

## I.

# *Untersuchung eines neu entstandenen natürlichen Silicates und Versuche zur Erklärung seiner Bildung und des Kieselsäuregehaltes von Grubenwässern.*

Von

CARL KERSTEN in Freiberg.

**I**n der Grube Himmelfahrt bei Freiberg findet man auf den tieferen Gezégstrecken, in der Nähe der Kunstsätze, durch welche die Grubenwässer gehoben werden, auf dem benachbarten Gesteine (Gneus) sinterähnliche Ablagerungen, die durch das immerwährende Tropfen der Kunstsätze entstehen. — Sie sind das Resultat der Concentration der in den Grubenwässern aufgelösten Substanzen.

Dieses Product sitzt 2 — 4 Linien stark theilweise so fest auf Gneus auf, dass es sich, selbst durch Hammerschläge, schwer davon trennen lässt. Es hat eine hellbraune Farbe, ist schimmernd und zeigt sternförmig auseinanderlaufenden Bruch, welcher in's Muschelige übergeht. Es ritzt Gips und ist von 2,28 spec. Gew. Beim Erhitzen in einem Glaskölbchen giebt dieser Sinter viel Wasser aus, welches sauer reagirt, das Glas aber nicht angreift. Digerirt man ihn mit Wasser, so erleidet er wahrnehmbar keine Veränderung, jedoch hinterlässt das Wasser nach dem Verdampfen einen sehr geringen Rückstand, welcher aus schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenoxyd, Zinkoxyd und Kalkerde besteht. — Chlorwasserstoffsäure zerlegt den Sinter unter Chlorentwicklung sehr schnell; sie färbt sich braun, während eine bedeutende Menge Kieselsäure als *durchscheinende Gallerte* wie bei der Zerlegung der Zeolithe abgeschieden wird. Nach dem Decantiren der Auflösung von der

## 2 Kersten, neues Silicat u. Kieselgeh. d. Grubenwässer.

Kieselsäure und dem Auswaschen letzterer löst sie sich sehr leicht und ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen in einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron bei Unterstützung der Wärme auf. — Die chlorwasserstoffsäure braune Auflösung des Sinters enthält vornehmlich Eisenoxyd und Manganoxyd, ausserdem noch Spuren von Kupferoxyd, Zinkoxyd, Kalkerde und Schwefelsäure. — Bei längerer Digestion verliert sie ihre braune Farbe und wird gelb, indem sich das Manganoxyd zu Oxydul reducirt. Thonerde, Kalkerde und fixe Alkalien konnten nicht aufgefunden werden.

Die quantitative Analyse dieses Sinters lieferte folgendes Resultat:

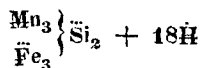
18,98 Kieselsäure,
25,01 Manganoxyd,
22,90 Eisenoxyd,
33,00 Wasser,
Spuren von schwefelsaurem Kupferoxyd, Zink-
oxyd und Gips
<hr/> 99,89 *).

Betrachtet man diese Zusammensetzung näher, so zeigt sich merkwürdigerweise, dass in diesem Mineral der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen sich verhält wie 2:3, und dass der Sauerstoff des Wassers 3 mal so gross ist als der der Kieselsäure und die Hälfte von dem beider Basen beträgt. — Diese neugebildete Mineralsubstanz ist demnach ein *wasserhaltiges Subsilicat* von Manganoxyd und Eisenoxyd, und seine Zusammensetzung kann durch die Formel

---

\*) Ein anderes Stück dieses Sinters, welches der russische Bergwerks capitain von Gerngross in meinem Laboratorium analysirte, zeigte fast dieselbe Zusammensetzung. Derselbe fand nämlich darin:

18,07 Kieselsäure,
26,54 Manganoxyd,
21,00 Eisenoxyd,
32,82 Wasser,
Spuren von schwefelsaurem Kupferoxyd etc.
<hr/> 98,43.



ausgedrückt werden.

Ein ähnliches, wiewohl ungewöhnliches Verbindungsverhältniss zwischen Kieselsäure und Basen findet sich in dem von Hrn. Berghauptmann Freiesleben zuerst bestimmten *Talksteinmarke* von Rochlitz\*). Ueberhaupt schliesst sich das beschriebene Product mehreren jungen Gebilden des Mineralreiches an, welche Hr. etc. Freiesleben in seiner *Oryktographie von Sachsen, Heft V.* ausführlich beschrieben hat und deren chemische Zusammensetzung theilweise am angef. Orte, theils in *Schweigger's Journ. Bd. LXVI. S. 9* von mir mitgetheilt worden ist.

Ueber die Entstehung und Zusammensetzung des in Rede stehenden Mineralproductes habe ich mehrfache Erörterungen und Versuche angestellt. Sie lieferten ein vielleicht nicht ganz uninteressantes Resultat und zeigten namentlich auch, dass man bei Forschungen über die Art und Weise der Bildung von Mineralsubstanzen und die Ursache solcher Erscheinungen, welche sich dem ersten Anscheine nach nicht aus den Vorgängen in unseren Laboratorien erklären lassen, doch nicht sofort zu Erklärungen greifen sollte, welche mit unseren dormaligen chemischen Kenntnissen in Widerspruch stehen oder über diese hinausreichen, sondern vielmehr zu *praktischen Versuchen* über den Gegenstand selbst. — Wir haben oben gesehen, dass das beschriebene Silicat eine bedeutende Menge Kieselsäure enthält. Diese musste demnach in dem Grubenwasser, woraus es sich abschied, als zweite isomerische Modification, als <sup>b</sup>Kieselsäure, wirklich aufgelöst oder als solche darin suspendirt sein; denn wäre sie darin bloß mechanisch, als unlösliche Modification, enthalten gewesen, so würde unser Product *nicht* mit Chlorwasserstoffsäure gelatinirt haben und die gelatinöse Kieselsäure in einer Auflösung von kohlensaurem Natron vollständig auflöslich gewesen sein, sondern die Kieselsäure wäre bei jener Behandlung als Quarzsand ungelöst zurückgeblieben.

Da nun aber die Kieselsäure als <sup>a</sup>Kieselsäure in Wasser unauflöslich ist, in ihrer zweiten Modification aber in der hiesigen

---

\*) S. Freiesleben, geognostische Arbeiten, Bd. V. S. 197.

#### 4 Kersten, neues Silicat u. Kieselgeh. d. Grubenwässer.

Gebirgsformation nicht angetroffen wird, so müssen in dem Grubenwasser Substanzen enthalten sein, welche die <sup>a</sup>Kieselsäure auflösen oder die in dem Gebirgsgesteine vorkommenden Silicate zerlegten und die <sup>b</sup>Kieselsäure abschieden. — Die chemische Untersuchung der Grubenwässer zeigte indessen, dass sie weder Alkalien noch andere Salze und Substanzen enthielten, welche auf Silicate einzuwirken vermögen, sondern, ausser nicht unbedeutlichen Mengen Kieselsäure, blos schwefelsaures Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde und freie Schwefelsäure. — Wollte man nun aber auch annehmen, dass das schwach saure Grubenwasser auf Silicate eingewirkt und dadurch die Kieselsäure in die auflösliche Modification umgeändert haben könnte, so kann hierauf entgegnet werden, dass sowohl in dem Gebirgsgesteine als auf den Gängen hiesiger Refinerie keine einfachen und durch Säuren zerlegbaren Silicate (z. B. Zeolithe) vorkommen, in welchem Falle jene Erscheinung nicht unwahrscheinlich wäre, sondern blos höhere und solche Silicate — Feldspath und Glimmer —, welche nicht einmal durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt werden.

Es liegen daher, so scheint es mir, keine Thatfachen und Verhältnisse vor, welche es wahrscheinlich machten, dass die Kieselsäure in dem Grubenwasser durch Einwirkung der darin enthaltenen Salze, so wie der geringen Menge freier Schwefelsäure, auf die Silicate des Gebirgsgesteines, aufgelöst worden sei. Man ist daher zur Erklärung dieser Erscheinung genöthigt, an andere Ursachen zu denken.

Der Umstand, dass auf einigen Gängen der Grube Himmelfahrt Flussspath vorkommt, rief die Frage hervor, ob derselbe nicht vielleicht durch das Grubenwasser selbst oder ein oder das andere der darin aufgelösten Salze, so wie durch die Producte der freiwilligen Zersetzung des Schwefelkieses zerlegt worden sein könne.

In diesem Falle würde sich der Kieselsäuregehalt des Grubenwassers und die Bildung unseres Silicates dadurch ungewungen erklären lassen, dass die freie Flusssäure auf Quarz oder die obengenannten Silicate einwirkte, wodurch Fluorsilicium entstand, das sich bei Zutritt von Wasser wiederum zerlegte und gelatinöse Kieselsäure absetzte, welche sich in ersterem auflöste. — Um hierüber Aufschluss zu erhalten, stellte

ich eine Reihe von Versuchen im Kleinen an, wobei ich Flussspath mit Grubenwasser und verschiedenen Flüssigkeiten schwach erwärmte, und beobachtete, ob eine theilweise Zerlegung des Flussspathes stattfand. Bei diesen Versuchen verfuhr ich folgendermaassen.

Krystallisirter, ganz reiner Flussspath wurde in geschlämmtem Zustande in eine Platinretorte gebracht, deren Helm abgeschraubt worden war, diese sodann mit den Flüssigkeiten gefüllt und mit einer Platte von weichem Glase bedeckt, welche mit Wachs überzogen war, worin man mittelst eines Holzstäbchens einige Schriftzüge gemacht hatte. Die Retorte wurde nun während 7 Tagen einer Temperatur von 30 — 40° R. ausgesetzt, worauf man die Glasplatte reinigte und sowohl durch Anhauchen als mit der Loupe untersuchte, ob eine Aetzung stattgefunden hatte. Die angewandten Flüssigkeiten waren:

1) gewöhnliches Grubenwasser (von der vierten Gezeugstrecke des Gottlob Morgenganges),

2) desgl., durch Verdampfen auf ein Zwölftheil seines Volumens concentrirt,

3) eine Auflösung von Eisenvitriol,

4) eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und

5) eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd; auf einen Theil der Salze wurden 6 Theile Wasser genommen;

6) Wasser, mit 1 p. C. dem Gewichte nach concentrirter engl. Schwefelsäure vermischt.

Sämmtliche Flüssigkeiten äusserten *keine Einwirkung* auf den Flussspath, denn es war auch nicht die leiseste Spur einer Aetzung der Glasplatten wahrzunehmen. Dasselbe negative Ergebniss wurde erhalten, als Flussspath mit einem halben Gewichtstheile Schwefelkies, ferner Zinkblende im geschlämmten Zustande, gemengt und mit Eisenvitriollösung und dem oben angegebenen schwefelsäurehaltigen Wasser digerirt worden war.

Die von Berzelius gemachte Beobachtung, dass *kieselhaltiger* Flussspath ein in Säuren sehr auflösliches Salz bildet, brachte mich auf die Vermuthung, dass durch Einwirkung der genannten Flüssigkeiten, auf *Flussspath* und *Kieselsäure* vielleicht Fluorsilicium gebildet werden könne. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurden 4 abgesprengte Glaskolben er-

## 6 Kersten, neues Silicat u. Kieselgeh. d. Grubenwässer.

wärmt und inwendig mit Wachs mittelst eines Pinsels überstrichen, worauf man in den Ueberzug an dem obern Theile der Kolben einige Schriftzüge mit einem Holzstäbchen machte und kieselhaltigen Flussspath (von Stollberg am Harze) als geschlämmtes Pulver hineinbrachte. Hierauf wurden die Kolben mit folgenden Flüssigkeiten gefüllt:

- 1) mit Grubenwasser, das auf ein Zwölftheil seines Volumens verdunstet worden war,
- 2) mit einer gesättigten Auflösung von Eisenvitriol,
- 3) mit einer an der Luft zersetzten Auflösung dieses Salzes,
- 4) mit einer Auflösung von 1 Th. schwefelsaurem Manganoxydul und 4 Th. Wasser.

Kolben wurden mit Glasplatten, deren innere Seiten mit Wachs überzogen worden waren, bedeckt und alle Fugen sorgfältig verstrichen. Man setzte die Kolben nun 7 Tage lang der angegebenen Temperatur aus, worauf sie geleert und der Wachsüberzug abgeschmolzen wurde. — Die Kolben mit den ersten drei Flüssigkeiten, ingleichen die Glasplatten, zeigten sich deutlich an den Stellen, wo kein Wachsüberzug stattgefunden hatte, *angegriffen*, dagegen konnte man keine Aetzung im Kolben mit der Flüssigkeit No. 4 wahrnehmen.

Es folgt daher aus diesen Versuchen, dass *kieselhaltiger Flussspath* durch das gedachte Grubenwasser, ferner durch concentrirte Auflösungen von Eisenvitriol, so wie an der Luft zersetzte Auflösungen dieses Salzes, bei 30—40° R. *zerlegt* wird.

Da sich nun bei einer derartigen Zersetzung Fluorsilicium bildet, welches durch das Wasser zersetzt wird, wobei sich Kieselsäure in gallertartigem Zustande ausscheidet, die sowohl in reinem, besser noch in saurem Wasser auflöslich ist, so dürfte sich hierdurch einfach der bedeutende Kieselsäuregehalt des mehrerwähnten Grubenwassers und die Bildung des untersuchten wasserhaltigen Silicates erklären.

Flussspath, Quarz und Schwefelkies finden sich gemeinschaftlich auf einigen Gängen der Grube Himmelfahrt. Das durch freiwillige Zersetzung des Schwefelkieses entstehende neutrale schwefelsaure Eisenoxydul wird in Berührung mit Luft zerlegt, und das in Wasser aufgelöst bleibende saure schwefelsaure Salz wirkt allmählig zersetzend auf den mit Quarz ge-

mengten Flussspath. — Der grosse Gehalt des neugebildeten Silicates an Manganoxyd ist sehr wahrscheinlich darin begründet, dass Mangan- und Braunspäthe, welche sich häufig auf den hiesigen Gängen finden, sehr leicht von dem schwach sauren Grubenwasser aufgelöst werden, wodurch schwefelsaures Manganoxydul entsteht, das in Berührung mit Luft unter Abscheidung von Manganoxydhydrat schnell zersetzt wird.

Wenn einerseits vorstehende, auf directe Versuche basirte Erklärungsweise des Kieselerdegehaltes der Grubenwässer von Himmelfahrt zwar auf manche andere kieselsäurehaltige Grubenwässer und manche Mineralsubstanzen neuerer Bildung angewandt werden könnte, so ist doch andererseits nicht zu verkennen, dass sie — da wir fast in allen Quell- und Mineralwässern Kieselsäure finden und Flussspath nicht zu den allgemein verbreiteten Mineralsubstanzen gehört — verhältnissmässig nur in wenigen Fällen jene Erscheinung zu erklären vermag \*).

In dem Fluorgehalte vieler Mineralkörper, namentlich des viel verbreiteten *Glimmers*, möchte indessen sehr häufig ein Auflösungsmittel der Kieselerde gefunden werden, und es wäre nicht uninteressant, durch Versuche die Verhältnisse und Umstände auszumitteln, unter welchen andere Mineralkörper, z. B. Schwefelkies, den Glimmer unter Concurrenz von Wasser und verschiedenen Salzlösungen zu zersetzen vermögen, wozu es mir gegenwärtig an Zeit gebricht.

---

\*) Obgleich der Kieselsäuregehalt mancher Mineralquellen auf mehrfache Weise, als durch ihren Gehalt an Alkalisalzen, Kohlensäure, ihre Temperatur und den Umstand, dass Feldspath bei hoher Temperatur und hohem Drucke (23 Atmosphären) durch Wasser zerlegt wird, wobei sich kieselsaures Kali auflöst †), erklärt werden kann, ohne hierbei eine Concurrenz von Flusssäure zu vermuthen, so ist doch bemerkenswerth, dass einige derselben, z. B. der Sprudel in Carlsbad, *Fluorcalcium aufgelöst* enthalten und dass secundäre Bildungen von Flussspath am Granit in der Nähe der Carlsbader Quellen gefunden worden sind, um so mehr, als ein Vorkommen von primärem Flussspath in den Umgebungen Carlsbads noch nicht beobachtet worden, auch nicht wahrscheinlich ist. — Auch die Mineralquellen von Selters und Ems, die sich beide durch einen bedeutenden Kieselsäuregehalt auszeichnen, enthalten nach *Struve* Fluorcalcium aufgelöst.

K.

---

†) Poggend. Ann. Bd. XXXV. S. 354.