

Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridlösungen;

von

Raphael Ed. Liesegang.

E. Jordis und seine Schüler haben in diesem Journal wiederholt auf die außerordentliche Kompliziertheit dieser a priori so einfach erscheinenden Umsetzungen hingewiesen.¹⁾ — Durch eine etwas modifizierte Versuchsanordnung wurden die Gründe hierfür verständlich. Das Resultat wich so extrem von dem erwarteten ab, daß die Verhältnisse wieder ganz einfach wurden. Es entstand nämlich keine Spur von Ferrosilicat, sondern reine Kieselsäure neben Eisenhydroxyd. Und zwar war dies selbst bei Verwendung von Wasserglas möglich, vor deren Verwendung bei quantitativen Studien Jordis mit Recht gewarnt hatte.

Eine größere Menge Wasserglas von 40° Bé wird in einem Becherglas mit 20prozent. Eisenchloridlösung überschichtet. Die Reaktion ist hierbei, wie schon früher angegeben wurde²⁾, seltsam lokalisiert: die Eisenchloridlösung arbeitet sich in sehr dünner Lage ausschließlich an der Glaswand herunter. Schließlich umhüllt sie das Wasserglas ringsum. Zwischen beiden befindet sich eine dünne, vollkommen geschlossene, runzelige, starre Haut. Sie besteht aus Kieselsäure. Das braune Eisenpigment, welches strichweise, unregelmäßig verteilt darin enthalten ist, ist Eisenhydroxyd. Es ist in kleinen Falten der Kieselsäuremembran eingeschlossen.

Bei dieser Vermeidung einer raschen Verrührung der beiden Lösungen reagiert nur die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure mit dem Natriumsilicat. Weitere Mengen der rasch diffundierenden Salzsäure rücken aus den entfernteren Partien

¹⁾ E. Jordis (mit W. Hennis u. P. Lincke), Beitr. z. Kenntnis der Metallsilicate, dies. Journ. [2] 77, 226 u. 238 (1908); 81, 289 (1910).

²⁾ R. E. Liesegang u. J. Renck, Enhydrobildung, Centr. f. Min., Geol. etc. 1912, S. 193.

nach und bilden weitere Kieselsäure. Das Eisen geht allmählich in Hydroxyd über.

Das ist der Chemismus. — Das Morphologische kommt nach Art der Traubeschen Zellen zustande. Obgleich aber das Wasserglas mit einem geschlossenen Kieselsäuresack umgeben ist, darf man dies System nicht mit den von Traube beschriebenen Gebilden vergleichen. Vielmehr ist das System: Eisenchlorid (bzw. dessen hydrolytisch abgespaltene Salzsäure) + Kieselsäuremembran dafür anzusprechen, obgleich dieses nicht allseitig geschlossen ist. Das wird besonders während der Wachstumszeit augenfällig: nicht die Wasserglas-, sondern die Eisenchloridlösung gewinnt an Raum. Der Grund, weshalb das Fortschreiten ausschließlich an der Glaswand erfolgt, ist durch den geringsten Widerstand an diesen Orten gegeben.

Bei Beachtung der von N. Pringsheim aufgestellten Regeln¹⁾ erscheint es zuerst seltsam, daß nicht das höher konzentrierte Natriumsilicat vordringt, sondern die Salzsäure. Daran ist die größere Diffusionsgeschwindigkeit der letzteren schuld. Die Reserven sind dadurch rascher zur Stelle. Später, wenn diese geringer geworden sind, dringt das Natriumsilicat auf dem Diffusionswege durch die Membran vor. Sie verdickt sich durch äußere Anlagerung von gallertiger Kieselsäure.

Diese ausschließliche Bildung von Kieselsäure und Eisenhydroxyd stellt, wie gesagt, einen extremen Fall vor. Bei den Versuchen von Jordis handelt es sich um eine Kombination von diesem und dem, was man a priori erwartet. Denn auch bei den Vermischungen sind nebenbei immer Diffusionen im Spiel. Deshalb sind quantitative Bestimmungen hier wohl noch verfrüht.

Der Chemismus der bekannten „Metallvegetationen“, welche entstehen, wenn man ein Stück Eisenchlorid mit Wasserglas überschichtet, ist der gleiche, d. h. die in unregelmäßigen Windungen nach oben wachsenden Schläuche haben eine Wandung von Kieselsäure. Innen steigt Eisenchloridlösung auf, in welcher wachsende Mengen von Eisenhydroxyd suspendiert sind. Gelangt der Schlauch bis zur Oberfläche, so ergießt er

¹⁾ N. Pringsheim, Über chemische Niederschläge in Gallerten, Jahrb. wiss. Botanik 28, 1 (1895).

dort seinen Inhalt seitwärts, und indem der osmotische Druck aus der unten gebildeten Traubezelle immer mehr Flüssigkeit hochtreibt, strömt immer wieder frisches Eisenchlorid durch den Schlauch. Dessen Kieselsäurewandung verdickt sich dadurch. Es möge hierbei unerörtert bleiben, ob der zentrifugalen Diffusion der H-Ionen oder der zentripetalen Diffusion der HO-Ionen des Natriumsilicats die größere Bedeutung beizumessen ist. — Nebenbei sei erwähnt, daß die so erfolgende, bisher unbeachtet gebliebene Übersichtung des Wasserglases mit Eisenchloridlösung später zu dem gleichen Effekt führen kann, wie er anfangs geschildert wurde: daß sich diese Lösung nämlich an der Glaswand wieder nach unten arbeiten kann.

Steigt ein Schlauch zu langsam und nach einiger Zeit gar nicht mehr aufwärts, so fehlt natürlich darin die Zirkulation. Es tritt dann bald eine Verstopfung desselben mit Eisenhydroxyd ein. Anlaß dazu ist besonders in dem Fall vorhanden (zu welchem Pendants in der Dynamik der geologischen Magmenergüsse zu finden sind), daß ein anderer Schlauch schon oben angelangt und so gewissermaßen ein Ventil für die Wirkungen des osmotischen Drucks geschaffen ist.

Natürliche Gebilde, deren Genese vielleicht eine ähnliche wie die der letztgenannten Präparate war, finden sich in den aus vielen parallelen Röhren aufgebauten Achaten, die man zuweilen bei Algenrod antrifft, bei einigen stalaktitenähnlichen Achaten aus Brasilien und schließlich in den seltsamen Kanälen, welche manche Achate durchsetzen oder die Zentren von Amethystkuppen darstellen. In allen ist ein rotes bis schwarzes Eisenpigment enthalten.

Zusammenfassung: Übersichtet man Wasserglas mit Eisenchloridlösung, so kann die Bildung von Ferrisilicat vollkommen ausbleiben und nur Kieselsäure und Eisenhydroxyd entstehen. Kombinationen mit einem derartigen Reaktionsverlauf mögen die von Jordis beschriebenen Resultate veranlaßt haben.
