Beiträge zur Kenntnis der Silikate V.

Von

EDUARD JORDIS und E. H. KANTER.

Mit 1 Figur im Text.

Reaktion zwischen Kalkwasser und fester Kieselsäure in 1 mol. Chlorcalciumlösung.

In unserer letzten Mitteilung¹ hatten wir Versuche besprochen, bei denen Kalkwasser einmal allein, einmal bei Gegenwart von Calciumionen auf Kieselsäurehydrat von der Konstitution $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$ hatte einwirken können. Dabei schien die Kochzeit einen Einfluss auszuüben, den wir nun näher untersucht haben.

Zu dem Zwecke wurden 5 Kolben mit je 1.5 gr eines KAHLBAUMSchen Kieselsäurehydrats beschickt, das 23.75 % Wasser ($= \text{SiO}_2 \cdot 1.31 \text{H}_2\text{O}$) enthielt; auf Eisen wurde nicht geprüft. In jeden der Kolben wurden dann gleiche Mengen titrierten Kalkwassers gegeben, bereitet aus Marmorkalk von KAHLBAUM, der bis zur Gewichtskonstanz geglüht, gelöscht und zum Brei angerührt worden war. Von den mit Innenkühlern versehenen Kolben wurde der erste 1 Stunde und jeder weitere je 1 Stunde mehr gekocht, der letzte also 5 Stunden; danach wurde der Inhalt abgenutscht und wie früher beschrieben behandelt. Man bekam also 5 Parallelversuche, in denen alle Bedingungen, außer der Zeit und den Kolben, dieselben waren. Unterschiede im Resultat können also in erster Linie nur diesen beiden Ursachen zugeschrieben werden, die sich dadurch unterscheiden lassen, daß eine eventuelle Abgabe von Alkali aus dem Glase sich durch die Differenz des mittleren Wertes der Analysen gegen 100 % anzeigen müßte. Ein solcher Einfluss

¹ Z. anorg. Chem. 42, 418.

scheint nicht zu bestehen, denn die in der ersten Reihe auftretenden Differenzen rühren von der Chloraufnahme her, welche durch das anwesende Chlorcalcium bewirkt wird. Jedenfalls ist er ohne Bedeutung und daher kann der Einfluß der Zeit direkt abgelesen werden.

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu prüfen, wurden 2 Reihen mit reinem Kalkwasser, die 3. nach Zusatz von 1 Mol Chlorcalcium zum Liter angesetzt. Die beiden Reihen mit reinem Kalkwasser zeigen Unterschiede; ob sie auf die geringe Differenz von 2.5% im CaO-Gehalt oder auf anderes zurückzuführen sind, müssen weitere Arbeiten entscheiden.

Die Ergebnisse der 90 Einzelanalysen, welche wiederum Herr Dr. SCHAAR ROSENBERG ausgeführt hat, vereinigt die folgende Übersicht:

(S. Tabelle, S. 50.)

Reihe	I = 62—71 konz. Kalkwasser:	1.1192 g CaO im l.	} angew. 1400 ccm: 1.5 g SiO ₂
„	II = 72—81 „ „	1.2360 g CaO im l.	
„	III = 82—91 „ „	1.2084 g CaO im l.	
„	I = erhielt Zusatz von 1 Mol CaCl ₂ pro l. Lösung.		

Präparate R. II. zur Analyse verrieben.

„ „ III. „ „ nicht „ , sondern Proben an verschiedenen Stellen entnommen.

Aus den Zahlen berechnet sich:

Reihe	Mittlerer Wert	Mittlerer Fehler	Mittelwert	Diff. 100 %
I	98.959 %	± 0.312 %	98.959 ± 0.099 %	1.041 %
II	99.880	± 0.171	99.880 ± 0.013	0.120
III	99.718	± 0.247	99.718 ± 0.078	0.282

Die Parallelanalysen der Reihe III, bei denen die Proben verschiedenen Schichten der Präparate entnommen wurden¹, zeigen, daß die Umwandlung nicht durch die ganze Masse gleichmäßig fortgeschritten ist, doch sind die Unterschiede nicht groß.

Die letzten beiden Reihen der Tabelle, welche die auf 1 SiO₂ berechneten mol. Mengen H₂O und CaO enthalten, sind in der Tafel B graphisch dargestellt, indem der Mittelwert der Parallel-

¹ Vergl. Silikate IV, *Z. anorg. Chem.* **42**, 419.
Z. anorg. Chem., Bd. 43.

Nr.	Angew. Silikat g	Wasser			Geführte Bestand			Auf angewandtes Silikat			Si a % Analyse	Auf I Mol					
		g	%	Mol.	angew. g	CaO gef. g	SiO ₂ gef. g	CaO %	Mol.	SiO ₂ %		Mol.	SiO ₂ Mole CaO H ₂ O				
62 ¹	0.4644	0.0988	21.27	1.180	0.3420	0.1198	35.03	0.2192	64.06	98.09	27.58	0.4917	50.44	0.8352	98.29	0.5886	1.401
63	0.4062	0.0872	21.47	1.191	0.3148	0.1122	35.65	0.2002	63.59	99.24	28.00	0.4990	49.95	0.8269	99.42	0.6034	1.444
64	0.4802	0.1178	24.53	1.361	0.3372	0.1350	40.03	0.1976	58.60	98.63	30.82	0.5386	44.23	0.7323	98.97	0.7353	1.856
65	0.4026	0.0970	24.10	1.338	0.3024	0.1228	40.61	0.1762	58.26	98.87	30.81	0.5493	44.22	0.7321	99.14	0.7502	1.825
66	0.4644	0.1004	21.62	1.119	0.3596	0.1518	42.21	0.2042	56.78	98.91	33.09	0.5896	44.50	0.7369	99.21	0.8002	1.628
67	0.4236	0.0894	21.11	1.171	0.3280	0.1330	40.55	0.1890	57.62	98.17	31.39	0.5702	45.45	0.7326	98.55	0.7526	1.556
68	0.4576	0.0996	21.77	1.205	0.3442	0.1324	38.46	0.2072	60.19	98.65	30.09	0.5363	47.09	0.7796	98.95	0.6879	1.549
69	0.3998	0.0860	21.51	1.193	0.3106	0.1166	37.55	0.1888	60.80	98.35	29.47	0.5253	47.72	0.7902	98.70	0.6648	1.510
70	0.4674	0.1000	21.39	1.187	0.3516	0.1368	38.91	0.2080	59.17	98.08	30.59	0.5453	46.51	0.7702	98.49	0.7079	1.541
71	0.4098	0.0868	21.17	1.175	0.3204	0.1220	38.09	0.1938	60.50	98.59	30.02	0.5352	47.69	0.7898	98.88	0.6776	1.488
72	0.4683	0.1532	32.69	1.813	0.3058	0.1086	35.52	0.1964	64.24	99.76	28.91	0.4262	43.24	0.7160	99.84	0.5953	2.533
73	0.4546	0.1480	32.56	1.806	0.3044	0.1092	35.87	0.1948	63.98	99.85	24.19	0.4312	43.16	0.7147	99.91	0.6034	2.527
74	0.4736	0.1376	29.05	1.612	0.3250	0.1282	39.45	0.1962	60.27	99.72	27.39	0.4987	42.83	0.7091	99.87	0.7033	2.274
75	0.4420	0.1288	29.15	1.617	0.3106	0.1220	39.28	0.1882	60.60	99.88	27.83	0.4961	42.93	0.7109	99.91	0.6977	2.275
76	0.4702	0.1450	30.84	1.711	0.3110	0.1188	38.20	0.1918	61.66	99.86	26.42	0.4710	42.65	0.7062	99.91	0.6612	2.423
77	0.4028	0.1236	30.68	1.702	0.2774	0.1062	38.28	0.1706	61.49	99.77	26.54	0.4730	42.62	0.7059	99.84	0.6702	2.413
78	0.5224	0.1636	31.21	1.737	0.2688	0.0946	33.18	0.1736	64.59	99.77	24.19	0.4434	44.43	0.7337	99.83	0.5862	2.354
79	0.4986	0.1568	31.15	1.741	0.3404	0.1190	34.95	0.2212	64.98	99.93	23.96	0.4271	44.54	0.7375	99.95	0.5790	2.366
80	0.4850	0.1376	31.63	1.755	0.2770	0.1196	43.18	0.1570	56.67	99.85	23.52	0.5261	38.75	0.6415	99.80	0.8202	2.736
81	0.4826	0.1520	31.50	1.748	0.3292	0.1426	43.31	0.1858	56.44	99.75	23.67	0.5288	38.67	0.6401	99.84	0.8260	2.730
82	0.4234	0.1364	32.22	1.787	0.2832	0.1034	33.51	0.1796	63.43	99.94	24.75	0.4411	42.99	0.7119	99.96	0.6204	2.511
83	0.4626	0.1576	32.67	1.812	0.3222	0.1136	33.56	0.2082	64.62	99.88	23.73	0.4231	43.50	0.7202	99.90	0.5873	2.517
84	0.4208	0.1280	30.42	1.689	0.2894	0.1110	33.35	0.1778	61.45	99.80	26.69	0.4756	42.76	0.7079	99.27	0.6719	2.384
85	0.3944	0.1190	30.17	1.674	0.2702	0.1014	37.53	0.1694	62.70	100.23	26.20	0.4671	43.79	0.7251	100.16	0.6442	2.309
86	0.4640	0.1432	30.86	1.712	0.3194	0.1162	36.39	0.2026	63.43	99.82	25.16	0.4483	43.85	0.7261	99.87	0.6175	2.338
87	0.4962	0.1540	31.03	1.722	0.3384	0.1274	37.65	0.2101	62.09	99.74	25.96	0.4638	42.82	0.7089	99.81	0.6528	2.429
88	0.4236	0.1280	30.22	1.677	0.2906	0.1120	33.54	0.1780	61.25	99.79	26.89	0.4793	42.74	0.7076	99.85	0.6774	2.370
89	0.4650	0.1422	30.58	1.696	0.3186	0.1244	38.04	0.1932	60.64	99.68	27.11	0.4832	42.10	0.6971	99.79	0.6931	2.432
90	0.5046	0.1540	30.52	1.695	0.3464	0.1392	40.18	0.2062	59.53	99.71	27.92	0.4976	41.36	0.6848	99.80	0.7266	2.476
91	0.5242	0.1594	30.41	1.688	0.3604	0.1476	40.96	0.2116	58.70	99.66	28.50	0.5081	40.86	0.6766	99.77	0.7509	2.494

¹ Reihe I von 2. bis 6. Stunde.

analysen genommen wurde. Man erkennt sofort, daß ein und derselbe Vorgang in allen 3 Reihen den Gang der Zahlen bestimmt. Der Kalk wird anfangs schnell aufgenommen, dann wieder zum Teil abgegeben, um nun wieder in gesteigertem Maße in die Verbindung einzutreten. Der Wendepunkt liegt zwischen 0.65 und

Tafel B.

0.80 Mol, also in der Nähe von $\frac{3}{4}$ CaO: 1 SiO₂ d. h. 3 CaO: 4 SiO₂, doch wäre es voreilig, daraus schon jetzt Schlüsse zu ziehen.

Nur das ist sicher, daß hier eine Umwandlung am Anion eintreten muß. Betrachtet man nun die H₂O-Kurven, so zeigen auch diese einen Wendepunkt nach dem ersten steilen Anstieg. Dessen Maximum liegt nun rund eine Stunde vor dem Maximum der CaO-Kurven! Damit würde die oft ausge-

sprochene Ansicht¹, daß bei den Reaktionen der Kieselsäure die Hydratation eine große Rolle spielt, eine experimentelle Stütze erhalten, zumal ja in allen 3 Reihen der Wassergehalt vermehrt erscheint (Versuchstemperatur 100°!!). Und in der Tat besteht kein Hindernis, diese Rolle unbedingt anzuerkennen und zu betonen. Aber ebensosehr muß davor gewarnt werden, nun schon weitgehende Schlüsse auf ferner liegenden Gebieten zu tun! Denn über den Mechanismus dieser Wirkung weiß man noch gar nichts sicheres. Zeigen ja diese Reihen schon, daß in der Chlorcalciumlösung die Erscheinung verzögert, die Hydratation vermindert wird!² Wie nun andere Stoffe einwirken mögen, kann nur das Experiment lehren, abgesehen davon, daß auch die Aussagen dieser Kurventafel erst neubestätigt und durch Verfolgung der Kurven über größere Zeiträume erweitert werden müssen.

Dagegen erklärt sich zwanglos, warum die Präparate nicht einheitlich sein können! Die Hydratation und damit die Silikatbildung wird natürlich an den feinsten Teilchen am schnellsten erfolgen, langsamer an den gröberen. Die verschiedene Korngröße bedingt also auch hier den Unterschied in dem Reaktionsfortschritt. Somit ist es statthaft aus den Präparaten Schlüsse zu ziehen, trotzdem sie nicht „analysenrein“ sind, weil über Art und Richtung der Vorgänge kein Zweifel bestehen kann.

Bei den weiteren Versuchen wird natürlich der Vorgang am Quarz besonderes Interesse beanspruchen. Eine Reihe orientierender Versuche darüber wird die nächste Mitteilung behandeln.

¹ Siehe u. a. MYLIUS u. FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 1099.

² P. ROHLAND fand dagegen, daß bei gewöhnlicher Temperatur 1 mol. Lösungen von CaCl_2 auf die Hydratation von Zement beschleunigend wirken; vergl. *Der Portlandzement v. phys.-chem. Standpunkt*. Leipzig. QUAND & HÄNDEL. 1903. S. 20.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen 21. Oktober 1904.