen Tones, welche noch 1.5 cm Wasser aufzusaugen vermochten und das Anbacken des Reagensrohres an ihr hinderten, beschickt. Die Erhitzungsdauer betrug dieses Mal 9 Stunden und die Temperatur bewegte sich zwischen 195–210°.

Das Ergebnis war ein klingend harter, ganz und gar krystallisierter, bzw. krystallinischer Stengel von der Form des Reagensrohres, der sich vom Glase leicht und glatt ablösen ließ. Die geringe Menge Flüssigkeit, welche sich im Rohr befand, reagierte stark alkalisch und enthielt eine geringe Menge Kieselsäure in Lösung.

Die gepulverte Substanz zeigt lebhaftere Doppelbrechung und besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus derben Platten, anscheinend von derselben Krystallform, wie das vierfachgekiesselte Kaliumhydro-silicat, dem es zum Verwechseln ähnlich sieht. Die Ausbeute an reinem, krystallisiertem Körper betrug 24.77 g, ist also eine sehr bemerkenswerte. Auch der beim Auswaschen erhaltene Schwebekörper im Gewicht von 5.12 g zeigt noch viel krystallisierte Anteile. Im übrigen besteht er aus den oft erwähnten Stäbchen von wahrscheinlich kolloidaler Kieselsäure.

Die Analyse des schönen Körpers zeitigte das nachfolgende Ergebnis:

0.2998 g Sbst.: 0.24038 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2974 g Sbst.: 0.0880 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0008 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2462 g Sbst.: 0.0086 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 80.18;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.27;  $\text{K}_2\text{O}$ : 15.98;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.49 = 99.92.

Daraus errechnete Formel:  $7.86 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.14 \text{ H}_2\text{O}$ , rund  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{18}$ .

Wie alle bisher beschriebenen, ist auch dieser Körper nicht ganz widerstandsfähig gegenüber dem Wasser. Bei schnellem Auswaschen verschwindet die alkalische Reaktion mit Phenolphthalein fast vollständig. Ist der Körper dann aber einige Zeit mit reinem Wasser in Berührung, so tritt sie wieder auf. In Lösung geht dabei, wie weiter

unten gezeigt wird, nur wenig und nicht bloß Alkali, sondern auch Kieselsäure. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich, wenn auch sehr langsam, ständig kieselensäureärmeres, wasserlösliches Kaliumsilicat abspaltet.

Mit der Untersuchung dieser Schmelze soll die Beobachtung in der Kalireihe ein nur vorläufiges Ende finden. Allerdings ist die Schmelzwirkung des Kaliumoxydes auf die Kieselsäure so erstaunlich groß, daß auch noch Gemenge von  $10 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  und  $12 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  bei der Temperatur von ca.  $1270^\circ$  (Sk. 12) einschmolzen und in vollständig krystallinischem Zustande aus dem Ofen kamen. Aber ein völlig befriedigendes Zusammenfließen hatte doch nicht mehr stattgefunden. Im Druckrohr entstand ohne weiteres in beiden Fällen schön krystallisierte Substanz, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

Aus der bisherigen Untersuchung der Schmelzen geht eines bereits klar hervor, nämlich, daß nur diejenigen mit einer geraden Anzahl von Kieselsäure-Molekülen einheitliche Körper, die mit ungerader Anzahl aber lediglich Gemische von solchen zu liefern vermögen. Nur bei den unteren Gliedern scheint das auch von denjenigen mit ungerader Kieselsäure-Zahl zu gelten, sofern nämlich der eine Bestandteil des bei der Behandlung mit gespanntem Wasserdampf entstehenden Gemisches krystallisierter Silicate im Wasser löslich ist, was eben der Reingewinnung des anderen Vorschub leistet.

In der nachfolgenden Tafel sind die Hauptergebnisse der Untersuchung in der Kalireihe übersichtlich zusammengestellt:

Als einheitliche, krystallisierte Kaliumsilicate sind im Rahmen dieser Arbeit also die nachfolgenden hervorzuheben: ●

- |   |  |
|---|--|
| 1. $\text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}^1)$    | 2. $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 3. $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$       | 4. $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}$          |
| und 5. $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{18}$ . |  |

#### Verhalten gegen Wasser.

Der unter 1. aufgeführte Körper ist in krystallisiertem Zustande anscheinend nur unter der Wirkung gespannter Wasserdämpfe erhältlich, aber in seinen Eigenschaften unterscheidet er sich kaum in etwas von dem ursprünglichen Glaskörper. Er ist an der Luft zerfließlich wie dieser und in der geringsten Menge Wasser klar auflöslich. Seine genauere Untersuchung wird dadurch erheblich erschwert. In der Auflösung befindet sich nicht ein einziger Krystall des unter 3. aufgeführten Körpers, welcher unter dem Einfluß gespannter Wasserdämpfe aus 2. entsteht. Wäre das der Fall, dann würde die Annahme, 1. sei lediglich ein Abkömmling der Dikieselsäure, etwa das normale Salz  $\text{K}_4\text{Si}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ , eine starke Stütze finden.

<sup>1)</sup> Vergl. Anm. zu der Übersicht auf S. 418

## Kalireihe. Übersicht.

Zusammensetzung der Schmelzen	Zustand	Verhalten gegen Wasser	Bildung kristallisierter Hydrate		Einteilige Körper in abgerundeter		Bemerkungen
			gewöhnlich	erhöht	offener	geschlossener	
$\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	amorph	leicht löslich	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 1.99\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SiO}_3 + 1.81\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}^{1)}$		
$2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	amorph u. kryst.	»	$4.02\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.22\text{H}_2\text{O}$	$4.02\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.22\text{H}_2\text{O}$	$4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	
$3\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	amorph	»	$4.0\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$	$4.0\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$	$4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	Stärkere Ausbeuten liefert das Hydrat Beste Darstellungsweise Techn. Wasserglas in fester Form
$3.7\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	schwer löslich	$3.94\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$	$3.94\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$	$4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	
$4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	leicht löslich	$5.35\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.28\text{H}_2\text{O}$	$5.35\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.28\text{H}_2\text{O}$			
$4\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	löslich	$4.23\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.14\text{H}_2\text{O}$	$4.23\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.14\text{H}_2\text{O}$			
$5\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	schwer löslich	$5.94\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$	$5.94\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$	$6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}$	
$4.6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	»	$4.87\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.20\text{H}_2\text{O}$	$4.87\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.20\text{H}_2\text{O}$			
$6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	teilw. löslich	$7.71\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.88\text{H}_2\text{O}$	$7.71\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.88\text{H}_2\text{O}$			
»	»	»	$8.48\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.16\text{H}_2\text{O}$	$8.48\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.16\text{H}_2\text{O}$			
$6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	wenig löslich	$5.93\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.04\text{H}_2\text{O}$	$5.93\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.04\text{H}_2\text{O}$	$6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}$	
$7\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	»	$7.21\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.14\text{H}_2\text{O}$	$7.21\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.14\text{H}_2\text{O}$			
$8\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$	»	»	$7.86\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.14\text{H}_2\text{O}$	$7.86\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 1.14\text{H}_2\text{O}$	$8\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{18}$	

<sup>1)</sup> Bei der Schwierigkeit, das kristallisierte Reaktionsergebnis rein darzustellen, bleibt es zweifelhaft, ob es sich tatsächlich um  $\text{SiO}_3$  oder um ein Hydrat von  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  handelt.

Der Körper unter 2. bedarf der gespannten Wasserdämpfe nicht zu seiner Gewinnung. Die Schmelze, aus der er beim Auflösen dieser in Wasser entsteht, wirkt ebenfalls stark wasseranziehend. Sie ist durch längeres Erhitzen in der Nähe ihres Schmelzpunktes leicht zum Krystallisieren zu bringen. Der Schmelzkuchen zerfällt dann beim Zerschlagen in feinfaserige, langgestreckte Stücke, welche auf Säulenaufbau hinweisen. Beide, die amorphe und die krystallisierte Substanz, sind in Wasser leicht und restlos auflöslich. Beim Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf  $125^{\circ}$  im Luftbade entsteht das unter 2. erwähnte hygroskopische Hydrat. Seine Lösung ist in jeder Verdünnung unbeschränkt haltbar. Es ist höchstwahrscheinlich, daß, wie weiter unten gezeigt werden wird, dieser Körper den Grundstock für eine ganz neue Reihe von Silicaten bildet.

Mit dem Körper 3, welcher wie die übrigen nur unter der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe gewonnen werden kann, beginnt eine Reihe wasserunlöslicher Kaliumsilicate, welchen jede Gemeinschaft in den Eigenschaften mit den bisher genannten abgeht. Sie stehen weder mit den Schmelzen, aus denen sie hervorgehen und die bis weit hinauf im Wasser löslich sind, in irgend einer Beziehung noch mit dem Wasserglas als solchem. Beim Einschmelzen verwandeln sie sich allerdings wieder in die amorphen Gläser mit ihren ursprünglichen Eigenschaften zurück. Das bei dem Krystallisationsprozeß aufgenommene, 1 Mol.  $H_2O$  ist nicht als bloßes Krystallwasser aufzufassen, sondern als ein dem Aufbau des neuen Moleküls eingefügter, wesentlicher Bestandteil, welcher der Hauptmenge nach erst beim Glühen, d. h. beim Eintritt des Schmelzprozesses, also bei der Zerstörung des krystallisierten Masseteilchens entweicht. Die Körper 3, 4 und 5 sind vielmehr als echte Zeolithe anzusprechen, deren Eigenschaften sich auf das genaueste an jene Mineralien, welche mit diesem Namen bezeichnet werden, anlehnen, obwohl sie tonerdefrei sind.

Stunden	Gewichtsverlust von 0.3014 g $K_2H_2Si_4O_{10}$	%	Grad	Stunden	Gewichtsverlust von 0.3045 g $K_2H_2Si_6O_{14}$	%	Grad	Stunden	Gewichtsverlust von 0.3032 g $K_2H_2Si_6O_{14}$	%	Grad	Stunden	Gewichtsverlust von 0.3030 g $K_2H_2Si_6O_{14}$
—	—	—	Exsic- cator	6	0.0005	—	Exsic- cator	6	0.0000	—	Exsic- cator	6	0.0000
2	0.0008	—	100	2	0.0013	—	100	2	0.0004	—	100	2	0.0002
1	0.0014	—	150	1	0.0017	—	150	1	0.0008	—	150	1	0.0006
2	0.0014	—	200	2	0.0025	—	200	2	0.0008	—	200	2	0.0002
4.5	0.0028	—	300	4.5	0.0031	—	300	4.5	0.0014	—	300	4.5	0.0006
3	0.0040	1.33	350	3	0.0039	1.28	350	3	0.0028	0.92	350	3	0.0006

Zur Beobachtung des Verhaltens gegen steigende Temperatur wurden die Körper 3 und drei verschiedene Darstellungen des Körpers 4 gewählt. Das Ergebnis geht aus der voranstehenden Übersicht hervor:

Aus der Übersicht geht klar hervor, daß die geringen Gewichtsverluste beim Erhitzen der Körper bis auf 350° wohl nur mehr auf ihnen mechanisch anhaftendes Wasser zurückzuführen sind.

Die nachfolgende Tafel gibt ein Bild zunächst über das Verhalten der Verbindungen gegenüber kaltem, destilliertem Wasser.

In kaltem, destilliertem Wasser lösten sich während achttägiger Einwirkung:

von	in 100 ccm		in 1 l	
	wasserhaltig g	wasserfrei g	wasserhaltig g	wasserfrei g
1. $K_2 H_2 Si_4 O_{10}$ . .	0.0386	0.0296	0.3864	0.2960
2. $K_2 H_2 Si_6 O_{14}$ . .	0.0334	0.0270	0.3344	0.2704
3. $K_2 H_2 Si_8 O_{18}$ . .	0.0360	0.0296	0.3600	0.2960
4. $K_2 H_2 Si_8 O_{18}$ . .	0.0351	0.0289	0.3510	0.2890

Das Ergebnis zeigt, daß in jedem Fall ungefähr gleiche Mengen in Lösung gehen.

Die Rückstände wurden, so gut es sich bei den kleinen, überaus hygroskopischen Mengen tun ließ, der Analyse unterworfen, wobei der Kieselsäuregehalt aus der Differenz erschlossen werden mußte. Das Ergebnis geht aus der folgenden Übersicht hervor:

Rückstand von							
1. $K_2 H_2 Si_4 O_{10}$ %	$SiO_2$ : $K_2 O$ : $H_2 O$	2. $K_2 H_2 Si_6 O_{14}$ %	$SiO_2$ : $K_2 O$ : $H_2 O$	3. $K_2 H_2 Si_8 O_{18}$ %	$SiO_2$ : $K_2 O$ : $H_2 O$	4. $K_2 H_2 Si_8 O_{18}$ %	$SiO_2$ : $K_2 O$ : $H_2 O$
$SiO_2$ 42.02	1.89	$SiO_2$ 46.48	2.11	$SiO_2$ 38.23	1.48	$SiO_2$ 46.51	2.04
$K_2 O$ 34.74	1.00	$K_2 O$ 34.38	1.00	$K_2 O$ 40.57	1.00	$K_2 O$ 35.71	1.00
$H_2 O$ 23.24	3.49	$H_2 O$ 19.14	2.90	$H_2 O$ 21.20	2.73	$H_2 O$ 17.78	2.60

Die Übersicht über die Analysen der Rückstände liefert das sehr bemerkenswerte Ergebnis, daß sich darin  $SiO_2 : K_2 O$  fast in allen Fällen wie 2 : 1 verhalten, so daß die Vermutung, es finde keine Lösung, sondern vielmehr eine Spaltung zugunsten des leicht löslichen Silicats,  $K_2 Si_2 O_5 + x H_2 O$ , statt, sich in überraschender Weise bestätigt. Was durch die Einwirkung von wenig Wasser unter starkem Druck auf die Schmelzen aufgebaut wurde, wird durch diejenige von viel Wasser unter gewöhnlichem Druck allmählich wieder zerstört.

Die Frage nach dem Verhalten der Körper gegenüber heißem, destilliertem Wasser ergab sich nunmehr ganz von selber. Die nämlichen Proben, mit Ausnahme von 4., wurden nun während 24 Stunden in bedeckten Gefäßen auf dem kochenden Wasserbade mit heißem Wasser behandelt. Es gingen in Lösung:

von	in 100 ccm		in 1 l	
	wasserhaltig g	wasserfrei g	wasserhaltig g	wasserfrei g
1. $K_2H_2Si_4O_{10}$ . .	0.2010	0.1673	2.0100	1.6730
2. $K_2H_2Si_6O_{14}$ . .	0.1962	0.1421	1.9620	1.4210
3. $K_2H_2Si_8O_{18}$ . .	0.1526	0.1114	1.5260	1.1140

Aus der Übersicht erhellt, daß das heiße Wasser ungleich stärker spaltend auf die Körper einwirkt. Die Rückstände der Lösungen wurden wiederum der Analyse unterworfen. Sie erwiesen sich als noch stärker wasseranziehend, wie die vorhergehenden.

Rückstand von					
1. $K_2H_2Si_4O_{10}$ %	SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O: H <sub>2</sub> O	2. $K_2H_2Si_6O_{14}$ %	SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O: H <sub>2</sub> O	3. $K_2H_2Si_8O_{18}$ %	SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O: H <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub> 33.66	1.06	SiO <sub>2</sub> 32.67	1.19	SiO <sub>2</sub> 33.97	1.36
K <sub>2</sub> O 49.59	1.00	K <sub>2</sub> O 43.84	1.00	K <sub>2</sub> O 38.99	1.00
H <sub>2</sub> O 16.75	1.77	H <sub>2</sub> O 23.49	2.86	H <sub>2</sub> O 27.04	3.62

Die Analysen fördern vor allen Dingen diejenige Tatsache ans Licht, daß, ansteigend mit dem Alkalireichtum der Körper, sich in der in Lösung gegangenen Abspaltungssubstanz das Verhältnis der Kieselsäure zu dem des Kaliumoxyds demjenigen von 1:1 nähert. Daraus folgt, daß der erste Abspaltungskörper  $K_2Si_2O_5$  oder  $K_2H_2Si_2O_6$  durch Wasseraufnahme eine neuerliche Spaltung in Kieselsäure und Kaliummetasilicat erfährt, worauf auch die zunehmende Trübung des Lösungswassers durch kolloidale Kieselsäure während der Dauer der Einwirkung hinzudeuten scheint.

Bemerkt mag noch werden, daß es sich bei den obigen Lösungs- bzw. Spaltungsversuchen ausnahmslos um wirkliche, mit Hilfe des Tonfilters erhaltene Lösungen handelt. Durch Papierfilter wird die kolloidale Kieselsäure nicht vollständig zurückgehalten.

Auffallend ist, daß die äußere Form der Körper durch den Auslaugungsprozeß kaum eine Änderung erfährt. Selbst das Doppelbrechungsvermögen verschwindet nicht ganz, wenn es auch eine deutliche Beeinträchtigung erleidet.

## Verhalten gegenüber Säuren.

Es war, nach den Ergebnissen des Studiums der Wassereinwirkung auf die in Rede stehenden Kaliumhydrosilicate, ohne weiteres anzunehmen, daß etwas ganz Ähnliches bei der Einwirkung von Säuren stattfinden würde, mit dem Unterschied freilich, daß sämtliche Kieselsäure im Rückstand bleiben und lediglich Kali in Lösung gehen würde. Der Versuch, welcher dieses Mal nur mit einer Verbindung, nämlich dem vierfachkieselsauren Kalium vorgenommen wurde, bestätigte die Annahme vollkommen, wie das ja auch Morey<sup>1)</sup> bereits festgestellt hat.

0.5032 g  $K_2H_2Si_4O_{10}$  wurden während 10 Stunden im bedeckten Becherglase und auf dem siedenden Wasserbade mit verdünnter Salzsäure behandelt. Im kieselsäurefreien Filtrat wurden, nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure, 0.2450 g  $K_2SO_4$  oder 26.30%  $K_2O$  gefunden.

Der äußerlich unverändert erscheinende, geglühte Rückstand im Gewicht von 0.34269 g hinterließ nach dem Abrauchen mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure noch 0.0009 g  $(AlFe)_2O_3$  oder 0.20% und 0.0035 g  $K_2SO_4$  oder 0.38%  $K_2O$ . Er bestand also annähernd aus reiner Kieselsäure.

Es braucht kaum besonders darauf hingewiesen zu werden, daß dieses Verhalten gegen Wasser und Säuren demjenigen vieler Zeolithe ganz auffallend ähnlich sieht.

## Natron-Reihe.

Schmelze 7:  $SiO_2.Na_2O$ .

Diese in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Schmelze hat schon wiederholt öffentliche Erwähnung<sup>2)</sup> und nebst ihren Hydraten eine ausführliche Beschreibung gefunden.

4 g des in Nadeln krystallisierten Körpers wurden mit 0.6 ccm Wasser im Druckröhrchen bei der Temperatur von 180—195° behandelt. Die Substanz erschien äußerlich unverändert. Beim Versuch, sie in Wasser zu lösen, zeigte sich indessen, daß ein freilich nur geringer Anteil aus bedeutend schwerer löslichen derben Krystallnadeln bestand, welche ohne weiteres als das Disilicat  $Na_2Si_2O_5$  erkannt werden konnten. Nach der Auflösung auch dieses Körpers hinterbleibt eine Spur eines feinen, aus feinsten Nadeln bestehenden Schlammes, welcher aus reiner Kieselsäure besteht.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Pukall, B. 43, 2097 [1910] und Silicat-Ztschr. 2, 4, S. 5 [1914].

Schmelze 8:  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 

bildet ein klares Glas, welches nur selten Neigung zum Krystallisieren während des Abkühlens zeigt, indessen leicht und vollständig in den krystallisierten Zustand übergeht, wenn man das gröbliche Pulver oder den Glasblock selber nochmals bis zum Schmelzpunkt erhitzt und die Hitze während 1—2 Stunden auf dieser Höhe erhält. Der Körper bildet dann Krusten, die aus dicht aneinander gedrängten, parallel verlaufenden Säulen oder Stäbchen bestehen. Seine Eigenschaften sind ebenfalls schon ausführlich beschrieben worden<sup>1)</sup>. Zu erwähnen bleibt noch, daß die amorphe Schmelze sich ohne Rückstand und ziemlich leicht im Wasser löst, daß der krystallisierte Körper indessen beim Lösen — er ist, wie bereits erwähnt, ziemlich schwer löslich — stets eine geringe Menge einer in feinsten Nadelchen krystallisierten, nur ganz schwache Doppelbrechung zeigenden Substanz hinterläßt, welche aus reiner Kieselsäure besteht. Es handelt sich auch in diesem Falle wohl nur um eine erborgte bzw. erhalten gebliebene Form, wie in den weiter oben erwähnten und auch beim  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  beobachteten Fällen<sup>2)</sup>. 5 g hinterließen 0.14 g; das sind 2.8%.

Im ganzen wurden vier Druckproben mit der Substanz angestellt, wobei es auf das Endergebnis keinen Einfluß hat, ob die Ausgangssubstanz krystallisiert oder amorph ist. Die für je 1 g angewandten Wassermengen bewegten sich zwischen 0.08—0.58 ccm, ohne daß das Endergebnis dadurch eine Änderung erfuhr. In allen vier Fällen wurde eine sich weich anfühlende, graubraune, specksteinartige, zusammengesinterte Substanz erhalten, welche am Glase so fest haftete, daß dieses letztere durch Abschleifen von dem Kern entfernt werden mußte. Die Temperatur schwankte zwischen 180—200°, aber in einem Sonderfalle wurde wahrgenommen, daß auch bei 150° bereits eine befriedigende Wirkung erzielt werden konnte. Bei der Anwendung von sehr wenig Wasser (0.08 ccm oder 1 Tropfen auf 1 g) ist der zu einem Stengel verwachsene Reaktionsstoff ziemlich hart und die Umrisse der ihn zusammensetzenden Kryställchen sind nur schwer festzustellen. Sie treten aber sehr schön hervor bei der Anwendung etwas reichlicherer Wassermengen, bis zu 0.5 ccm auf 1 g Substanz, wobei dann freilich auch ein Teil in eine klebrige Masse übergeht. In diesem Fall kann man aber unterm Mikroskop sehr schön begrenzte, hexagonale Tafeln mit lebhafter Doppelbrechung unterscheiden. Die Substanz ist so leicht löslich in Wasser, daß an ein Auswaschen nicht zu denken ist. Sie wurde daher in gepulvertem Zustande mit starkem

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Pukall, Silicat-Ztschr. 2, 4, S. 4 [1914].

Alkohol einige Zeit stehen gelassen, abgesaugt, getrocknet und der Analyse unterworfen:

0.2992 g Sbst.: 0.18718 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2796 g Sbst.: 0.2074 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.0010  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2770 g Sbst.: 0.0122 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 62.59;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.36;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 32.39;  $\text{H}_2\text{O}$ : 4.52 = 99.86.

Daraus errechnete Formel:  $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 0.48 \text{H}_2\text{O}$ , rund:  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0.5 \text{H}_2\text{O}$ .

Das Analysenergebnis zeigt, daß aus der Behandlung des zweifachkieselsauren Natriums mit gespanntem Wasserdampf lediglich ein krystallwasserarmes Hydrat hervorging, welches wegen seiner von der Muttersubstanz ganz abweichenden Krystallform und seiner Löslichkeit als selbständiger Körper angesprochen werden muß. Von dem Übergang, auch nur eines Teiles der Substanz, in eine höher silicierte Form, wie das bei dem entsprechenden Kaliumsalz geschah, zeigt sich keine Spur.

#### Schmelze 9: $3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

Die schon bei der vorhergehenden Schmelze sich ankündigende Abweichung von dem Verhalten der Parallelkörper beim Kalium setzt sich nun bei allen Schmelzen mit steigendem Kieselsäuregehalt in dem Sinne fort, daß alle ohne Ausnahme durch den gespannten Wasserdampf zwar in krystallisierte, fest zusammenhängende, stark doppelbrechende Körper verwandelt werden, welche einander durchaus ähnlich sehen und sehr oft u. M. deutliche hexagonale Platten erkennen lassen, die aber in Berührung mit Wasser alsbald in eine Auflösung von zweifachkieselsaurem Natrium und Kieselsäure zerfallen. Die letztere erscheint dabei in den meisten Fällen in der Form von sehr kleinen Stäbchen, welche sich im Wasser zum großen Teil sehr lange schwebend erhalten, unter dem Mikroskop sehr lebhaft Bewegungen ausführen, nur ganz schwache Doppelbrechung zeigen und jedes Papierfilter durchsinken. Es handelt sich also wahrscheinlich um eine kolloide Form der Kieselsäure. In anderen Fällen wiederum erscheint die Kieselsäure in einer kompakteren Form, welche feinem natürlichem Quarzsande täuschend ähnlich sieht, aber wasserhaltig ist und ein etwas geringeres Doppelbrechungsvermögen zeigt, als dieser. In diesem Fall tritt keinerlei Kolloidbildung auf oder sie ist nur gering. Der Vorgang scheint mit einem Mehr oder Weniger an Druckwasser zusammenzuhängen, ist aber noch nicht völlig ergründet. Es ist verständlich, daß mit steigendem Kieselsäuregehalt der Schmelzen die Abscheidungen an Kieselsäure größer, die in Lösung gehenden Anteile kleiner werden und umgekehrt.

Von großem Interesse erschien es, das technische, feste Natronwasserglas: 9a (Bezugsquelle Gebr. Baensch in Dölau bei Halle) auf sein Verhalten gegenüber gespanntem Wasserdampf zu untersuchen. Seine Zusammensetzung entspricht nach einer Analyse der Formel  $3.4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

25 g wurden, mit 3 ccm Wasser angemacht, in der üblichen Weise im Druckrohr während 7 Stunden bei  $190-192^\circ$  behandelt. Zum Vorschein kam ein stark geschwundener, steinharter Stab mit marmorartigem Bruch, dessen Pulver unter dem Mikroskop aber nur sehr geringe Doppelbrechung zeigte. Erhitzt man kleine Stückchen der Substanz auf einem Platinblech über der Flamme, so quellen sie, ähnlich wie Borax, aber noch viel stärker, auf und bilden eine leichte, schaumige Masse, welche auf dem Wasser schwimmt, aber, weil ein Teil der Substanz sich auflöst, auch bald schrumpft und zu Boden sinkt. Morey<sup>1)</sup> berichtet von ganz ähnlichen Erscheinungen, welche übrigens bei allen ähnlich behandelten Natronschmelzen mehr oder weniger stark auftreten.

Legt man ein unverändertes Stengelstück in Wasser, so zerfällt es ziemlich schnell in eine körnige, quarzsandähnliche Substanz, während ein anderer beträchtlicher Anteil in Lösung geht. 18.76 g hinterließen 3.04 g einer weißen quarzsandähnlichen, gleichmäßig gekörnten Masse, welche, auch u. M. betrachtet, feinen natürlichen Quarzsandkörnern ganz ähnlich sieht, auch in dem Doppelbrechungsvermögen nicht weit hinter ihnen zurückbleibt. Sie unterscheidet sich von ihnen nur durch den Wassergehalt, welcher, beim Erhitzen, unter deutlichem Spratzen der Körner entweicht. Von der Lösung wurden 12 ccm eingedampft:

12 ccm lieferten . . . . .	0.29489 g $\text{SiO}_2$
12 ccm „ . . . . .	0.00359 g $(\text{Al Fe})_2\text{O}_3$
12 ccm „ 0.3220 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 =$	0.14059 g $\text{Na}_2\text{O}$
	0.43907 g Sbst.

$\text{SiO}_2$ : 67.16;  $(\text{Al Fe})_2\text{O}_3$ : 0.82;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 32.2 = 100.00.

Daraus errechnete Formel:  $2.10 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , rund:  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

Andere 12 ccm wurden nach dem Eindampfen im Luftbad bei  $125-130^\circ$  erhitzt und lieferten 0.5202 g Substanz.

0.5202 g Sbst erlitten einen Glühverlust von 0.0741 g.

$\text{H}_2\text{O}$ : 14.24 % oder 1.68 Mol.

Daraus erhellt deutlich die Abspaltung des löslichen Hydrats  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> l. c.

Auch der Quarzsand-ähnliche Rückstand von 3.04 g wurde der Analyse unterworfen:

0.2579 g Sbst. : 0.2293 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.4160 Sbst.: 0.0058 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.3175 g Sbst.: 0.0291 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3094 g Sbst.: 0.0050 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SiO}_2$ : 88.91;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 1.39;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.71;  $\text{H}_2\text{O}$ : 9.04 = 100.05.

Daraus errechnete Formel:  $2.95 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ .

#### Schmelze 10: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

Diese Schmelze bildete, wie die vorhergehende, ein klares, blasenfreies Glas, welches nur rings um die Tiegelwand herum von einer ca. 3 mm starken, entglasten, bröckeligen Zone, welche u. M. teilweise krystallinische Anwachsungen zeigt, umgeben war. Während 6 Stunden im Druckrohr, mit 0.3 ccm Wasser auf je 1 g behandelt, lieferte die Schmelze eine schön krystallisierte Substanz, welche in Alkohol unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols lebhafte Doppelbrechung zeigte, in Berührung mit Wasser sich aber alsbald in der oben erwähnten Art zersetzte. Der Körper wurde mit Alkohol abgewaschen und, weil er den Eindruck einer einheitlichen Substanz erweckte, der Analyse unterworfen:

0.2183 g Sbst.: 0.1517 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2481 g Sbst.: 0.1020 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.0010  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.2481 g Sbst.: 0.0297  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SiO}_2$ : 69.51;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.40;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 17.95;  $\text{H}_2\text{O}$ : 11.97 = 99.83.

Daraus ergibt sich die Formel:  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 2.3 \text{H}_2\text{O}$ .

Zum näheren Studium der Zersetzungsprodukte durch Wasser wurden 0.8095 g der gepulverten, lufttrocknen, krystallisierten Substanz abgewogen und während eines Zeitraums von drei Tagen und drei Nächten unter häufigem Umrühren mit 50 ccm destillierten Wassers stehen gelassen. Darnach wurde vorsichtig durch ein gewogenes, doppeltes Filter filtriert, bei Zimmertemperatur getrocknet und nach Eintritt gleichbleibenden Gewichts die Menge des Rückstandes festgestellt. Diese Feststellung bleibt auch bei größter Sorgfalt doch immer nur eine ungefähre, weil die dem Kieselsäurehydrat eigene, starke Wasseranziehungs- und -abgabefähigkeit den Wassergehalt stets von der gerade herrschenden Temperatur und dem jeweiligen Wassergehalt der Luft in hohem Grade abhängig macht. Aus der Differenz im Gewicht der rohen und der geglühten Substanz ergibt sich der Gehalt an Hydratwasser. Der geglühte Rückstand wurde dann nach dem Abrauchen mit Fluß- und Schwefelsäure in seine weiteren Bestandteile zerlegt.

Das Filtrat erfuhr nach dem Eindampfen und nach der Bestimmung seines Kieselsäuregehalts eine gleiche Behandlung. Das Ergebnis geht aus der folgenden Übersicht hervor:

0.8095 g Sbst. hinterließen 0.30980 g wasserhaltigen Rückstand  
 0.8095 » » » 0.27558 » wasserfreien »  
 0.03422 g Glühverlust.

0.30980 g wasserhaltiger Rückstand erlitten Glühverlust 0.03422 g. —  
 0.30980 g Sbst. (Diff.): 0.27327 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.30980 g Sbst.: 0.0004 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ .  
 — 0.30980 g Sbst.: 0.0062 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SiO}_2$ : 33.66;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.05;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.33;  $\text{H}_2\text{O}$ : 4.22 = 38.27 %.

Der lösliche Bestandteil lieferte 0.23318 g  $\text{SiO}_2$ , 0.3032 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 0.0026 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ .

$\text{SiO}_2$ : 28.81;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.32;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 16.35 = 45.48 %.

0.2716 g der ursprünglichen Substanz erlitten Gesamtglühverlust von  
 0.0548 g.

Aus dem Gesamtglühverlust von 20.18 % folgt der Glühverlust für den  
 löslichen Anteil mit 20.18—4.23 = 15.95 % und die folgende Übersicht:

	Un- lösliches %	Mole- kular- ver- hältnis	Lösliches %	Mole- kular- ver- hältnis	Zusammen (ursprüngl. Substanz)	Mole- kular- ver- hältnis
$\text{SiO}_2$ . . .	33.66	2.21	28.81	1.82	62.47	3.87
$(\text{Al. Fe})_2\text{O}_3$ .	0.05	—	0.32	—	0.37	—
$\text{Na}_2\text{O}$ . . .	0.33	—	16.35	1.00	16.68	1.00
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	4.23	1.00	15.95	3.35	20.18	4.10
	38.27		61.43		99.70	

Der höhere Wassergehalt der Ausgangssubstanz (4.1 Mol.) erklärt  
 sich daraus, daß die zugrunde gelegte Probe einer andern Darstellung  
 entstammt, welche vorher nicht mit starkem Alkohol behandelt wor-  
 den war, sondern im lufttrocknen Zustande zur Verwendung kam.  
 Es scheint, daß der ersteren durch den Alkohol 2 Mol. des locker  
 gebundenen Hydratwassers entzogen wurden.

Aus der Übersicht geht mit hinreichender Klarheit hervor, daß  
 wiederum zweifachkieselsaures Natrium zur Abspaltung kam, wäh-  
 rend Dikieselsäure als Rückstand zurückblieb.

Schmelze 11:  $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

Das Gemisch von Natriumbicarbonat und Quarzsand in feinsten  
 Mahlung war bei der Hitze des Sk. 9 (1310°) vollkommen niederge-  
 schmolzen. Der kaltgewordene Glaskuchen erschien aber völlig opak  
 und war vom Rande aus in einer Breite von 1—1.5 cm mit einer  
 krystallinischen Schicht umgeben. Die Behandlung des Glaspulvers  
 mit wenig Wasser im Druckrohr führte zu einem ganz ähnlichen Er-  
 gebnis, wie in den vorhergegangenen Fällen; zu einem graubraunen,  
 krystallinischen Körper, welcher mit Wasser zum Teil zu einem wei-

Ben Pulver zerfiel, zum Teil in Lösung ging. Eine nähere Untersuchung der Zerfallkörper hat nicht stattgefunden.

#### Schmelze 12: $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

Ein viel größeres Interesse als die Schmelze 11 erweckte diejenige mit der Nr. 12, weil sie, unter denselben Bedingungen wie die vorübergehende erhalten, vollkommen krystallisiert aus dem Ofen kam. Es handelt sich dabei freilich nicht mehr um die weiter oben bei  $1270^\circ$  erhaltene, sondern um eine von derselben Zusammensetzung zwar, aber bei einer Schmelzhitze von  $1310\text{--}1350^\circ$  im Tiegel eingeschmolzene, die dabei vollständig in Fluß geraten war. Nach dem Pulvern wurden 15 g davon noch ein zweites Mal bei einer Schmelzhitze von ca.  $1400^\circ$  eingeschmolzen. Das Ergebnis blieb sich gleich, indessen waren in einigen kleinen Blasenräumen schon mit bloßem Auge Krystalle in Form hexagonaler Blättchen wahrzunehmen. Diese Tatsache findet durch die Betrachtung des Pulvers unter dem Mikroskop ihre Bestätigung, wenn die Krystalle, wegen der Gedrängtheit ihres Auftretens, auch nur in Einzelfällen in vollkommener Umgrenzung erscheinen.

2.5 g wurden mit 0.8 ccm Wasser im Druckröhrchen bei  $190\text{--}200^\circ$  während 6.5 Stunden behandelt. Die Speckstein-artige, krystallinische Schmelze zerfiel im Wasser. Während ein Teil in Lösung ging, blieb der andere als ein Quarzsand-ähnliches Pulver, wie das bereits beim Natron-Wasserglas beobachtet wurde, zurück. Aber die Körner waren in diesem Falle größer und übten eine stärkere Doppelbrechung aus.

0.2808 g erlitten Glühverlust von 0.0008 g. — 0.2808 g Sbst.: 0.0012 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SiO}_2$  (Diff.): 99.53;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.19;  $\text{H}_2\text{O}$ : 0.28 = 100.00.

Der Quarzsand-ähnliche Rückstand bestand also aus fast reiner Kieselsäure.

Eine größere Aufmerksamkeit erforderten in diesem Falle wieder die Vorgänge bei der Zersetzung des unter dem Einfluß des gespannten Wasserdampfes entstandenen Reaktionserzeugnisses durch kaltes Wasser. Der Körper kam in gepulverter, lufttrockner Form zur Anwendung.

0.8379 g Sbst. hinterließen 0.48180 g wasserhaltigen Rückstand

0.8379 » » »  $\frac{0.43698 \text{ » wasserfreien » }}{0.04482 \text{ g Glühverlust.}}$

0.48180 g wasserhaltiger Rückstand erlitt Glühverlust von 0.04482 g. — 0.48180 g Sbst. (Diff.): 0.43131 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.48180 g Sbst.: 0.00200 g  $\text{AlFe}_2\text{O}_3$ . — 0.48180 g Sbst.: 0.00840 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SiO}_2$ : 51.47;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.24;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.44;  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.35 = 57.50 %.

Der lösliche Bestandteil lieferte 0.12598 g  $\text{SiO}_2$ , 0.2306 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.0026 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ .

$\text{SiO}_2$ : 15.04;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.31;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 12.02 = 27.37%.

0.3086 g der ursprünglichen Substanz erlitten einen Glühverlust von 0.0631 g = 20.45%. Daraus ergibt sich der Glühverlust für den löslichen Anteil mit  $20.45 - 5.35 = 15.10\%$  und die folgende Übersicht:

	Un- lösliches %	Mole- kular- ver- hältnis	Lösliches %	Mole- kular- ver- hältnis	Zusammen (ursprüngl. Substanz)	Mole- kular- ver- hältnis
$\text{SiO}_2$ . . .	51.47	2.88	15.04	1.29	66.51	5.51
$(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ .	0.24	—	0.31	—	0.55	—
$\text{Na}_2\text{O}$ . . .	0.44	—	12.02	1.00	12.46	1.00
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	5.35	1.00	15.10	4.32	20.45	5.65
	57.50		42.47		99.97	

Aus dem Ergebnis ist der Spaltungsverlauf nicht so gut zu erkennen, wie das bei der Schmelze 10 der Fall war. Während  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  im Rückstand blieb, ging eine Mischung von Meta- und Disilicat in Lösung.

Die nun folgende Schmelze 12a  $7\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  wurde, weil sich die Ergebnisse doch nur mehr oder weniger wiederholen, übergangen, hingegen bot die

#### Schmelze 12b: $8\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$

zunächst an sich, sodann auch bezüglich ihrer Zersetzung durch gespannten Wasserdampf noch einiges Interesse. Die Mischung aus Natriumbicarbonat und feinstgemahlenem Sand wurde bei der höchsten Temperatur (ca.  $1400^\circ$ ) eines kleinen Porzellanofens im Tiegel eingeschmolzen, wobei sie zwar in Fluß geriet, aber doch nicht so, daß die Marken vorher eingestoßener Löcher völlig verschwanden. Der namentlich nach dem nochmaligen Einschmelzen zuckerartig weiße Schmelzkuchen war in beiden Fällen durch und durch krystallisiert, das Pulver zeigte eine lebhafte Doppelbrechung, und die Krystalle scheinen aus feinen, mehr oder weniger parallel angeordneten Nadeln zu bestehen.

3 g des Körpers wurden in der üblichen Weise während 6.5 Stunden bei einer Temperatur von  $180-195^\circ$  mit wenig Wasser im Druckrohr behandelt. Das Ergebnis unterschied sich von den vorher beschriebenen nur insofern, als in diesem Falle die Anwesenheit des in hexagonalen Platten krystallisierenden Hydrats klar zu erkennen war. Beim Zutritt von viel kaltem Wasser tritt alsbald der übliche Zerfall

ein, welcher, um ein übersichtliches Bild über die Mechanik dieses Vorganges zu erhalten, auch in diesem Fall analytisch verfolgt wurde. Der Rückstand, welcher sich zum Teil im kolloiden Zustande befindet, bestand, wie immer, aus den oft erwähnten, feinen, sich unter dem Mikroskop lebhaft bewegenden Kieselsäurestäbchen. Die zur Analyse verwendete Substanz befand sich im lufttrocknen Zustande.

0.9922 g Subst. hinterließen 0.56440 g wasserhaltigen Rückstand  
 0.9922 » » » 0.54518 » wasserfreien »  
 0.01922 g Glühverlust.

0.5644 g wasserhaltiger Rückstand erlitt Glühverlust von 0.01922 g.  
 — 0.5644 g Subst. (Diff.): 0.53881 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.5644 g Subst.: 0.0027 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ . — 0.5644 g Subst.: 0.0084 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{SiO}_2$ : 54.31;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.27;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.37;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.41 = 58.36 %.

Der lösliche Bestandteil lieferte 0.19738 g  $\text{SiO}_2$ , 0.2026 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.0008 g  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ .

$\text{SiO}_2$ : 19.89;  $(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ : 0.08;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 8.92 = 28.89 %.

0.3070 g der ursprünglichen Substanz erlitten einen Glühverlust von 0.0470 g oder 15.31 %. Der Glühverlust des löslichen Anteils beträgt somit 15.31—3.41 = 11.90 %.

Daraus ergibt sich die nachfolgende Übersicht:

	Un- lösliches %	Mole- kular- ver- hältnis	Lösliches %	Mole- kular- ver- hältnis	Zusammen (ursprüngl. Substanz)	Mole- kular- ver- hältnis
$\text{SiO}_2$ . . .	54.31	4.78	19.89	2.31	74.20	8.18
$(\text{AlFe})_2\text{O}_3$ .	0.27	—	0.08	—	0.35	—
$\text{Na}_2\text{O}$ . . .	0.37	—	8.92	1.00	9.29	1.00
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	3.41	1.00	11.90	4.54	15.31	5.67
	68.36		30.79		99.15	

Aus der Übersicht geht hervor, daß im wesentlichen dikiesel-saures Natrium zur Abspaltung kommt.

Zur womöglichen Entscheidung der Frage, ob die Kieselsäure-stäbchen gewissermaßen als die Embryonen des Bergkrystals bei beträchtlicher Erhöhung von Temperatur und Druck größer ausfallen und etwa in der deutlicheren Form jenes Minerals auftreten, wurden 6 g der Substanz mit 1.6 ccm Wasser in ein kleines Druckrohr eingeschmolzen und während 7 Stunden bei  $242^\circ$  erhitzt, wobei das Rohr schließlich zersprang. Die gesammelten Substanzbrocken verhielten sich dem Wasser gegenüber ganz ähnlich wie in den übrigen Fällen, aber der weiße Rückstand hatte seine kolloide Beschaffenheit wirklich fast ganz eingebüßt. Unterm Mikroskop erschienen nunmehr

tatsächlich deutliche Säulchen ohne Eigenbewegung und mit beträchtlich verstärktem Doppelbrechungsvermögen. Im Rot zeigte sich bei den größeren bereits ein lebhaftes Farbenspiel. Der Wassergehalt betrug aber immer noch 3.25 %. Durch den Glühprozeß erfährt der Körper äußerlich keine Veränderung.

Wegen des Mangels an geeigneten Quellen für noch höhere Hitzegrade als etwa 1400° mußten die Versuche in der Natronreihe an dieser Stelle gleichfalls abgebrochen werden.

Zusammenfassend möchte noch zu bemerken sein, daß in der Natronreihe durch die Einwirkung gespannten Wasserdampfs nur eine einzige Verbindung mit Sicherheit hat festgestellt werden können, und zwar lediglich das in hexagonalen Platten krystallisierende Hydrat der Dikieselsäure:  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0.5 \text{H}_2\text{O}$  oder, vielleicht auch in der Verdoppelung der Formel, der Körper  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ . Alle übrigen scheinen, so sehr sie auch unter dem Mikroskop in neutraler Flüssigkeit den Eindruck der Einheitlichkeit hervorrufen, doch nur aus Gemischen jener Verbindung mit bereits abgeschiedener und in der Form des mehrfach erwähnten Sandes oder der Stäbchen auftretenden Kieselsäure zu bestehen. Andernfalls wäre nicht einzusehen, warum die durch Abspaltung zur Abscheidung gelangte Kieselsäure nicht, wie in der Kalireihe, die Krystallgestalt der Verbindung, aus der sie durch die Zersetzung durch das Wasser abgeschieden wurde, beibehält. Im Grunde hat also die Natronreihe in Bezug auf die Gewinnung von Parallelkörpern zu denjenigen des Kaliums fast vollständig versagt. Auffällig ist allerdings der Umstand, daß in Gegenwart von Tonerde keine Spaltung erfolgt.

Es wird die Aufgabe zukünftiger Untersuchung sein, festzustellen, welche von den übrigen silicatbildenden Alkalien, Erdalkalien, Erden, Schwermetallen sich der einen oder der andern Reihe anschließen und inwieweit gespannter Wasserdampf auch auf Nichtsilicate umgestaltend einzuwirken imstande ist.

#### Theoretisches.

Nach den gesamten Untersuchungsergebnissen gewinnt es den Anschein, als ob es sich um zwei ganz verschiedene Arten von Alkalisilicaten handelt; eine, die auf dem Schmelzwege entsteht, und eine zweite, welche aus dieser durch Umwandlung unter veränderten Bedingungen, hier also unter dem Einfluß gespannten Wasserdampfs, Gestalt gewinnt. Zählt man vom Metasilicat aufwärts, so sind in der Schmelzreihe beim Kalium die Glieder  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und diejenigen von

$K_2Si_{10}O_{21}$  aufwärts ohne Schwierigkeit krystallisiert zu erhalten. In der zweiten, der Umwandlungsreihe, dagegen sind — abgesehen von  $K_2SiO_3$ , über dessen Natur noch Zweifel bestehen —, nur die Glieder mit paarweisen Siliciumatomen vorhanden, welche sämtlich nach Aufnahme von je 1 Mol. Wasser in ihren Molekularaufbau mit Leichtigkeit in den schön krystallisierten Zustand übergehen und in ihren Eigenschaften sich mehr den natürlichen Silicaten, den Zeolithen, anpassen.

Beim Natrium krystallisieren in der Schmelzreihe die Verbindungen  $Na_2SiO_3$ ,  $Na_2Si_2O_5$  und diejenigen von  $Na_2Si_6O_{13}$  aufwärts. In der Umwandlungsreihe dagegen bleibt es bis auf einen Fall zweifelhaft, ob die krystallinischen Ergebnisse wirkliche, den Kaliumverbindungen entsprechende, einheitliche, nur gegen Wasser unbeständige Körper sind oder ob die Spaltung in Kieselsäure und — wesentlich — Natriumdisilicat bereits während der Darstellung zum völligen Durchbruch kam. Die letztere Annahme gewinnt indessen viel an Wahrscheinlichkeit.

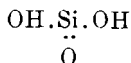
Die Silicate der ersten, der Schmelzreihe, die eigentlichen »Wassergläser«, sind bis weit hinauf unter teilweiser Zersetzung im Wasser mehr oder weniger leicht löslich. Ein wesentlicher Unterschied zwischen denjenigen des Kaliums und des Natriums ist kaum festzustellen. Der Kieselsäuregehalt der löslichen Verbindungen deutet bis etwa zu vier Molekülen auf 1 Mol. Alkali hin. Die Lösungen bilden im mehr oder weniger konzentrierten Zustande klebrige, dickliche Flüssigkeiten, welche zumeist alle erwähnten Verbindungen gleichzeitig enthalten und so die technischen Wasserglaslösungen abgeben. Bei der Zersetzung mit Säuren scheiden sie voluminöse, gallertartige Kieselsäure ab.

Die Verbindungen der zweiten, der Umwandlungsreihe, sind beim Kalium, mit Ausnahme des Anfangsgliedes:  $K_2Si_2O_5$ , obwohl wasserhaltig, gleich den natürlichen Zeolithen im Wasser unlöslich, erleiden aber mit viel kaltem Wasser einen langsamen, mit heißem Wasser und mit Säuren einen beschleunigten Zerfall in eine um zwei Siliciumatome ärmere Kieselsäure einer- und dikieselsaures Kalium anderseits. Die abgespaltenen Kieselsäuren behalten beim Kalium die Gestalt des krystallisierten Salzes, aus dem sie entstanden sind, bei; beim Natrium erscheinen sie bald in der Form krystallinischen Sandes, bald in mehr oder weniger kolloider Stäbchenform, nie aber in Form von Gallerte.

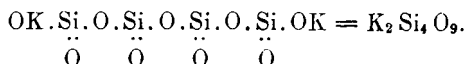
Durch die Einwirkung des gespannten Wasserdampfs erleiden die Silicatgläser, ob an sich amorph oder krystallisiert, eine Umformung von Grund aus. Die Reaktionsmasse erscheint immer in einer kom-

pakten, zuweilen steinharten Form, ganz als hätte sie eine zweite, eine Umschmelzung erfahren. Im Falle die Krystallisation ausblieb, zeigte die Masse auch regelmäßig eine Art glasiger Beschaffenheit.

Nach den geschilderten Eigenschaften beider Arten erscheint die Annahme berechtigt, daß die im Feuer hergerichteten Schmelzen, sofern man auch bei den nichtkrystallisierten Gliedern wirkliche Verbindungen annehmen will, sich durchweg von der Metakieselsäure:

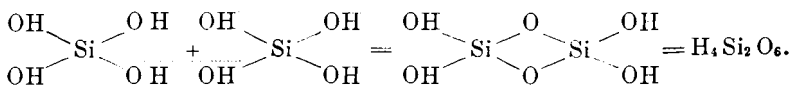


durch Verkettung mehrerer Moleküle mit einander herleiten, und zwar — unter beispielsweise Zugrundelegung des vierfachkiesel-sauren Kaliums — in der folgenden, bisher immer angenommenen Form:

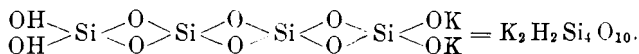


Die Reihe ist beliebig ausdehnbar, bezw. zwischen jedem beliebigen Gliede spaltbar, so daß das Vorhandensein der Verbindungen  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ;  $\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ;  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  usw., also auch der Glieder mit ungerader Zahl von Siliciumatomen ohne weiteres denkbar ist.

In der zweiten, der Umwandlungsreihe, geht nun unter dem Einfluß des gespannten Wasserdampfes eine durchgreifende Änderung des Aufbaues insofern vor sich, als die Doppelbindung des am Silicium sitzenden Sauerstoffatoms sich unter Aufnahme eines Moleküls Wasser löst, während zugleich zwei Moleküle der so entstandenen Orthokieselsäure zu einem neuen, Dikieselsäure-Molekül, zusammentreten:



Dieses letztere, in Form seines Alkalisalzes, an dessen Bildung immer nur zwei Hydroxylgruppen sich beteiligen, bildet dann den Grundstock zu einer neuartigen Verkettung, in welcher etwa das vierfachkiesel-saure Kalium sich, wie folgt, ausnimmt:



Die Verlängerung der Kette kann beliebig erfolgen, jedoch immer nur um das erwähnte Stück. Dasselbe gilt umgekehrt für die Spaltung. Der Riß erfolgt dann stets an der Stelle, welche den mit dem Metallatom beschwerten Hydroxylgruppen am nächsten liegt.

Die Annahme eines mit bestimmten Eigenschaften ausgestatteten Doppelmoleküls des Kieselsäure-Anhydrids, welches unter Umständen auch mit sich selber in Verbindung zu treten vermag — man braucht

sich nur die verschiedenen Krystallformen des Quarzes ins Gedächtnis zu rufen —, neben dem einfachen, hat nach der Untersuchung von R. Schwarz und H. Sturm<sup>1)</sup> über die Molekulargröße der erwähnten Verbindung nichts Befremdliches mehr.

### Schlußbemerkungen.

Abgesehen von den sich von selber ergebenden Versuchen zum Studium der Einwirkung gespannten Wasserdampfes auch auf andere als Alkalisilicat-Schmelzen drängt sich auch die Frage nach dem tatsächlichen Wert und der Haltbarkeit der fast mühelos gewonnenen Brücke hinüber zu den natürlichen Silicaten, zunächst zu den Zeolithen, in den Vordergrund. Die großen Hoffnungen aber, welche an die Behandlung Tonerde-haltiger Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf geknüpft wurden, erwiesen sich zunächst als eitel, weil bei dem durch die Verwendung von Glasröhren stark beschränkten Druck und der immerhin nur niedrigen Temperatur eine durchgreifende Einwirkung nicht zu beobachten war.

Anders gestaltete sich die Sache indessen von einem neueren Gesichtspunkt aus. Die Zeolithe sowohl wie alle anderen kristallisierten, verschiedene Metalle enthaltenden Silicate gelten von jeher als Doppelsilicate. Nach den in dieser Arbeit niedergelegten Erfahrungen mit den Alkalisilicaten ist diese Anschauung nicht die allein notwendige, in vielen Fällen auch sicher nicht die allein zutreffende. Die Zeolithe sowohl wie manche andere Doppelsilicate können eben-  
sogut als Verbindungen der Alkali- oder Alkalierdsilicate mit den Aluminaten und Ferriten, welche beiden letzteren Gruppen in der Natur, ebenso wie in der Technik, sicherlich eine sehr bedeutende Rolle spielen, aufgefaßt werden. Es ist nicht zu verstehen, daß diese wohl charakterisierten Verbindungen in der wissenschaftlichen Chemie bisher fast keinerlei Beachtung gewürdigt worden sind.

Versuche in der erwähnten Richtung blieben nicht ohne ermunternden Erfolg und werden daher, soweit sich das mit den unzureichenden Mitteln erreichen läßt, fortgesetzt.

Besonders auch die große Gruppe der Feldspäte mit ihren großen und schönen, wohlausgebildeten Krystallen, die wohl kaum aus einem glutflüssigen Schmelzfluß zur Abscheidung gelangt sind, hat vielleicht mit der Auffassung, daß sie aus Doppelsilicaten aufgebaut sei, nur wenig zu tun.

Der mehrfach erwähnte Umstand, daß die mit gespanntem Wasserdampf behandelten und zur Krystallisation gebrachten Alkalisilicat-

<sup>1)</sup> B. 47, 1735—1740 [1914].

Schmelzen gewissermaßen eine zweite Schmelzung durchgemacht und zu steinharten Stengeln zusammengefrittet waren, führte ganz von selber zu der Vermutung, daß es sich hier möglicherweise um ein von der Natur in ausgedehnteste Anwendung gebrachtes Kittmittel, also um einen natürlichen Zement handle. Diese Vermutung bestätigte sich in glänzender Weise. Sand von beliebiger Herkunft und Körnung, Grand, Kies, Ton, gebrannt oder ungebrannt, Granitbrocken usw. mit wenig mehr als 10 % von den hochsilicierten Alkalisilicat-Schmelzen versetzt und zusammengepreßt, lassen sich in gespanntem Wasserdampf zu beträchtlicher Härte verbinden, die von der des natürlichen Sandsteins, Tonschiefers usw. nicht wesentlich abweicht. Eine Schwierigkeit besteht bei den grobsandigen Rohstoffen noch in der Herstellung haltbarer Preßkuchen, weil hinzugefügte organische Bindemittel die spätere Festigkeit sehr beeinflussen. Über den Fortgang der Versuche wird an anderer Stelle berichtet werden.

Als ganz besonders bemerkenswert, wenn auch nicht unerwartet, erscheint der Umstand, daß von den so erhaltenen künstlichen Gesteinsproben nur die mit Kaliumsilicat verkitteten im Wasser haltbar sind und wenn sie auch eine Zeitlang ständig etwas Kaliumdisilicat abgeben, also das Alkali allmählich einbüßen, an Härte nichts verlieren. Die mit den Natriumsilicat-Schmelzen gewonnenen zerfallen dagegen, trotz ursprünglicher großer Härte, im Wasser binnen kurzer Frist vollständig.

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß die eingehende Kenntnis der Alkalisilicate und ihrer Eigenschaften nicht nur in technischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, sondern daß sie auch geeignet ist, auf gewisse geologische Vorgänge und Tatsachen ein unter Umständen sehr helles Licht zu werfen. Wenn es ein gesteinsbildendes Magma gab und gibt, so sind die Alkalisilicate im Verein mit gespanntem Wasserdampf ihm gewiß nicht fern gewesen. Ebenso wenig fehlten sie als solche oder in der Form von tonerde-, kalk- und eisenoxydhaltigen, Zeolith-artigen Körpern, wenn es galt, einen Zement zu bilden, um die allmählich abkühlenden Massen von mancherlei Art zu festem Gestein zu verkitten. Unter dem späteren Einfluß großer Wasserfluten zerfiel dann das eine, das mit Natriumsilicat verkittete Gestein schnell und vollständig, das andere, in welchem Kaliumsilicat als Bindemittel wirksam war, widerstand und trotzte allen Angriffen unter Umständen bis in die Gegenwart hinein.

Die langsame, ständige Abgabe von zugleich Kalium und Kieselsäure schon in der Kälte seitens der krystallisierten Kaliumsilicate an Wasser in leicht löslicher Form führt auf die Mutmaßung, daß

gerade diejenige Eigenschaft, welche bei einem Pflanzennährmittel besonders geschätzt und den Boden-Zeolithen nachgerühmt wird, in diesen Salzen zu finden sei. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich mit ihrer Hilfe eine sparsamere und zugleich wirksamere Verwendung der bekannten, für dieselben Zwecke gegenwärtig benutzten, leicht löslichen Kaliumsalze anderer Säuren erreichen läßt, zumal ihre Herstellung in größerem Maßstabe sich kaum besonders teuer stellen kann.

Auf dieser letzteren Annahme beruht auch die Hoffnung, daß der eigentliche Zweck, zu dem die ganze Arbeit unternommen wurde, erreicht werde. Bei dem Suchen nach einer ungiftigen Substanz zum Ersatz des giftigen Bleioxyds in den Glasuren der billigen Gebrauchsgeschirre aus Ton, der sog. Irdenware, vielleicht auch derjenigen des Steinguts, ist man immer wieder auf die leichtschmelzbaren Alkalisilicate, die Wassergläser, zurückgekommen. Aber ihre Wasserlöslichkeit und die schleimige Beschaffenheit ihrer Lösungen machte sie nahezu gänzlich ungeeignet für jede keramische Arbeit. Wenn nun das angedeutete Ziel auf diesem Wege dennoch erreicht werden kann, dann wird sich das bei der gegenwärtigen Sachlage nur durch die Anwendung der mit Hilfe gespannten Wasserdampfs zu gewinnenden, der krystallisierten Kaliumsilicate, ermöglichen lassen. Denn diese sind nicht nur hinreichend widerstandsfähig gegenüber kaltem Wasser und ermangeln der Quellbarkeit, sondern sie besitzen in ihren niederen Gliedern, z. B. im  $K_2H_2Si_4O_{10}$ , auch die erforderliche Leichtschmelzbarkeit, um, in Verbindung mit anderen Rohstoffen, geeignete Glasurüberzüge zu liefern.

Aber erst wenn es möglich sein wird, die erwähnten Salze in reichlicher Menge und vor allen Dingen zu angemessenen Preisen im Handel zu erhalten, wird sich dieses Ziel seiner Verwirklichung mehr und mehr entgegenführen lassen.

Ich verfehle zum Schluß nicht, mich der freundlichen Unterstützung, welche mir bei der Durchführung der langwierigen und mühevollen Untersuchung bei den präparativen und analytischen Arbeiten durch die HHrn. Dr. A. Berge und Dr. J. Dorfner zuteil wurde, auch an dieser Stelle in Dankbarkeit zu erinnern.

Bunzlau, Königl. keramische Fachschule.