Die Zeit, die zur Umwandlung der Gallerte in kristallisiertes Salz erforderlich ist, wechselt stark mit der Gallertmenge und der Art der Erhitzung; bei größeren Gallertmengen (mit geringem Ueberschuß an Arsenatlösung) ist die Umwandlungszeit wesentlich kürzer als bei den Gallertmengen der in Tabelle II angegebenen Versuche.

5. Einfluß des Wasserzusatzes auf die Gallertbildung.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß in einem Becherglas 10 ccm Manganlösung mit wechselnden Mengen Wasser vermischt wurden; zur Mischung wurden hierauf 20 ccm der Arsenatlösung rasch hinzugegeben. Sämtliche Lösungen besaßen Zimmertemperatur. Die Mischungen blieben zur Beobachtung stehen; durch zeitweiliges Neigen des Becherglases wurde das Voranschreiten der Gallertbildung, so gut als dies möglich ist, beobachtet.

Tabelle III

Versuch Nr.	Zugesetzte Wassermenge ccm	Zeit, nach welcher feste Gallerte be- obachtet wurde	Aussehen der Gallerte
1	—	etwa $\frac{3}{4}$ Min.	trübe
2	5	„ 1 „	schwächer trübe
3	10	„ 2 „	opalisierend
4	15	„ 4 „	schwach opalisierend
5	20	„ 10 „	fast klar
6	30	„ 30 „	klar
7	40	nach 24 Std. noch fließend	do.
8	50	nach 24 Std. noch größtenteils flüssig	do.
9	100	nach 24 Std. flüssig	do.

Die Beobachtungen sind in Tabelle III zusammengestellt.

Da bei den Mischungen mit höherem Wasserzusatz (Versuche 7—9) die Gallertbildung nur in geringem Maße oder gar nicht bemerkbar war, so wurde bei diesen Versuchen das Becherglas mit der Mischung nachträglich zwei bis drei Minuten lang in das Dampfbad eingehängt, so daß die ganze Flüssigkeit gleichmäßig erwärmt wurde. Beim Herausnehmen der Bechergläser zeigte sich, daß bei sämtlichen Mischungen Gallertbildung eingetreten war; selbst die Gallerte des Versuches 9 war dabei so fest geworden, daß sie beim Neigen des Becherglases sich nicht mehr bewegte. Beim Erkalten der Gallerten war keine Verflüssigung zu beobachten.

Zusammenfassung.

In Vorstehendem ist gezeigt:

1. Die Umsetzung zwischen primärem Alkaliarsenat und Manganoarsenat führt bei hinreichender Konzentration der Lösungen zur Bildung einer rein anorganischen Gallerte. Die Zusammensetzung der Gallerte entspricht der des sekundären Manganoarsenates MnHAsO_4 .

2. Die Gallerte kann in kristallisiertes Manganoarsenat der Zusammensetzung

$$\text{MnHAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

übergeführt werden. Bei langem Stehenlassen der Gallerte in Zimmerwärme kann man die Bildung kugelförmiger Kristallgebilde beobachten; beim Erwärmen der Gallerte findet raschere Kristallisation statt.

3. Das durch Erwärmen der Gallerte erhaltene kristallisierte Manganoarsenat bildet glänzende violettrosa gefärbte Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind.

Berlin-Steglitz, im Dezember 1913.

Ueber Meerschaum von Grant Co. in Neu-Mexiko

Von H. Michel (Wien).

(Eingegangen am 31. Januar 1914)

Im Anschluß an meine früheren Bemerkungen über Meerschaum¹⁾ möchte ich über ein Vorkommen von Meerschaum in Neu-Mexiko berichten, das von der Foote Mineral Company in Philadelphia vertrieben wird. Ich verdanke Proben desselben dem K. K. naturhistorischen Hofmuseum in Wien durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Koechlin.

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 12, 165 (1913).

Von B. Sterett²⁾ rührt eine vom technischen Standpunkt abgefaßte Beschreibung dieses Meerschaumvorkommens her; es sind zwei räumlich getrennte Vorkommen in Neu-Mexiko vorhanden, die beide analysiert wurden. Das eine Vorkommen von Dorsey Mine hat die Zusammensetzung eines Meerschaumes, das andere von Sapillo Creek weicht sehr stark

²⁾ B. Sterett, U. St. Geol. Bulletin 340, 467 (1908).

von der Zusammensetzung eines Meerschaums ab, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	I Dorsey Mine	II Sapillo Creek
SiO ₂	57,10	60,97
Al ₂ O ₃	0,58	9,71
Fe ₂ O ₃	Spur	
MgO	27,16	10,00
CaO	0,17	0,22
CO ₂	0,32	—
H ₂ O	14,78	19,14
	100,11	100,04

Die Analyse I rührt von G. Steiger her, die Analyse II von W. T. Schaller, beide werden von B. Stereff zitiert.

Das Stück, welches dem Verfasser zur Verfügung stand, stammt von Dorsey Mine, wie die Analyse ergab. Bei der Untersuchung von Dünnschliffen zeigt sich, daß hier ein nahezu ganz kristallines Produkt vorliegt. Bei einer früheren Gelegenheit³⁾ hat der Verfasser bezüglich des Meerschaumvorkommens von Kleinasien die Ansicht ausgesprochen, daß sie Gemenge eines kristallinen Faserminerals mit einem Gele sind und daß dieses kristalline Fasermineral nach seinen optischen Eigenschaften ident sein könnte mit dem von A. Persmann als Parasepiolith bezeichneten Meerschaum, dem die Formel $H_4Mg_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ zugeschrieben wird. Ob der kristalline Anteil diese Zusammensetzung hat, konnte nicht entschieden werden.

Da nun dieses mexikanische Vorkommen das kristalline Fasermineral in großer Reinheit und mit weit geringeren Beimengungen von kolloider Substanz zeigte, schien eine genauere Untersuchung wünschenswert.

Bereits makroskopisch ist das Auftreten von Blasenräumen in der schneeweißen und sonst ganz dichten Masse zu bemerken, die von einem durchscheinenden, etwas milchig weiß opaleszierenden, ganz dünnen Häutchen ausgekleidet werden und sich mit größter Leichtigkeit eindrücken lassen. Ist das dünne Häutchen gespannt, so erweckt es nicht den Eindruck einer Hohlraumumkleidung, sondern man glaubt, es seien in der dichten faserigen Hauptmasse milchopalarartige Partien eingesprengt.

Bei der mikroskopischen Prüfung dieser Häutchen zeigt sich, daß sie zum größten Teil tatsächlich aus einer kolloiden Substanz be-

stehen, in welcher kristalline Fäserchen eingebettet erscheinen. Diese Fäserchen sind schwächer lichtbrechend als die kolloide Substanz, die Brechungsexponenten liegen ganz in der Nähe des Brechungsquotienten von reinem Benzol ($n = 1,5016$ ist der Brechungsquotient des verwendeten Benzols). Die kolloide Substanz hat einen Brechungsquotienten von 1,5159 bei Zimmertemperatur und mittlerer Feuchtigkeit der Luft. Die Fasern löschen gerade aus, für ihre Längsrichtung gilt der größere Brechungsquotient.

Ganz das gleiche Fasermineral findet sich in der kompakten Masse, in der die Bläschen auftreten. Hier überwiegt jedoch das Fasermineral, das Kolloid tritt sehr stark zurück. Hier sind die Fasern auch besser ausgebildet, so daß sie genauer geprüft werden können. Auch hier hat das Kolloid eine etwas höhere Lichtbrechung, bei 1,520, während die Brechungsquotienten des Faserminerals zwischen 1,500 und 1,512 liegen. Die Doppelbrechung ergibt sich nach der Tabelle von H. Rosenbusch mit $\gamma - \alpha = 0,010$ bis 0,012. In der Längsrichtung schwingt der langsamere Strahl, die Auslöschung ist gerade. Bei den kleinasiatischen Vorkommen schien der Achsenwinkel um α gegen 50° zu betragen, hier ist er sicher größer, so daß eine sichere Entscheidung, ob positive oder negative Doppelbrechung vorliegt, nicht getroffen werden konnte. Möglicherweise ändert sich der Achsenwinkel mit dem Wassergehalt, da auch die Brechungsexponenten hier etwas niedriger sind, als bei den kleinasiatischen Vorkommen. Das Wasser scheint teilweise ($2H_2O$) nach Art des Zeolithwassers gebunden zu sein.

Bemerkenswert ist es, daß die vom Verfasser früher untersuchten Vorkommen etwas höhere Brechungsquotienten zeigten und eine größere Menge kolloider Substanz beigemischt enthielten. Es könnte hier das Kolloid was entziehend wirken und einen Teil des locker gebundenen Wassers absorbieren.

Bei der Anfärbung mit sauren und basischen Farbstoffen tritt stets eine Absorption des Farbstoffes ein. Wird das Ehrlich'sche Triazid-Gemisch basisches Methylenblau - Säurefuchsin verwendet, so färbt sich das Kolloid, obwohl es nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, sofort und intensiv blau an, zeigt also basophilen Charakter. Das kristalline Fasermineral ist in derselben Zeit überhaupt nicht anfärbbar, es läßt sich der Farbstoff, nachdem er einige Minuten eingewirkt hat,

³⁾ H. Michel, Koll.-Zeitschr. 12, 165 (1913). Dasselbst auch die einschlägige Literatur.

leicht wieder auswaschen, während dies beim kolloiden Anteil nicht der Fall ist. Erst nach mehrstündiger Einwirkung läßt sich an dem ausgewaschenen Pulver eine ganz blasse Rosafärbung kristalliner Anteile feststellen.

Während der Verfasser geneigt war, diese blasse Rosafärbung als schwache Oxyphilie der kristallinen Anteile zu deuten, im Einklang mit der deutlich basischen Reaktion des Meerschams, glaubt F. Hundeshagen, mit welchem Verfasser über diesen Gegenstand einen Briefwechsel führte, an eine Imbibitionsfärbung, die nach dem Auswaschen zurückbleibt und keine „typische oxyphile“ Färbung wäre. Da jede kristalline Faser von kolloider Substanz umhüllt wird, die den basischen Farbstoff stark absorbiert, ist diese Ansicht nicht von der Hand zu weisen. Jedenfalls verhält sich aber der kristalline Anteil verschieden vom kolloiden Anteil, und in dieser Hinsicht ist es gleichgültig, ob die kristallinen Fasern oxyphil sind oder ob sie durch Imbibition rot gefärbt sind, da ja nur die Feststellung von Wichtigkeit ist, daß im Meerscham ein kolloider und ein kristalliner Anteil vorliegen.

In geglühtem Zustande nimmt das Pulver nur äußerst wenig vom Farbstoff auf, es verliert seine Anfärbbarkeit.

Die oben erwähnten, zum größten Teil aus kolloider Substanz bestehenden Häutchen färben sich rasch und intensiv blau an, die Färbung der darin enthaltenen kristallinen Fäserchen wird ganz überdeckt.

Das Pulver des Meerschams reagiert deutlich basisch.

Dieses Verhältnis entspricht recht gut der Formel des Parasepiolithes $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Das von A. Fersmann⁴⁾ als typischer Parasepiolith bezeichnete Vorkommen von Tempelstein ergab nach der Analyse von F. Kovář⁵⁾ das Verhältnis:

Es ist also große Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß das kristalline Silikat, welches in unserem Falle nahezu allein vorhanden ist — das beigemengte Kolloid tritt an Menge sehr

Nach dem Glühen des Meerschampulvers tritt eine dauernde Veränderung ein, indem sich Lichtbrechung und Doppelbrechung ändert. Die Brechungsquotienten liegen nunmehr bei $\gamma = 1,539 - 1,538$ und $\alpha = 1,530$; die Doppelbrechung ist etwas schwächer. Auch nach achttägigem Stehen bleiben die Brechungsquotienten in dieser Höhe. Die Interferenzbilder erscheinen gestört.

In physikalischer Hinsicht stimmt also das Fasermineral mit dem Parasepiolith überein; um auch chemische Uebereinstimmung nachzuweisen, wurde eine Analyse ausgeführt, wobei darauf verzichtet wurde, das Kolloid von dem kristallinen Anteil zu trennen, da die Menge des Kolloides ohnedies sehr gering ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	I	II	III
SiO ₂	54,76	0,908 12	54,23
Fe ₂ O ₃	Spur	—	—
Al ₂ O ₃	0,33	0,003 229	—
CaO	Spur	—	—
MgO	25,15	0,623 76	24,17
H ₂ O unter 110°	10,46	0,580 6	10,80
H ₂ O über 110°	9,71	0,538 97	10,80
Summe	100,41		100,00

Unter II sind die Molekularquotienten angeführt, unter III die theoretische Zusammensetzung des Parasepiolithes; setzt man den Molekularquotienten für SiO₂ = 3, so erhält man folgendes Molekularverhältnis der einzelnen Bestandteile zueinander:

stark zurück —, dieser Formel tatsächlich entspricht und also mit dem Parasepiolith identisch ist. Nur der Wassergehalt weicht etwas stärker von der theoretisch geforderten Menge ab, weil sich eben gerade im Wassergehalt eine auch noch so geringe Menge eines beigemengten Gels am stärksten bemerkbar zu machen vermag.

W. Vernadsky⁶⁾ hatte bereits früher in der Meerschamgruppe eine Zweiteilung vorgenommen und α -Sepiolithe und β -Sepiolithe unterschieden. Erstere geben mit Säuren eine gallertige Ausscheidung, letztere nicht, erstere sind wasserreicher. Vernadsky schrieb dem α -Sepiolith dieselbe Formel zu, die Fers-

⁴⁾ A. Fersmann, SB. d. böhm. Akad. 1912.

⁵⁾ F. Kovář, Programm der. cechosl. Handelsak. Prag 1913.

⁶⁾ W. Vernadsky, Zeitschr. f. Krist. 34, 46 (1901).

man für den Parasepiolith annimmt und die auch im vorliegenden Falle wahrscheinlich ist. Der α -Sepiolith hat nach Vernadsky folgende Strukturformel:

Die β -Sepiolithe, welche weniger Wasser enthalten, haben nach Vernadsky die Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$ und die Strukturformel:

Mit Salzsäure gibt der Meerschaum von Grant Co. eine Gallerte; die Abscheidung derselben erfolgt leichter als bei den vom Ver-

fasser früher beschriebenen kleinasiatischen Vorkommen.

Es stimmt also das kristalline Fasermineral, welches in dem hier beschriebenen Meerschaum in überwiegender Menge vorhanden ist, in allen Punkten gut mit dem α -Sepiolith Vernadsky's und dem Parasepiolith von A. Fersmann überein, so daß es wohl mit diesem ident ist; lediglich der Wassergehalt schwankt etwas stärker. Wenn man jedoch die Formel des Parasepiolithes nach A. Fersmann

schreibt und annimmt, daß $2\text{H}_2\text{O}$ etwa nach Art des Zeolithwassers gebunden sind, so ist auch das leicht erklärlich.

Jedenfalls darf man dem Fasermineral die Formel des Parasepiolithes zuschreiben und in den Meerschaumvorkommen ein Gemenge des Parasepiolithes mit einer kolloiden Substanz annehmen.

Mineralogisches Institut der Universität Wien.

Die zeitliche Hydrolyse als kolloidchemischer Vorgang.

Von Carl L. Wagner.

(Eingegangen am 15. Januar 1914)

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Universität Prag.)

Ich habe vor einiger Zeit zur Prüfung einer besonderen Vorstellung, die ich mir von dem Zustandekommen der sogenannten „zeitlichen Hydrolyse“ gebildet hatte, eine Reihe von Versuchen angestellt über die Aenderung des elektrischen Leitvermögens mancher Salze mit der Zeit und habe deren bisherige Ergebnisse an anderer Stelle¹⁾ ausführlich berichtet. Da diese Arbeiten eine Unterbrechung erfuhren, so folge ich sehr gern einer freundlichen Aufforderung des Herrn Herausgebers dieser Zeitschrift, eine Zusammenfassung meiner diesbezüglichen Untersuchungen mit Betonung der kolloidchemischen Seite zu geben.

Bekanntlich kann der hydrolytische Zerfall selbst bei Salzen starker Säuren unter Umständen erhebliche Beträge annehmen, wenn die Base sehr schwach ist. Das gleiche gilt von Salzen starker Basen mit sehr schwachen Säuren. In beiden Fällen gibt sich die Hydrolyse durch abnorm hohe Werte der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung kund, da ja schnell wandernde Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen auftreten.

Es gibt nun Salze, deren Hydrolyse langsam verläuft. Verdünnt man die konzentrierte Lösung eines solchen Salzes plötzlich sehr stark, so zeigen sie nicht sogleich das ihnen infolge der starken Hydrolyse zukommende große Leitvermögen, sondern dieses steigt allmählich bis zu einem gewissen Endwert. So verhalten sich die Silikate der Alkalien, verschiedene Gold- und Platinsalze, die Ferri- und Stannverbindungen, ferner Salze des dreiwertigen Chroms, des Zirkons, Titans, Aluminiums und andere. Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse, die bei allen diesen angeführten Salzen oft bequem meßbar verfolgt werden kann, steht im Gegensatz zu den sonst bei Ionenreaktionen — und zu diesen müssen wir die Hydrolyse eines Salzes rechnen — beobachteten großen Geschwindigkeit. Hier tritt also der Fall ein, wo anscheinend einmal eine Ionenreaktion nicht, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, „unmeßbar schnell“ stattfindet. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, eine Erklärung für das allmähliche Ansteigen der Leitfähigkeit zu geben. So wurde von manchen Forschern²⁾

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 34, 95—170 und 931—948 (1913).

²⁾ Wl. v. Kowalewsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 1 (1900).