

# Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

---

Jahrgang 1867. Band I.

---

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1867.

---

In Commission bei G. Franz.

Herr Aug. Vogel jun. trägt vor:

„Beobachtungen über die Löslichkeit einiger Silikate“.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass das gewöhnliche Glas unter Umständen in Wasser nicht ganz unlöslich ist, d. h. dass es durch Behandlung mit Wasser eine Zersetzung erleide. Scheele hat schon gelehrt, dass sich Glas durch Kochen mit Wasser in Kieselsäure und eine alkalische Flüssigkeit zerlege und Lavoisier hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Glas durch Kochen mit Wasser theilweise aufgelöst werde. Nach den umfassenden Arbeiten Fremy's<sup>1)</sup> und Pelouze's<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand hängt die Löslichkeit des Glases vorzugsweise von der Natur und Zusammensetzung der Glassorte ab, welche zu dem Versuche verwendet wird. Die von den genannten Chemikern mitgetheilten Zahlen über die Löslichkeitsverhältnisse des Glases in Wasser gehen sehr weit auseinander, obschon in allen Versuchen das Kochen des „feingepulverten Glases“ mit Wasser stets eine gleichlange Zeit fortgesetzt wurde.

Ich habe diesen Gegenstand ebenfalls vor einiger Zeit bei meiner Arbeit über die Aufnahme der Kieselerde durch Vegetabilien<sup>3)</sup> in Betracht zu ziehen Gelegenheit gehabt und erlaube mir vorläufig nur einige der erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Die Natur des Glases ist allerdings auf die Löslichkeits-

---

1) Compt. rend. T. 43. 1146.

2) „ „ „ 43. 117.

3) Die Aufnahme der Kieselerde durch Vegetabilien. München 1866.

verhältnisse im Wasser von Einfluss und zwar erscheint unter der Voraussetzung ganz gleicher Behandlung das Natronglas etwas löslicher, als das Kaliglas. Nach meinen bisherigen Beobachtungen würde sich die Löslichkeit des Natronglases zur Löslichkeit des Kaliglases ungefähr im Verhältnisse von 3:2 ergeben. Das Abdampfen des mit dem Glase eine Stunde lang gekochten Wassers geschah in einer geräumigen Platinschaale.

Weit überwiegend die Natur und Beschaffenheit des Glases ist aber ein anderer Faktor, welcher hier ganz besonders berücksichtigt werden muss, diess ist der Grad der Feinheit des Glaspulvers. Ich habe bei meinen Versuchen von einem Kali- und einem Natronglase Pulversorten von verschiedener Feinheit hergestellt, indem dieselben durch Siebe genau von einander getrennt worden waren. Zur näheren Bezeichnung der gepulverten Glassorten ist zu erwähnen, dass als erster Grad der Feinheit, d. i. als größtes Pulver, dasjenige betrachtet wurde, welches durch einen Sieb mit 4356 Oeffnungen auf den Quadratzoll nicht hindurchgieng, als 2<sup>te</sup> Nummer des Pulvers, welches mittelst des genannten Siebes hergestellt worden und endlich als 3<sup>te</sup> und feinste Probe, welche durch Pulvern der 2<sup>te</sup> Nummer entstanden war. Das Reiben im Achatmörser wurde stets  $\frac{1}{4}$  Stunde lang fortgesetzt. Diese drei Sorten verschieden gepulverten Glases zeigten bei der Behandlung mit Wasser die allergrösste Verschiedenheit in Beziehung auf ihre Löslichkeit. Setzen wir z. B. die Löslichkeit des grob gepulverten Glases (Nr. I.) zu 1, so ergiebt sich die Löslichkeit des feinsten Pulvers (Nr. III.) zu 28, ein ähnliches Verhältniss zeigt sich, jedoch bei geringerer Löslichkeit, mit dem Kaliglase. Die Steigerung der Löslichkeit ist besonders auffallend durch das längere Pulvern in der Achatreibschale, wodurch natürlich der höchste Grad der Vertheilung erreicht wird. Der Löslichkeitsunterschied der beiden nur

abgesiebten aber nicht geriebenen Sorten ist verhältnissmässig nur gering. Die Löslichkeit der 2<sup>ten</sup> Sorte (Nr. II) beträgt ungefähr das Vierfache der ersten (Nr. I), durch weiteres Pulvern im Achatmörser wird aber nun die Löslichkeit des Glases in der Art erhöht, dass die 3<sup>te</sup> Sorte (Nr. III) um das Zwölffache löslicher erscheint, als die 2<sup>te</sup> Sorte (Nr. II).

Man erkennt hieraus, dass, wenn es sich um die vergleichende Prüfung der Löslichkeit mehrerer Glassorten handelt, der Grad der Vertheilung bei allen ganz genau derselbe sein müsse, indem dieses Verhältniss weit mehr, als die Natur und Zusammensetzung einer Glassorte auf die Resultate einwirkt.. Ich glaube, dass die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes wesentlich auf die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit, wie sie sich häufig angegeben und ausschliesslich auf die Zusammensetzung der Glassorte bezogen findet, einzuwirken im Stande sein dürfte.

Von einer Sorte weissen Glases von der Zusammensetzung:

|            |      |       |
|------------|------|-------|
| Kieselerde | 72,1 | Proc. |
| Natron     | 12,4 | „     |
| Kalk       | 15,5 | „     |

lösten sich durch Kochen mit Wasser 10 Proc. Von einer andern Sorte weissen Glases von der Zusammensetzung:

|            |      |       |
|------------|------|-------|
| Kieselerde | 77,3 | Proc. |
| Natron     | 16,3 | „     |
| Kalk       | 6,4  | „     |

betrug die Menge des durch Kochen mit Wasser zersetzten Glases 32 Proc. Das Pulver von einem gewöhnlichen Becherglase ergab 3 Proc. lösliche Bestandtheile, Pelouze<sup>4)</sup> hatte von zwei nicht wesentlich in ihrer Zusammensetzung von

---

4) A. a. O.

einander abweichenden Glassorten die Löslichkeit zu 23,2 und zu 18 Proc. gefunden.

Der Gedanke liegt nahe, dass so grosse Verschiedenheiten in den Löslichkeitsverhältnissen vielleicht nicht aufgetreten wären, wenn man sämtliche Glassorten, wie es in meinen oben erwähnten Versuchen geschehen, auf den möglichst übereinstimmenden Grad der Vertheilung gebracht hätte. Da das Pulvern im Achatmörser, wenn auch dabei eine bestimmte Zeit eingehalten wird, doch immerhin selbstverständlich eine gewisse Willkühr der Pulverisirung mit sich führt, so möchte es geeignet erscheinen, bei den Löslichkeitsbestimmungen verschiedener Glassorten nur gesiebtes Glaspulver, d. h. ein Pulver, welches zwischen zwei Siebnummern von bekannter Oeffnungsanzahl zurückbleibt, anzuwenden, um einen sicheren Anhaltspunkt für den ganz übereinstimmenden Grad der Feinheit zu gewinnen. Man erhält bei dieser Verfahrungsart allerdings nicht die überhaupt mögliche Summe der in Wasser löslichen Bestandtheile einer Glassorte, dagegen das Verhältniss der Zersetzbarkeit durch Wasser, um welches es sich doch nur bei der vergleichenden Beurtheilung verschiedener Glassorten handelt, in entsprechend genauer Weise.

Diese Versuche sind, wie diess Mulder<sup>5)</sup> schon bei ähnlichen Beobachtungen hervorgehoben hat, nach meinem Dafürhalten nicht ohne Interesse für die Aufnahme der Mineralbestandtheile durch Vegetabilien aus dem Boden im Allgemeinen. Dasselbe Glas widersteht obigen Versuchen zu Folge im grobgepulverten Zustande weit energischer der zersetzenden Einwirkung des Wassers, als im feingepulverten Zustande. Ein natürliches Silikat in derben Stücken und mit glatter Oberfläche wird daher der Verwitterung sehr lange Widerstand

---

5) Die Chemie der Ackerkrume. 1862. Bd. I.

leisten können, sobald aber in Folge der beginnenden eintretenden Verwitterung das Zerfallen in Pulverform einmal begonnen, schreitet die Verwitterung rasch fort und die Bestandtheile des Mineralen werden der Vegetation nun in reichem Maasse zur Nahrung dienen. Ich habe Vegetationsversuche begonnen in der Absicht, den Einfluss der gröberen und feineren Struktur des Bodens auf den Gehalt an Mineralbestandtheilen der Pflanze zu erforschen und hoffe seiner Zeit der Classe über deren Resultate Bericht erstatten zu können.

Ich kann diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne noch einige Bemerkungen über die Löslichkeit der Kieselsäure selbst im Allgemeinen anzuführen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass mich diese Frage viel beschäftigt hat während meiner Arbeit über die Aufnahme der Kieselerde durch Vegetabilien<sup>6)</sup>. In einer Ergänzung zu genannter Arbeit beabsichtige ich, wie diess schon früher der Classe mitgetheilt worden<sup>7)</sup>, die weisse Bacillarienerde, gewöhnlich unter dem Namen „Lüneburger Infusorienerde“ bekannt, ausführlich in den Kreis landwirthschaftlicher Betrachtung zu ziehen und ihre Bedeutung für die Vegetation zu erforschen. Die betreffenden Versuche haben seit Monaten begonnen; bis zu ihrem völligen Abschlusse dürfte indess wohl noch eine geraume Zeit verlaufen, weshalb ich weitere Mittheilungen vorbehaltend einige frühere in dieser Richtung erlangte Resultate hier schon berühren möchte. Hiezu finde ich ausserdem noch erwünschten Anlass durch die überaus interessanten Mittheilungen Ehrenbergs über die Wachstumsbedingungen der organischen kieselerdigen Ge-

---

6) A. a. O.

7) Münchener akadem. Sitzungsberichte vom 10. Novb. 1866.

bilde<sup>8)</sup>. Die daselbst meiner Arbeit ausgesprochene Anerkennung, mancherlei Verhältnisse der in den Fruchthalmen des Getreides abgelagerten Kieselsäure, welche das Interesse der Wissenschaft noch weiter zu fesseln im Stande sein werden, zur Sprache gebracht zu haben, ist mir von so hoch kompetenter Seite besonders erfreulich gewesen. Von der klaren Auseinandersetzung angezogen, möchte ich es wohl versuchen, die Prüfung der Verhältnisse, welche die Zunahme der Kieselsäure bei jungen im Wasser fortwachsenden Equiseten, Gräsern, Spongillen und Spongien bedingen, selbst zu unternehmen wenigstens so weit meine geringen Kräfte reichen, obgleich mir keine physiologische Anstalt zu Gebote steht, hierin den geistreichen von jener Seite gemachten Vorschlägen zu Experimenten folgend, welche mit Umsicht ausgeführt ganz sicher einen endgültigen Beitrag zur Erläuterung des wichtigen Räthsels von der organischen Kieselsäureabscheidung liefern werden.

Die Löslichkeit der Kieselsäure in Wasser ist schon sehr häufig zum Gegenstande ausgedehnter Arbeiten gemacht worden; dass deren Resultate mitunter so weit auseinander gehen, findet seine Begründung einestheils in den so verschiedenen Formen und Zuständen, wie uns die Kieselsäure in der Natur begegnet, andererseits aber vorzüglich in den überaus mannichfachen Umständen, welche die Kieselsäure zu modifiziren und so sie zur Lösung vorbereiten und diese einzuleiten oder im umgekehrten Falle sie zu verhindern im Stande sind. Der Uebergang der Kieselsäure von der einen in die andere Modification erfolgt, wie man weiss, überraschend leicht. Versetzt man eine in der Art verdünnte Lösung von Wasserglas, dass durch Salzsäure

---

8) Monatsberichte der kgl. preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin. 10. Dezember 1866.

kein Niederschlag mehr entsteht, mit etwas Chlorcalcium, so bleibt bei der Zersetzung des kieselsauren Kalkes mit Salzsäure eine beträchtliche Menge Kieselsäure ungelöst. Es ist also die Kieselsäure dadurch, dass sie nur einen Augenblick lang mit Kalk chemisch verbunden war, schon theilweise in die unlösliche Modification übergeführt worden.<sup>9)</sup> Es wird also hier gerade die umgekehrte Wirkung wie durch Kali hervorgebracht. Wie wenig wir aber trotz so zahlreicher Arbeiten doch noch im Stande sind, alle Verhältnisse, — scheinbar Zufälligkeiten — welche auf die Lösung der Kieselsäure im Boden einzuwirken vermögen, zu beurtheilen, ergibt sich schon daraus, dass die Reihe der Lösungsmittel für Kieselsäure wohl noch keineswegs abgeschlossen erscheint. Versuche in meinem Laboratorium haben gezeigt, dass die Löslichkeit der Infusorienerde in ammoniakhaltigem Wasser sehr bedeutend ist. Ebenso habe ich Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, dass diese Kieselsäure in Schwefelalkalien nicht unbedeutend löslich ist. Wir haben hier also abgesehen von dem Einflusse kohlensäurehaltigen Wassers zwei in der Natur allgemein verbreitete Vorgänge, — Ammoniak- und Schwefelwasserstoffbildung —, deren Einwirkung wenigstens auf die Lösung der Kieselsäure ausser Zweifel steht. Hiezu kommt noch, dass sogar in organischen Säuren die Kieselsäure keineswegs ganz unlöslich ist; fällt man Kaliwasserglas durch einen Ueberschuss von Weinsäure, so enthält die filtrirte Lösung deutlich Kieselsäure; ein ähnliches Verhalten zur Kieselsäure zeigt die Essigsäure u. a.

Gehen wir von der Löslichkeit der chemisch reinen krystallisirten Kieselsäure in chemisch reinem Wasser aus, so wäre allerdings der Kieselsäuregehalt der Pflanzen geradezu unerklärlich; nehmen wir aber die unberechenbare Menge von Einflüssen zu Hülfe, welche die Kieselerde mo-

---

9) v. Kobell, Schweiggers Journal B. 64. S. 297.

dificiren und zur Lösung bringen, ziehen wir dabei noch die ungeheure Menge Wassers in Betracht, welche eine Pflanze während ihrer Vegetationsperiode verdampft, so wird der Kieselsäuregehalt in vegetabilen Gebilden weniger räthselhaft. Ich habe daher und wie ich glaube, nicht mit Unrecht die Ansicht ausgesprochen<sup>10)</sup>, dass der Reichthum einer Pflanze an Kieselsäure weniger durch den Gehalt des Bodens an Kieselsäure, welche ja fast in keinem Boden ganz fehlt, bedingt werde, sondern vielmehr in den Verhältnissen der Ackerkrume zu suchen ist. Ehrenberg macht mit vollem Rechte darauf aufmerksam, dass sich in der Atmosphäre noch niemals bisher durch die Chemie eine luftförmige Kieselsäure hat nachweisen lassen, so dass also die Spaltöffnungen der Pflanzen niemals die hier vorhandene Kieselsäure aus der Atmosphäre aufnehmen können, so wenig als die häufig mit einer kiesellosen Epidermis überzogenen Zellwände. Wenn auch von einem wirklich luftförmigen Vorkommen der Kieselsäure in der Atmosphäre kaum die Rede sein kann, so ist doch darin schwebend erhaltener feinsten Kieselstaub wohl annehmbar. Dass aber von dieser Seite keine Aufnahme der Kieselsäure denkbar ist, davon habe ich mich wiederholt zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Bei mehreren Versuchen wurden in Flaschen entwickelte einzelne Exemplare von Cerealien dicht mit feinsten Kieselsäure, aus dem Kieselfluorgase dargestellt, überstreut, in der Art, dass von derselben nichts an die Wurzeln gelangen konnte; die Analyse der Aschen ergab stets, dass diese Exemplare unter solcher Art der Behandlung durchaus nicht reicher an Kieselsäure geworden waren, als die übrigen Pflanzen des gleichen Standortes, bei welchen das Ueberstreuen mit Kieselstaub unterlassen worden. Die Aufnahme

---

10) A. a. O.

der Kieselsäure geschieht einzig und allein durch die Pflanzenwurzel. Ein Aehnliches findet bei der bekannten Düngung der Wiesen mit Gyps statt; es wäre wohl ein Irrthum, wenn man annehmen wollte, dass die Oberfläche der Gräser oder der Kleepflanzen unmittelbar den Gyps in sich aufnehme; der aufgestreute Gyps kann ebenfalls nur durch die Wurzeln den Pflanzen zugeführt werden und durch Zersetzung der Bestandtheile des Bodens günstig für die Vegetation wirken. Ein direkt fördernder Einfluss des Bestreuens mit Gyps auf die Vegetationsoberfläche kann nur darin gesucht werden, dass durch die dünne Gypsschichte die in der Atmosphäre befindlichen Gasarten, namentlich Kohlensäure und Ammoniak condensirt werden und so der direkten Aufnahme durch die grünen Theile der Pflanzen in reicherm Maasse sich darbieten. Diess könnte wohl, wenngleich im minderen Grade, auch beim Bestreuen mit feinvertheilter Kieselerde eintreten. Auf eine ähnliche physikalische Wirkung durch Bestreuen der Saathfelder mit Torfpulver habe ich schon früher<sup>11)</sup> aufmerksam gemacht. —

---

11) Sitzung vom 10. Juni 1865.

---