

Ueber das Verhalten der Kieselsäure und ihrer Verbindungen im Phosphorsalzglase.

von

J. Hirschwald.

Separat-Abdruck aus dem

Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 41.

1890.

Leipzig.

Johann Ambrosius Barth.

Ueber das Verhalten der Kieselsäure und ihrer Verbindungen im Phosphorsalzglase;

von

J. Hirschwald.

Das schmelzende Phosphorsalz wird allgemein als ein zuverlässiges Mittel zur Erkennung kieselsaurer Verbindungen betrachtet. In seinem Buche über die Anwendung des Löthrohrs¹⁾ sagt Berzelius S. 131:

„Silicate werden vom Phosphorsalz so zersetzt, dass die Kieselerde abgeschieden wird und die Basen mit der freien Säure im Phosphorsalze vereinigt werden.“

Eine generelle Bedeutung, wie sie seither dieser Reaction zugeschrieben wird, hat Berzelius für dieselbe aber nicht wohl in Anspruch nehmen wollen, denn er selbst führt in dem Schlusscapitel des gedachten Buches eine Reihe von Silikaten auf, die im Phosphorsalz ohne Rückstand löslich sind. So heisst es a. a. O.:

S. 207 Abs. 15, Karpholith von Schlackenwald in Böhmen:

„Vom Phosphorsalz schwellt er an, und giebt ein eisähnliches „Skelett von Kieselerde, aber dieses Skelett löst sich ungewöhnlich leicht „auf, und giebt ein klares Glas, das stark bei der Abkühlung opalisirt.“

S. 209, Staurolith vom St. Gotthardt:

„Vom Phosphorsalz wird er sehr schwer aufgelöst, wenn man ihn „nicht in Pulver anwendet.“ Dann hinterlässt er wenig, oder nichts „Scheinbares von Kieselerde ungelöst.“

S. 217 und 218, Beryll:

„Vom Phosphorsalz wird er langsam, ohne ein Kieselskelett zurück- „zulassen, aufgelöst.“

S. 243 und 244, Byssolith von Bourg d'Oisans:

„Phosphorsalz löst ihn schwer; die Krystallnadeln, die zuerst hinein- „gebracht werden, werden ganz aufgelöst, die anderen bleiben ungelöst „liegen.“

S. 265 und 266, Gehlenit von Monzoni:

„Vom Phosphorsalz wird er nach und nach durchsichtig an den „Kanten ohne aufzuschwellen, nachher wird er ohne etwas zurückzulassen „aufgelöst.“

S. 276 und 277, Lapis Lazuli in reiner Abänderung:

„Vom Phosphorsalz wird er unter fortgesetztem Brausen und mit „derselben Feuerscheinung (starkes Leuchten) vollkommen zu einem „farblosen Glase gelöst ohne ein Kieselskelett zurückzulassen.“

S. 290, Glimmer von Nordamerika:

„Vom Phosphorsalz wird er zuerst ganz aufgelöst, wenn nicht zu „viel hinzugesetzt wird. Nachher wird er langsam mit Hinterlassung „eines geringen Kieselskelettes zerlegt.“

¹⁾ Jac. Berzelius, Von der Anwendung des Löthrohrs in der Chemie u. Mineralogie; übers. von Heinr. Rose, 1821.

Aehnliches wird S. 289 vom Glimmer von Broddbo und Finbo angegeben.

Das Verhalten der vorgenannten Silikate, welche zum Theil sehr kieselreiche Verbindungen darstellen, steht in auffälligem Widerspruch mit der Annahme, dass die Kieselsäure im Phosphorsalzglase nahezu unlöslich sei und deshalb bei der Zersetzung der Silikate abgeschieden werde.

Es erschien demnach wünschenswerth, die fraglichen Verhältnisse nochmals eingehender zu untersuchen und dabei festzustellen, in wie weit das Phosphorsalz als ein zuverlässiges Reagens für kiesel-saure Verbindungen betrachtet werden darf. Da mancherlei irrthümliche Angaben über das einschlägige Verhalten der Silikate auf Veränderungen zurückzuführen sind, welche das Natriumammoniumphosphat an und für sich bei andauerndem Schmelzen erleidet, so mögen diese Veränderungen hier zunächst beschrieben werden.

1. Verhalten des Phosphorsalzes beim Schmelzen.

Erhitzt man Phosphorsalz zum Schmelzen, so entsteht bekanntlich unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak ein klares Glas von hexametaphosphorsaurom Natrium. Wird die Perle am Platindraht längere Zeit mit dem heissesten Theil einer scharfen Gebläseflamme behandelt, so erscheint die Schmelze auch in der Hitze nicht mehr ganz klar; vielmehr rotiren in der Perle kleine, leuchtende Punkte, und nach dem Erkalten ist die Masse opalartig trübe. Setzt man das Erhitzen noch weiter fort, so wird die erkaltete Schmelze milchig weiss und stark krystallinisch, wobei die Oberfläche rauh erscheint.

Während des längeren Schmelzens erleidet die Perle, vorzugsweise durch Verflüchtigung von Phosphorsäure, einen erheblichen Gewichtsverlust, der nach einer ausgeführten Wägung 45⁰/₀ betrug.

Betrachtet man das opalartige Glas unter dem Mikroskop bei etwa 400facher Vergrösserung, so erkennt man in der klaren Grundmasse zahlreiche, überaus scharf gebildete Krystalle von untenstehender Form. Es sind stumpfe hexagonale Pyramiden, Fig. 1, deren Flächen eine zierliche Streifung, parallel den Polkanten, zeigen. An einzelnen Individuen sind die Flächen nach der Mitte vertieft und dann entstehen regelmässig sechsstrahlige Sterne, Fig. 2. Die meisten Krystalle liegen mit der Hauptaxe nahezu senkrecht zur Oberfläche der flachen Perle und zeigen in dieser Richtung keine Wirkung auf polarisirtes Licht. Mitunter finden sich aber auch Krystalle in anderer Lage, Fig. 3, und dann erscheinen sie in polarisirtem Licht stets lebhaft gefärbt.

Demnach sind die Krystalle optisch einaxig und in Rücksicht auf ihre Flächengrenzung als hexagonal zu betrachten.

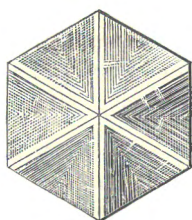


Fig. 1.

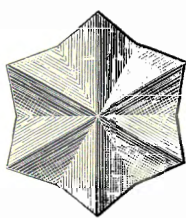


Fig. 2.



Fig. 3.

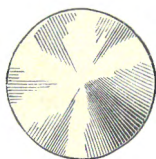


Fig. 4.

Bei den anfänglichen Ausscheidungen zeigen die Pyramiden meist völlig gerundete Flächen, Fig. 4. War die Erhitzung so weit getrieben worden, dass die Perle nach dem Erkalten milchweiss wird, dann erscheint die raue Oberfläche unter dem Mikroskop völlig mit zierlichen hexagonalen Krystallspitzen der beschriebenen Art bedeckt. Was die chemische Natur dieser Krystalle betrifft, so wird darüber nur eine eingehende analytische Untersuchung Aufschluss geben können. Es mag jedoch erwähnt werden, dass in einer solchen krystallinisch gewordenen Perle Pyrophosphorsäure in erheblicher Menge nachweisbar ist, und dass man andererseits völlig identische Krystalle sofort nach dem Einschmelzen erhält, wenn man der Phosphorsalzperle eine grössere Menge (etwa das Dreifache) an pyrophosphorsaurem Natrium zusetzt. Die beschriebenen Krystalle mögen daher bis auf weiteres als „Pyrophosphatkrystalle bezeichnet werden.¹⁾

Die hier erörterten Verhältnisse haben insofern für die vorliegende Frage ein Interesse, als das „Opalisiren“ der Perle, welches für viele schwer lösliche Silikate als charakteristisch angeführt wird, in den meisten Fällen seinen Grund in den Veränderungen hat, welche das Phosphorsalz an und für sich bei andauerndem Schmelzen erleidet.

2. Die Löslichkeit der Kieselsäure im Phosphorsalzglase.²⁾

Setzt man zu einer grösseren Phosphorsalzperle eine geringe Menge von fein geriebenem Bergkrystall und erhitzt

¹⁾ Es sind dieses offenbar dieselben Krystalle, welche schon G. Wunder (dies. Journ. [2] 1, 460) beobachtet hat. Wunder beschreibt die Krystalle als sechsseitige, oft gerundete, optisch einaxige Tafeln, welche sowohl nach längerem Erhitzen des Phosphorsalzes an sich, als auch auf Zusatz eines Natronsalzes mit flüchtiger Säure, entstehen.

²⁾ An Stelle des Phosphorsalzes verwendet man für derartige Versuche zweckmässiger das hexametaphosphorsaure Natrium direct, da auf diese Weise das Anschmelzen grösserer Perlen ohne Zeitverlust zu bewerkstelligen ist.

längere Zeit mittelst eines Löthrohrgebläses, so dass die Perle stets hell rothglühend und stark leuchtend erscheint, so überzeugt man sich, dass die zugesetzte Kieselsäure allmählich vollständig gelöst wird. Steigert man den Zusatz von Kieselsäure bis zur vollständigen Sättigung, so erkennt man mittelst des Mikroskops, dass sich beim Erkalten zunächst spindelförmige, durchsichtige Kryställchen ausscheiden, die aber von der sogleich folgenden Bildung von „Pyrophosphatkrystallen“ verdeckt werden, wobei die Perle trübe wird. Ersetzt man die verdampfte Phosphorsäure durch Hinzufügung einer genügenden Menge glasiger Phosphorsäure, so erscheint die Perle nach dem Erkalten wiederum klar.

Um einen Anhalt für die Menge der auflösbaren Kieselsäure zu erhalten, wurde feingeriebener Bergkrystall (vom Gott-hard) in einer 8 Mm. grossen Perle von Natriumhexameta-phosphat bis zur völligen Sättigung, unter Gewichtsbestimmung, gelöst. Die Perle, exclusive Platindraht, wog 98 Mgr., die darin bis zum Trübwerden der Perle aufgelöste Menge Berg-krystall, bestimmt aus der Gewichts-differenz einer vorher ab-gewogenen Quantität, 2,5 Mgr.

Es hatte also das Natriumhexametaphosphat 2,55% seines ursprünglichen Gewichts an reiner Kieselerde aufgenommen. Wenngleich dieses Resultat, wegen des von der Schnelligkeit des Einschmelzens abhängigen Verlustes an Phosphorsäure, keinen Anspruch auf Genauigkeit machen kann, so lässt es doch immerhin erkennen, dass die Löslichkeit der reinen Kiesel-säure im Phosphorsalzgase nicht unerheblich ist. Die Grenze der Löslichkeit ist annähernd erreicht, sobald die „Pyrophosphat-krystalle“ in grösserer Menge auftreten.

Auch von E. Laufer ist bereits in einem Aufsatz: Ueber das Verhalten von Quarz etc. zu Phosphorsalz, darauf hin-gewiesen worden, dass die bisherige Annahme von der Unlös-lichkeit der Kieselsäure im Phosphorsalzgase nicht zutref-fend sei.¹⁾

Für die Beurtheilung der chemischen Vorgänge, welche dieser Auflösung zu Grunde liegen, dürfte eine Beobachtung von P. Hautefeuille und J. Margottet von Interesse sein, wonach durch Znsammenschmelzen von Metaphosphorsäure und Kieselsäure (letztere durch Zersetzung von Fluorsilicium mit-telest Wasser dargestellt), Kieselposphorsäure von der Zu-

¹⁾ Ber. 11, 935. Der Verfasser hatte eine analytische Methode empfohlen, durch Anwendung der Phosphorsalzschnmelze den Quarz in sedimentären Gesteinen, sowie in Bodenarten, aus dem Gemenge mit anderen Silikaten zu isoliren, überzeugte sich aber durch später ausge-führte Untersuchungen, dass auch der Quarz in der Glühhitze durch Phosphorsalz erheblich angegriffen wird, und dass deshalb die gedachte Methode aufzugeben sei.

sammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ entsteht, welche Verbindung in farblosen, glänzenden Oktaedern vom Spec.-Gew. 3,14 erhalten wurde.¹⁾

Auch eine Beobachtung von W. Skey²⁾ mag hier erwähnt werden, nach welcher die aus einer Schmelze von Quarz, Natriumphosphat und Soda mittelst Säuren abgeschiedene Kieselsäure stets nachweisbare Mengen von Phosphorsäure enthält.

3. Das Verhalten der Silikate im Phosphorsalzglase.

Nach der bisherigen Annahme werden kieselsaure Verbindungen im Phosphorsalzglase unter Abscheidung eines „Kieselskeletts“ zersetzt. Verwendet man für die Untersuchung das Silikat in Form eines kleinen Splitters, so soll nach Auflösung der basischen Bestandtheile die Kieselsäure als eine durchsichtige, schwammige Masse, und zwar in der Form des angewandten Stückes, zurückbleiben. Ein directer Nachweis, dass dieser Rest in der That Kieselerde sei, ist niemals geführt worden.

Beobachtet man die Zersetzung eines Silikates, z. B. des Adular, im schmelzenden Phosphorsalz, so erkennt man mittelst des Mikroskops folgende Veränderungen³⁾:

Bei genügender Hitze wird der Splitter an den Kanten schnell dünner und da sich auch die Oberfläche durch Ablösung glättet, so erscheint die Probe alsbald durchsichtiger. Im weiteren Verlauf des Processes bemerkt man, dass die Lösung an einzelnen Stellen ungleichmässig von Statten geht; namentlich scheinen Sprünge, sowie mikroskopische Höhlungen und Einschlüsse, das löcherige Ausnagen der Probe zu begünstigen. War der Splitter nicht zu gross, so wird er schliesslich völlig aufgelöst. Bei dem ganzen Process, und das ist für die vorliegende Frage bemerkenswerth, erleidet das substantielle Aussehen des Splitters nicht die geringste Veränderung. Die Probe erscheint, nachdem die Oberfläche glatt abgelöst ist, in der Masse durchaus homogen und glasartig klar, und sie bleibt es, bis der letzte Rest gelöst ist, resp. bis der Ueberschuss eine weitere Auflösung nicht mehr erfährt.

Diesen, in Folge der Ablösung dünn und durchsichtig, meist löcherig gewordenen Rest hat man bisher als „Kieselskelett“ bezeichnet.

¹⁾ Compt. rend. 96, 1052. (Ref. i. d. Ber. 1883).

²⁾ Chem. News 16, 187.

³⁾ Ich bediene mich zu derartigen Untersuchungen eines horizontalen Mikroskops mit 400 facher Vergrösserung und weitem Fokalabstande. Das Instrument ist auf einer grösseren Holzplatte befestigt, auf welcher sich ferner ein Stativ mit Schlittenführung zur Aufnahme einer Pincette, resp. des Platindrahtes und ein zweites verschiebbares Stativ mit kleinem Gasgebläse befindet.

Verwendet man den Adular in Form eines feinen Pulvers, so verringert sich die Menge desselben beim Einschmelzen zu sehends, und war mehr von der Probe vorhanden als die Perle zu lösen vermochte, so sieht man den Rest der nunmehr sehr dünn und durchsichtig gewordenen Partikel sich in der noch weichen, vom Rande aus erstarrenden Perle nach der Mitte zusammenziehen und so ein Agglomerat bilden, welches zu der Bezeichnung „Kieselflocke“ Veranlassung gegeben hat.

Gewisse Silikate (z. B. Talk) blättern sich beim Einschmelzen sofort auf, und es zertheilt sich die Probe in zahlreiche Flitter, die ohne wahrnehmbare substantielle Veränderung allmählich vollständig gelöst werden.

Andere kieselsaure Verbindungen schmelzen unter starker Gasentwicklung ein und haben so zu der Meinung veranlasst, dass die Probe in sich anschwellt. Bei Anwendung des Mikroskops erkennt man aber, dass die Gasentwicklung lediglich an der Oberfläche stattfindet, während die Probe selbst glasartig durchsichtig bleibt.

Alle diese Erscheinungen sprechen nicht für eine so durchgreifende Zersetzung der Silikate im Phosphorsalzglase, wie sie nach Berzelius allgemein angenommen wird.

Vielmehr lassen anderweitige, neuere Beobachtungen, durch welche die Existenz von kieselphosphorsauren Verbindungen nachgewiesen ist, vermuthen, dass auch hier derartige Doppelverbindungen entstehen.¹⁾

Mag aber auch der chemische Process sich bei den mannigfachen Verbindungsverhältnissen der Silikate verschieden gestalten; jedenfalls überzeugt man sich, dass alle kieselsauren Verbindungen, in mehr oder minder bedeutender Menge, ohne jeden Rückstand im Phosphorsalzglase löslich sind, wenn die Probe in Form eines feinen Pulvers verwendet wird. Letzteres ist deshalb von massgebendem Einfluss auf den Verlauf des Processes, weil anderenfalls, bei der verzögerten Auflösung, ein erheblicher Theil der Phosphorsäure verdampft, ohne an der Zersetzung Theil zu nehmen.

Ueber das Verhalten der verschiedenen Silikatgruppen im Phosphorsalzglase mag die nachfolgende Zusammenstellung eine Uebersicht gewähren.

Die mehrfach wiederholten Bestimmungen sind mit Zuhilfenahme des Mikroskops ausgeführt worden, da man hierdurch eine zutreffendere Schätzung der aufgenommenen Silikat-

¹⁾ Ad. Carnot u. Richard beobachteten in der beim Entphosphoren des Eisens entstandenen Schlacke kleine, durchsichtige, blaue Krystalle, welche dem rhombischen System angehörten und stark doppelbrechend waren. Die Analyse führte auf die Formel: $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$, wobei allerdings ein Gehalt von 2,76 % Al_2O_3 und 1,80 % FeO nicht berücksichtigt ist. Compt. rend. 97, 316. (Ref. Ber. 1883).

menge erlangt und anderseits den Verlauf des Processes sicherer zu beurtheilen vermag, als mit blossem Auge.

I. In Form eines feinen Pulvers langsam zu klarem Glase löslich.

a) Die wasserfreien Alkali-Thonerde-Silikate:

z. B. Petalit: $\text{Li}_6(\text{Al}_2)_4\text{Si}_{30}\text{O}_{75}$; Orthoklas: $\text{K}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{16}$;
Albit: $\text{Na}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{16}$; Leucit: $\text{K}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_4\text{O}_{12}$;
Nephelin: $(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Al}_2)\text{Si}_2\text{O}_8$.

b) Die thonerdefreien, resp. thonerdearmen, wasserfreien Kalk-Magnesia-Silikate:

z. B. Olivin: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$; Kieselmangan $(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{SiO}_3$;
Hornblende und Augit: $m(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3 + n\text{Al}_2\text{O}_3$.

c) Reines Thonerde-Silikat und Zirkonsilikat:

z. B. Andalusit: $(\text{Al}_2)\text{SiO}_5$; Zirkon: ZrSiO_4 .

II. In Form eines feinen Pulvers leicht zu klarem Glase löslich.

a) Die wasserfreien Kalk-Thonerde-Silikate, einschliesslich der analog constituirten Verbindungen, in denen die Thonerde durch Eisen-, Mangan- oder Chromoxyd, der Kalk durch Magnesia, Eisen- oder Manganoxydul vertreten ist:

z. B. Anorthit: $\text{Ca}(\text{Al}_2)\text{Si}_2\text{O}_8$; Kalkthongranat: $\text{Ca}_3(\text{Al}_2)\text{Si}_3\text{O}_{12}$;
Kalkeisengranat: $\text{Ca}_3(\text{Fe}_2)\text{Si}_3\text{O}_{12}$;
Eisenthongranat: $\text{Fe}_3(\text{Al}_2)\text{Si}_3\text{O}_{12}$;
Chromgranat: $\text{Ca}_3(\text{Cr}_2)\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

b) Wasserfreies Kalk-Silikat, Kalk-Silikat-Titanat und Thonerde-Beryll-Silikat:

z. B. Wollastonit: CaSiO_3 ; Titanit: CaSiTiO_5 ;
Beryll: $\text{Be}_3(\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

c) Wasserfreie Silikate mit grösserem Fluorgehalt:

z. B. Chondroit: $\text{Mg}_5\text{Si}_2(\text{O}, \text{F})_9$; Topas $(\text{Al}_2)_6\text{Si}_6\text{O}_{25}\text{F}_{10}$.

d) Silikate mit chemisch gebundenem Wasser:

z. B. Axinit: $\text{H}_3(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_6(\text{Al}_2\text{B}_2)_3\text{Si}_8\text{O}_{32}$; Turmalin:
 $(\text{H}_2, \text{K}_3, \text{Na}_2, \text{Li}_2, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Al}_2, \text{B}_2)_3\text{Si}_1\text{O}_{20}$; Euklas:
 $\text{H}_2\text{Be}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_2\text{O}_{10}$; Epidot: $\text{H}_3\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{Fe}_2)_3\text{Si}_8\text{O}_{26}$; Zoisit:
 $\text{H}_2\text{Ca}_4(\text{Al}_2)_3\text{Si}_6\text{O}_{26}$; Staurolith: $\text{H}_2(\text{Fe}, \text{Mg})_3(\text{Al}_2)_6\text{Si}_6\text{O}_{34}$; Gehlenit:
 $\text{H}_2(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Al}_2\text{Fe}_2)\text{Si}_2\text{O}_{11}$; Liëvrit: $\text{H}_2(\text{Fe}, \text{Ca})_6(\text{Fe}_2)\text{Si}_4\text{O}_{18}$;
Chlorit: $\text{H}_6(\text{Fe}, \text{Mg})_4(\text{Al}_2)\text{Si}_2\text{O}_{11}$; Kaliglimmer: $\text{H}_4\text{K}_2(\text{Al}_2)_3\text{Si}_6\text{O}_{24}$;
Magnesiaglimmer: $m\text{H}_3\text{K}_3(\text{Al}_2)_3\text{Si}_6\text{O}_{24} + n\text{Mg}_{12}\text{Si}_6\text{O}_{24}$;
Vesuvian: $\text{H}_{14}(\text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{Al}_2\text{Fe}_2)_{10}\text{Si}_{35}\text{O}_{147}$.

III. Selbst als gröberes Pulver sehr leicht und in bedeutender Menge zu klarem Glase löslich.

a) Zeolithe:

z. B. Natrolith: $\text{Na}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_3\text{O}_{10} + 2 \text{ aq.};$

Chabasit: $\text{H}_2 \cdot \text{Ca}(\text{Al}_2)\text{Si}_5\text{O}_{15} + 6 \text{ aq.};$

Skolezit: $\text{Ca}(\text{Al}_2)\text{Si}_3\text{O}_{10} + 3 \text{ aq.};$ Analcim: $\text{Na}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_1\text{O}_{12} + 2 \text{ aq.};$

Apophyllit: $4(\text{H}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6 + \text{ aq.}) + \text{KF};$

Desmin: $\text{Ca}(\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{16} + 6 \text{ aq.};$

Stilbit: $\text{Ca}(\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{16} + 5 \text{ aq.};$ Prehnit: $\text{Ca}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_3\text{O}_{11} + \text{ aq.}$

b) Silikate, welche Chlor oder Schwefelsäure enthalten:

z. B. Eudalyt: $6(\text{Na}_2(\text{Ca}_2\text{Fe}_2)(\text{Si}, \text{Zr})_6\text{O}_{15}) + \text{NaCl};$

Sodalith: $3(\text{Na}_2(\text{Al}_3)\text{Si}_2\text{O}_9) + 2 \text{ NaCl};$

Hauyn: $2((\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Al}_2)\text{Si}_2\text{O}_9) + (\text{Na}_2 \cdot \text{Ca})\text{SO}_4;$

Nosean: $3(\text{Na}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_2\text{O}_9) + \text{Na}_2\text{SO}_4.$

Uebrigens zeigen manche Species in ihren verschiedenen Vorkommnissen nicht genau gleiche Löslichkeit, was wohl auf den Einfluss gewisser Nebenbestandtheile zurückzuführen sein dürfte. Während z. B. der thondefreie Serpentin vom Fichtelgebirge nur langsam löslich ist, erweist sich die gelbgrüne, thonerdehaltige Abänderung von Suarun leicht löslich. Auch die Augite und Hornblenden lassen, je nach der Grösse des Thon- und Eisengehaltes, ein abweichendes Verhalten erkennen.

Besonders hervorgehoben zu werden verdient es, dass bei gleicher qualitativer Zusammensetzung die kieselreicheren Verbindungen durchgehends leichter zersetzbar sind, als die kieselärmeren. Es gilt dieses für die wasserfreien Silikate sowohl, wie für die Zeolithe.

Schlussbemerkung.

Wie sich aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt, können untergeordnete Beimengungen von Kieselsäure mittelst des Phosphorsalzes nicht bestimmt werden, da die Kieselsäure in immerhin beträchtlicher Menge im Phosphorsalzglase löslich ist.

Dagegen werden kieselsaure Verbindungen in vielen Fällen auf die fragliche Art zu erkennen sein: 1. an der charakteristischen, löcherigen Ausnagung der in Splitterform angewandten Probe, und 2. an der verhältnissmässigen Schwerlöslichkeit im Vergleich zu den meisten anderen Verbindungen.

Eine massgebende analytische Bedeutung darf aber diesem Verhalten nicht zugeschrieben werden, da eine Anzahl von Silikaten, selbst in Form gröberer Splitter, sich im Phosphorsalzglase mit überraschender Leichtigkeit auflöst (siehe Zeolithe) und andererseits manche kieselfreie Minerale, wie z. B. Wavellit, Monazit, Apatit, Diaspor, Chrysoberyll, Spinell, Aeschynit, Ytterspath etc., ein den Silikaten ähnliches Verhalten im Phosphorsalzglase zeigen.