

*Dreizehnter Versuch.* —  $a = 0,002639$ ;  $t = 14,7$ ;  
 $t_1 = 11,5$ ;  $n = 2$ ;  $T = 272$ ;  $T = 80$ .

Gefunden 0,02677 Grm.

Angewandt 0,02733 „

Differenz — 0,00056.

Versuch 10 bis 13 wurden mit Lösungen angestellt, die Bromkalium enthielten. Auf 1 Theil Bromkalium waren stets 13000 Theile Wasser vorhanden. Bei Wiederholung derselben Versuche mit Lösungen, welche auf 1 Theil Bromkalium nur 7000 bis 10000 Theile Wasser enthielten, konnten keine übereinstimmenden Resultate mehr erhalten werden.

Heidelberg den 2. April 1855.

---

---

Ueber Kiesel säurehydrat und kiesel saures  
 Ammoniak;  
 von *Justus Liebig*.

---

Ich habe über die Löslichkeit des Kiesel säurehydrates vor Kurzem einige Versuche gemacht, welche die Schlüsse, zu welchen Hr. Struckmann gelangt ist (S. 337 ff.), in einigen wesentlichen Punkten modificiren dürften. Es ist ganz gewiß, daß lösliche kiesel saure Alkalien, so wie Herr Struckmann bestätigt hat, durch Kohlensäure zersetzt werden, und ein saures Salz kann unter diesen Umständen um so weniger in Lösung bleiben, wie Hr. Prof. Bischof meint, weil die sauren Salze an sich unlöslicher oder schwerlöslicher Säuren die Schwerlöslichkeit der Säuren theilen, wie wir dieß von den sauren antimon sauren und molybdänsauren Alkalien kennen.

Was die Löslichkeit der Kiesel säure im Wasser betrifft, so hängt diese wesentlich davon ab, ob, wie bei der Zer-

setzung von natürlich vorkommenden Silicaten durch Wasser, welches Kohlensäure enthält, oder von kieselsaurem Kali oder Natron durch Kohlensäure oder eine verdünnte Mineralsäure, Wasser genug vorhanden ist, um das Kieselsäurehydrat im Moment der Abscheidung zu lösen, oder nicht. Findet das Kieselsäurehydrat im Moment der Ausscheidung Wasser genug zur Auflösung vor, so löst sich weit mehr Kieselsäurehydrat, als wenn das gallertartig abgeschiedene Kieselsäurehydrat mit Wasser behandelt wird.

Wenn man eine Lösung von Wasserglas, deren Gehalt an Kieselsäure man in einem gegebenen Volum, z. B. in 10 Cubikcentimeter, kennt, vorsichtig nach und nach mit abgemessenen Raumtheilen Wasser verdünnt, so gelangt man bald zu dem Punkt, bei welchem durch Neutralisation mit einer Säure keine Abscheidung von Kieselsäurehydrat mehr statt hat, und wo die Flüssigkeit tagelang wasserhell bleibt, ohne zu opalisiren.

Quantitative Versuche, die in dieser Beziehung angestellt wurden, lehrten, dafs unter diesen Umständen, bei genauer Neutralisation oder bei einem kleinen Ueberschufs von Salzsäure, bis zu  $\frac{3}{10}$  Kieselsäure aufgelöst bleibt.

Es ist leicht, sich durch die einfachsten Versuche zu überzeugen, dafs Ammoniak und kohlen-saures Ammoniak die Löslichkeit der Kieselsäure im Wasser nicht erhöhen, sondern vermindern.

Wenn man nämlich eine Wasserglaslösung, welche mit Wasser so weit verdünnt ist, dafs sie mit Säuren neutralisirt oder schwach übersättigt vollkommen klar bleiben würde, mit einigen Tropfen kohlen-saurem Ammoniak versetzt und ruhig stehen läfst, so opalisirt sie nach einiger Zeit und in weniger als einer Stunde verdickt sie sich zu einer farblosen, durchscheinenden Gallerte.

Ganz auf dieselbe Art verhält sich eine solche Wasserglaslösung gegen eine Salmiaklösung.

In allen Fällen ist, wie Hr. Struckmann fand, die Löslichkeit der Kieselsäure in einer Flüssigkeit, welche wenig Ammoniak enthält, weit größer, als in einer ammoniakreicheren.

Wenn man die eben erwähnte Wasserglaslösung mit ihrem doppelten Volum Wasser mischt, so giebt sie mit wenigen Tropfen kohlenaurer Ammoniakflüssigkeit nach einiger Zeit noch eine deutliche Opalisirung, setzt man aber  $\frac{1}{2}$  ihres Volums concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu, so gerinnt sie ebenfalls noch gallertartig.

Die Unlöslichkeit der Kieselsäure in einer Salmiaklösung ist bemerkenswerth. Man erhält aus einer verdünnten Wasserglaslösung, welche durch kohlensaures Ammoniak nicht mehr getrübt wird, durch eine Salmiaklösung immer noch einen starken weissen, nicht gallertartigen, sondern flockigen Niederschlag.

Was die Existenz eines kieselsauren Ammoniaks betrifft, so dürfte es vor allem wohl nöthig sein, dem Begriff *einer chemischen Verbindung* eine bestimmte Bedeutung zu geben, und wenn man unter einer chemischen Verbindung eine Verbindung in bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen versteht, zum Unterschied von einem Gemenge und anderen Verbindungen, in welchen die Bestandtheile in allen möglichen Proportionen vorhanden sein können, so besteht kein kieselsaures Ammoniak; dieß will natürlich nicht sagen, daß Kieselsäure und Ammoniak keine Anziehung zu einander hätten.

Schon Berzelius hat wahrgenommen, daß Kieselsäurehydrat, welches aus alkalischen Lösungen mit Ammoniaksalzen gefällt worden ist, nach dem Trocknen kein Ammoniak zurückbehält. Eine Trennung einer Basis von einer Säure unter

diesen Umständen setzt den schwächsten Grad von Verwandtschaft voraus, und wenn man sich dazu entschliessen will, eine durch Ammoniaksalze gefällte Kieselsäure im nassen Zustande als kieselsaures Ammoniak anzusehen, so muß man sich ebenfalls dazu verstehen, Thonerdehydrat, Magnesiahhydrat und viele schwere Metalloxyde unter gleichen Umständen gefällt als Ammoniaksalze zu betrachten, denn der Niederschlag, den man z. B. durch kaustisches Ammoniak aus einer Thonerdelösung erhält, verhält sich ganz wie die Kieselsäure, und in ihrer Anziehung zum Ammoniak, in ihrer Fähigkeit, Ammoniak zurück zu behalten, übertrifft die gewöhnliche Pfeifenerde und die Kohle bei weitem das letztere; bei der Wiederholung der Versuche des Hrn. Struckmann habe ich gefunden, daß der flockige (nicht gallertartige) weisse Niederschlag, den man beim Vermischen einer Salmiaklösung mit einer Wasserglaslösung erhält, so weit ausgewaschen, daß das Filtrat durch Silbersalze nicht mehr getrübt wird, beim Zusammenbringen mit Kalkhydrat, wie Hr. Struckmann angiebt, deutlich Ammoniak entwickelt. Es ist ganz gewiß, daß das Kieselsäurehydrat unter diesen Umständen Ammoniak zurückbehält, ganz wie die Thonerde; allein das beim Auswaschen ablaufende Wasser reagirt auf schwach geröthetes Lackmuspapier ganz deutlich alkalisch, und wenn eine beträchtliche Menge dieses Wassers mit einem Tropfen Sublimatlösung versetzt wird, so nimmt man eine sehr deutliche Trübung wahr. So lange das Filtrat auf Lackmuspapier alkalisch reagirt, entwickelt der Niederschlag des Kieselsäurehydrates von dem Filter mit Kalkhydrat Ammoniak; nach dem vollkommenen Auswaschen bis zum Aufhören der Sublimatreaction giebt das Kieselsäurehydrat auch keine Ammoniakreaction mehr. Das Kieselsäurehydrat, welches beim Fällen Ammoniak zurückbehalten hat, verhält sich demnach gegen eine grofse

Menge Wasser wie beim Trocknen an der Luft, d. h. das Ammoniak trennt sich von der Kieselsäure.

Die durch kohlenensaures Ammoniak aus dem Wasserglas gefällte Kieselsäure ist immer gallertartig durchscheinend, sie verhält sich beim Auswaschen wie die durch Salmiak gefällte, nur dauert das Auswaschen, offenbar des aufgequollenen Zustandes wegen, viel länger.

Die Ammoniakreactionen mit Säuredämpfen sind so außerordentlich fein, daß man einen Rückschluß auf quantitative Verhältnisse gar nicht machen kann. Ein einzelner Tropfen Aetzammoniak (0,95 spec. Gewicht, worin 10 pC. Ammoniak), welcher 127 Milligrm. wiegt, zu 800000 Milligrm. Wasser gesetzt (800 CC.), ertheilt diesem noch eine Reaction auf Lackmuspapier (wenn man das Papier eine zeitlang darin schwimmen läßt); Sublimatlösung wird davon nicht mehr getrübt, aber Kalkhydrat zum Brei damit gemischt entwickelt daraus noch deutliche, durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab wahrnehmbare Ammoniakdämpfe.

Es ist hier der geeignete Ort, einiger Versuche des Hrn. Way (Journal of the Royal Agric. Soc. of England, T. XIII, P. I, S. 124) zu erwähnen, welche derselbe angestellt hat, um eine von ihm beobachtete Erscheinung in Beziehung auf das Verhalten des Ammoniaks zur Ackererde zu erklären.

Es ist eine lange bekannte Thatsache, daß der Thon der Ackererde und eisenoxydhaltige Bodenarten die Fähigkeit besitzen, Ammoniak aus der Luft aufzusaugen und zurückzuhalten. Herr Way hat nun gefunden, daß dieses Vermögen weiter geht, als man bisher glaubte, indem mittelst thonhaltiger Ackererde auch dem Wasser, wenn es Ammoniak enthält, das Ammoniak mehr oder weniger vollständig entzogen werden kann. Diefs ist eine interessante Thatsache, welche erklärt, warum das Drainwasser selten oder nie Spuren von Ammoniak enthält, und daß von einem Ammoniak-

verlust durch Auswaschen der (thonhaltigen) Ackererde kaum die Rede sein kann. Ammoniaksalze verhielten sich in seinen Versuchen wie kaustisches Ammoniak, und wenn der Boden kalkhaltig war, so zeigte das durchfiltrirte Wasser stets einen Kalkgehalt, auch bei Abwesenheit von Gyps.

Herr Way giebt von dieser Erscheinung folgende Erklärung :

„Die Ackererden enthalten eine eigenthümliche Doppelverbindung von Kieselsäure mit Thonerde und Kalk, der dieses Vermögen vorzugsweise zukomme, und es beruhe die Erscheinung darauf, daß das Ammoniak vermöge seiner Neigung, den Platz des Kalkes in dieser Verbindung einzunehmen (oder seiner Verwandtschaft zur Kieselsäure), den Kalk aus dieser Verbindung ausscheide; ähnlicher Weise verhalte sich Kali.“

Er stellte eine Reihe von künstlichen Doppelsilicaten der Thonerde mit Natron, Kalk, Kali und Ammoniak dar, und zeigte, daß das Natron doppelsilicat durch Kalkwasser und ein Kalksalz, das Kalksalz durch ein neutrales Kalisalz, so wie durch neutrale Ammoniaksalze zersetzt werden, daß das Natron durch Kalk, der Kalk durch Kali und durch Ammoniak ausgeschieden und vertreten werde.

Die Erscheinung, welche zu erklären war, ist, wie ich hier nochmals erwähnen will, die Absorption des reinen kaustischen Ammoniaks durch Ackererde; wenn diese erklärt worden ist, ergiebt sich die der Wirkung der Ammoniaksalze von selbst. Aber mit reinem Ammoniak und seinen Doppelsilicaten hat Herr Way keinen Versuch angestellt.

Ich habe es für wichtig genug gehalten, durch einige Versuche mich von der Richtigkeit der Thatsache zu überzeugen.

Die hierzu dienende Ackererde war dem Untergrund einer Wiese entnommen, welche vor der Stadt München an die Theresienwiese grenzt.

Der Boden besteht in dieser Gegend aus Kalk, mit geringen Einmengungen von organischen Stoffen, und Thon und Sand; zusammengenommen betrugen die letzteren etwa 32 pC. Zweihundert Cubikcentimeter dieser wohl getrockneten Ackererde wurden in einem gewöhnlichen Stechheber mit Wasser ausgelaugt, welches  $\frac{1}{2}$  pC. kaustisches Ammoniak enthielt. Auf die Ammoniakflüssigkeit war eine verdünnte Schwefelsäure titirt, welche dazu diente, um den Ammoniakgehalt der durchfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen.

Es ergab sich nun, dafs die ersten durchfiltrirten 45 CC. von ihrem ganzen Ammoniakgehalt 90,4 pC. verloren hatten, die von der Erde zurückgehalten worden waren; in den darauf folgenden 50 CC. war der Ammoniakgehalt gefallen von 100 auf 48,7 (Verlust 51,3); 295 CC., welche nach dem zehnten Aufguß abflossen, enthielten nun 94,8 pC. (Verlust 4,6); im Ganzen filtrirten 1330 CC. Flüssigkeit durch die Erde hindurch.

Dieser Versuch bestätigt die Beobachtung des Hrn. Way, und stellt, wie ich glaube, fest, dafs auch der an Thon arme Kalkboden in der Umgebung Münchens die Fähigkeit besitzt, reinem Wasser, welches kaustisches Ammoniak enthält, eine verhältnismäfsig grofse Menge Ammoniak zu entziehen. Die durchfiltrirte Flüssigkeit enthielt, wie in Way's Versuchen, eine nicht unbeträchtliche Menge Kalk, aber reines Wasser löste unter gleichen Verhältnissen ebenfalls ein Kalksalz, und zwar salpetersauren Kalk auf. Der Kalkgehalt des Wassers stand demnach mit dem Ammoniak in keiner Beziehung.

Ich will jetzt Hrn. Way die Erklärung, zu der er gekommen ist, mit seinen eigenen Worten geben lassen; er sagt S. 132 :

„Man wird wahrnehmen, dafs eine regelmäfsige Zersetzungsreihe zwischen den Silicaten der verschiedenen genannten Basen und den Salzen mit andern Basen besteht, so wird das Natronsilicat zersetzt durch ein Kalk-, Kali- und Ammoniaksalz, das Kalisalz durch ein Kalk- und Ammoniaksalz, das Kalksilicat durch eine Ammoniakverbindung. Diese Basen bilden folgende Reihe, in welcher eine die andere aus einem Silicate ausscheidet und versetzt :

Natron

Kali

Kalk

Magnesia

Ammoniak.

„Diefs will sagen, dafs aus einem Doppelsilicate dieser Basen mit Thonerde eine jede dieser Basen ausgeschieden wird durch ein Salz einer der Basen, die unter der ersteren stehen. Salpetersaures Kali treibt Natron aus dem Natronsilicate aus. Das Umgekehrte kann natürlich nicht statt haben.“ Diefs ist so klar wie möglich. Ein Kalisalz treibt Natron aus, ein Kalksalz treibt Kali aus einem Kalisilicat und Kalk tritt an die Stelle des Kalis. Diefs stimmt mit bekannten Beobachtungen. Aus natürlichen kieselsauren einfachen und Doppelsalzen, welche *Kali*, *Natron* und *Lithion* enthalten, scheidet Kalk durch sog. nasse Cementation das lösliche Alkali aus (Fuchs, s. L. Gmelin, Handbuch, zweiter Band, S. 344 u. S. 373).

Im vollen Widerspruch mit dieser Zersetzungsreihe beschreibt Hr. Way die Darstellung seines künstlichen Doppelsilicates von Thonerde mit Kali wie folgt (S. 131) : „Wenn das eben beschriebene Thonerde- und Kalksilicat mit schwefelsaurem



oder salpetersaurem Kali digerirt wird, so löst sich der *Kalk* auf und *Kali* tritt an seine Stelle.“

In seiner Zersetzungsreihe treibt *Kalk* das *Kali* aus, und in dem eben angeführten Versuch treibt *Kali* den *Kalk* aus! Eins von beiden ist nicht möglich.

„Wenn man (sagt Herr Way S. 124) ein Ammoniak-, Magnesia- oder Kalisalz durch eine Ackererde filtrirt, welche ein Kalksilicat enthält, so enthält die Flüssigkeit Kalk und eine der Basen bleibt in der Erde. Auch hier treibt *Kali* den *Kalk* aus.“

In Uebereinstimmung mit bekannten Thatsachen sagt Hr. Way S. 134 :

„Es ist nothwendig, in Beziehung auf diese Zersetzungen zu bemerken, dafs die gegebene Regel lediglich auf die Wirkung der Salze dieser verschiedenen Basen auf Silicate sich anwenden läfst. Also schwefelsaurer Kalk kann nicht die Ausscheidung von Ammoniak aus dessen Silicat bewirken.“

Hiernach sollte man glauben, dafs schwefelsaures Ammoniak umgekehrt den kieselsauren Kalk wirklich zersetzen müßte, aber S. 128 sagt Hr. Way : „Wenn eine Lösung von Kali- oder Natronsilicat zu einer Lösung eines neutralen Kalksalzes zugesetzt wird, so bildet sich ein gelatinöser Niederschlag, welcher kieselsaurer Kalk ist“.

Hr. Way sagt ferner (dieselbe Seite) : „Wenn dieser kieselsaure Kalk mit einer Lösung von salzsaurem Ammoniak zusammengebracht wird, so wird das Ammoniaksalz nicht zersetzt“!! Aber der kieselsaure Kalk, der mit kieselsaurer Thonerde verbunden ist, soll durch Ammoniaksalze zersetzt werden! Diefs ist gegen alle Verwandtschaftsgesetze. Wenn zwei einfache Salze sich gegenseitig nicht zersetzen, so zersetzen sie sich um so viel weniger, wenn das eine Salz mit einem dritten zu einer Doppelverbindung vereinigt ist. Wir wissen ganz im Gegentheil, dafs Zersetzungen, welche zwi-

schen einfachen Salzen vor sich gehen, nicht oder kaum statt haben, wenn das eine Salz in einer Doppelverbindung enthalten ist. So wird oxalsaures Kali durch schwefelsauren Kalk zersetzt; wenn aber das oxalsaure Kali mit oxalsaurem Chromoxyd verbunden ist, so bringt eine Lösung von schwefelsaurem Kalk, damit gemischt, keinen, oder kaum einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk hervor. Doppelverbindungen werden in der Regel schwerer zersetzt, wie die einfachen. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia werden jedes für sich durch Essigsäure zersetzt, zusammen verbunden werden sie durch Essigsäure nicht angegriffen.

Seite 131 beschreibt Hr. Way die Darstellung seines Kali-Thonerde-Silicates durch Zersetzung des Kalk-Thonerde-Silicates mittelst eines Kalisalzes.

Das Kalisilicat für sich zersetzt ein Kalksalz, mit Thonerdesilicat verbunden aber nicht. Aber er sagt S. 130, indem er von der Wirkung des Wassers auf die dargestellten Doppelsilicate spricht: „Man kann von einer Löslichkeit dieser Verbindungen nicht sprechen, da sie sich nicht als Ganze auflösen, sondern zersetzt werden, das kieselsaure Alkali löst sich auf und die kieselsaure Thonerde bleibt zurück.“

Wenn man also das Doppelsilicat von Thonerde mit Kali mit Wasser übergießt, so löst sich kieselsaures Kali auf (1 Gallone Wasser löst 2,27 Grain Kali), welches sich mit einem Kalksalz umsetzt in kieselsauren Kalk und ein Kalisalz, und wenn das Wasser, womit man das Doppelsilicat übergießt, ein Kalksalz enthält, so soll kein kieselsaurer Kalk entstehen!! Diese Experimente sind sehr sonderbar und zum Fechten auf Hieb und Stich eingerichtet.

Ich komme zum letzten und Hauptpunkte seiner Erklärung. S. 134 sagt Hr. Way: „Schwefelsaurer Kalk kann nicht den Ersatz des Ammoniaks in seinem Silicate bewirken, *aber auf der andern Seite würde die Wirkung von kaustischen*

*Alkalien sehr verschieden sein, denn kieselsaures Ammoniak würde nicht allein zersetzt werden durch Kalk, sondern das Kali des Thonerde-Kalisilicates würde ebenfalls durch den Kalk abgeschieden und ersetzt werden.“*

Kaustischer Kalk scheidet also das Ammoniak aus dem Doppelsilicate aus; es ist also unmöglich, durch Ammoniak den Kalk aus seinem Doppelsilicate zu verdrängen!

Wie erklärt nun jetzt Hr. Way die unzweifelhafte Thatsache, daß Ackererde mit kaustischem Ammoniak in Berührung von diesem Ammoniak eine so beträchtliche Menge aufnimmt und bindet (1000 Grain Erde, nach Way's Bestimmungen, 3,083 bis 3,921 Grain Ammoniak)?

Hr. Way denkt gar nicht daran, diese Thatsache zu erklären; von allen den Zersetzungen, die er so weitläufig beschreibt, kann hier gar keine Rede sein, und keiner von allen seinen Versuchen ist nur entfernt geeignet, eine Erklärung der Absorption des reinen kaustischen Ammoniaks durch Ackererde zu geben. Das einzige, was zu erklären war, wurde von Hrn. Way gar nicht beachtet, er beschäftigte sich mit ganz untergeordneten Nebendingen und liefs die Hauptsache zur Seite liegen.

Daß Ammoniaksalze, deren Säuren mit Kalk lösliche Verbindungen bilden, auf unlösliche Kalksalze gerade so wirken, wie die Säuren selbst, wenn auch in geringerem Grade, dieß ist eine so bekannte Erfahrung, daß man sich höchstens darüber wundern konnte, wenn Fälle vorkommen, wo dieß nicht geschieht, wenn z. B. eine kalkhaltige Ackererde mit der Lösung eines Ammoniaksalzes ausgelaugt und kein Kalk aufgelöst wird.

Die Ansicht des Hrn. Way, daß die von ihm künstlich dargestellten Doppelsilicate von Thonerde mit Kalk und Kali natürlich vorkommende Bestandtheile der Ackererden seien,

und daß auf ihrer Anwesenheit die Absorption des Ammoniaks aus Ammoniaksalzen in Folge der Entstehung von Doppelsilicaten mit Ammoniak als alkalischer Basis beruhen ist durch keinen seiner Versuche, eben so wenig wie die Existenz eines kieselsauren Ammoniaks, im Entferntesten dargethan. Thatsache ist und bleibt, daß Thonerdesilicate (und nach Faraday Meeressand, Asbest u. s. w.) Ammoniak absorbiren, eine Eigenschaft, die sie wie andere mit der Kohle und mit organischen Stoffen theilen.

Die Ansicht ferner, daß das von Way erhaltene sog. Doppelsilicat von Thonerde mit Ammoniak den Pflanzen das ihnen nöthige Ammoniak zur Erzeugung ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile darbiete, dürfte zuletzt bei den Chemikern einige Verwunderung erwecken, da nach ihm diese Verbindung an Wasser nur  $\frac{1}{10000}$  Ammoniak abgibt; sie versetzt also das Ammoniak in einen Zustand, in welchem es um die Hälfte schwerlöslicher ist, wie der Schwerspath. Bei einer Bestimmung des Ammoniaks giebt Hr. Way ohnedieß nicht an, ob er sein destillirtes Wasser vorher von dem in der Regel darin vorkommenden Ammoniak befreit habe, eine Vorsicht, die er nicht unterlassen haben würde zu erwähnen, wenn er sie wirklich beachtet hatte.

Durch agricultur-chemische Versuche dieser Art kann wahrlich der Landwirthschaft nicht genützt werden.

---

Ausgegeben den 9. Juni 1855.



