

Ueber die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate.

Von R. Gans in Berlin.

(Schluß.)

II. Teil.

a) Die Versuche von G. WIEGNER¹.

Um sich über die Natur der Bindung in einem technisch hergestellten kolloidalen wasserhaltigen Aluminatsilikat — dem Permutit des Handels — Klarheit zu verschaffen, unternahm WIEGNER umfangreiche Versuche.

Das Aluminatsilikat — Permutit — wird hergestellt durch Hydratation von schnell gekühlten, daher glasig erstarrten alkalischen Tonerdesilikatschmelzen. Es besitzt nicht kristalline Struktur, seine Oberflächenentwicklung ist eine sehr starke, und es wird seiner Herstellung nach als ein Hydrogel zu betrachten sein. Seine molekulare Zusammensetzung ist nach der Analyse WIEGNER'S

3,65 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 , 1,05 Mol. Base.

wenn wir die geringe Menge an Calciumcarbonat, die es als Verunreinigung enthält, in Abzug bringen. Wir sehen auch hier das geforderte Verhältnis von Al_2O_3 :Base wie, 1:1 nahezu erfüllt.

Aber dieses technische Produkt enthält nicht nur Aluminatsilikate, sondern noch andere durch HCl zersetzliche Silikate, weil die Materialien, die zur Herstellung der Schmelze dienten, nicht frei von alkalischen Erden sind. Nur bei Verwendung von Alkalien als Basen bei den Schmelzen erhält man ein reines Aluminatsilikat. Die alkalischen Erden lassen zwar auch ein durch HCl zersetzliches Silikat entstehen. Diese Silikate müssen jedoch eine andere Bindung besitzen, weil ihre Basen nicht dem Austausch innerhalb kurzer Zeit unterliegen. Die Anwesenheit dieser Silikate ist somit an diesem Verhalten zu erkennen.

Das WIEGNER zur Verfügung stehende Präparat hatte die chemische Zusammensetzung:

SiO_2	42,66%
CO_2	0,35 „
Al_2O_3	19,95 „
CaO	8,68 „
K_2O	5,47 „
H_2O	22,86 „

In 5 g des Silikates sind somit enthalten (diese Menge benutzte WIEGNER im Durchschnitt zu seinen Versuchen):

¹ G. WIEGNER, Journ. f. Landw. 1912. p. 111—150, 197—222.

in Gramm	in Milli- äquivalenten	Molekularverhältnis nach Abzug der CO ₂ - Äquivalente
SiO ₂ 2,1330	71,11	3,65
Al ₂ O ₃ 0,9975	19,50	1
CaO 0,4340	15,50	1,05
K ₂ O 0,2735	5,82	
CO ₂ 0,0175	0,80	—

Behandelt man nun nach WIEGNER 5 g dieses Silikats mit konzentrierter NH₄Cl-Lösung, so erhält man durch Austausch gegen NH₄ die Gesamtzahl der Milliäquivalente an $\frac{\text{Ca}}{2}$ und K, die im Silikat in Form von Aluminatsilikat gebunden sind, oder, da 1 Milliäquivalent $\frac{\text{Ca}}{2}$ oder K an 1 Milliäquivalent der Atomgruppe von der molekularen Zusammensetzung 3,65 SiO₂ · 1 Al₂O₃ in Aluminatsilikat gebunden ist, zu gleicher Zeit auch die Gesamtzahl der in 5 g Permutit vorhandenen Milliäquivalente Aluminatsilikat.

Die Gesamtzahl der durch 5 g Silikat ausgetauschten Milliäquivalente $\frac{\text{Ca}}{2}$ und K stellte WIEGNER zu 16,788 Milliäquivalenten fest; folglich betrug auch die Anzahl der in 5 g Silikat vorhandenen Milliäquivalente Aluminatsilikat = 16,788.

Die ausgetauschten Milliäquivalente $\frac{\text{Ca}}{2}$ und K, die infolge des äquivalenten Austausches gleich den aufgenommenen Millimol NH₄ sein sollen, zeigen gegen letztere nur eine geringe Differenz.

Rechnerisch nach der Analyse sollten in 5 g Silikat nach Abzug der CO₂-Äquivalente 20,52 Milliäquivalente des Aluminatsilikates vorhanden sein. Der Versuch ergab aber nur 16,788 Milliäquivalente; folglich besteht das Silikat nur zu 81,82% aus Aluminatsilikat, der Rest dürfte den oben beschriebenen, nicht austauschfähigen Tonerdesilikaten angehören.

WIEGNER betrachtet aber den Permutit nicht als chemische Verbindung, sondern als ein mechanisches Gemenge von SiO₂ und Al₂O₃.

Eine Bestätigung dieser Ansicht glaubt er aus den Resultaten der umfangreichen Versuche erhalten zu haben. Er kommt zu dem Schluß, daß bei den Permutiten eine physikalische Adsorption von Ionen vorliege, die aus elektrostatischen Gründen einem äquivalenten Austausch mit neutralen Salzlösungen unterliegen.

WIEGNER führte zahlreiche Versuche aus, bei denen er teils die Menge des verwendeten Kalium-Calcium-Permutits, teils die Konzentrationen der einwirkenden Salzlösungen (NH₄Cl) variieren ließ.

Betreffs der von WIEGNER veröffentlichten Versuchsergebnisse und der von ihm verfochtenen Ansichten muß auf die Originalabhandlung WIEGNER's im Journal für Landwirtschaft und auf die ausführlichen Mitteilungen des Verf.'s im Jahrb. d. Kgl. Geol. Landesanst. verwiesen werden.

Hier sei nur die dem Verf. am wichtigsten erscheinende Beweisführung herausgegriffen.

WIEGNER führt in seiner Abhandlung die von VAN BEMMELEN vertretenen Merkmale der Absorptionsverbindungen an, zu denen er den Permutit zählt:

1. „Die Zusammensetzung variiert mit der Struktur der absorbierenden Substanz und mit allen Modifikationen, welche letztere durch die Art ihrer Bereitung, durch Alter (zeitliche molekulare Umsetzungen), Erhitzung, Einwirkung von anderen Stoffen usw. bleibend erfährt.“

Hierzu ist zu bemerken:

a) daß, wie wir bereits gesehen, die verschiedenste Art der Herstellung der Aluminatsilikate auf das konstante Äquivalentverhältnis von 1 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Base keinen Einfluß hat, auch nicht das Alter, wenn die Aluminatsilikate vor den zerstörenden Agentien der Verwitterung geschützt werden;

b) daß WIEGNER zwar nach längerem Erhitzen der Permutite bei höherer Temperatur ein starkes Zurückgehen des Austausches beobachtete; dasselbe kann jedoch ebensogut durch Veränderung der Oberfläche wie auch durch Zerstörung des Aluminatsilikats im Permutit herbeigeführt sein. Im Aluminatsilikat sind die Tonerde sowohl wie die Kieselsäure als in Verbindung mit Wasser zu denken. Zerstören wir diese Verbindung, indem wir das Wasser durch Erhitzen austreiben, so zerstören wir damit das Aluminatsilikat, und es muß selbstverständlich die Höhe des Austausches einen Rückgang erfahren.

2. „Die Zusammensetzung variiert mit der Temperatur.“

Die von WIEGNER konstatierte Änderung mit der Temperatur ist gering. Ebenfalls nur im geringen Grade von der Temperatur abhängig ist die elektrolytische Dissoziation. Da nun auf Grund neuerer Forschungen der Grad der Dissoziation die Adsorption beeinflusst, so wäre auch für den geringen Einfluß der Temperatur eine Erklärung gefunden.

3. „Die Konzentration der Absorptionsverbindungen variiert mit der Konzentration der umgebenden Dampfphase oder mit der Konzentration der Lösung, im Falle Stoffe aus einer Lösung absorbiert werden, und zwar derart, daß der Absorptionsfaktor K in der Formel

$$\frac{C''}{C'} = F_K \quad (\text{a})$$

(C'' = Konzentration des absorbierenden Körpers an absorbierter Substanz, C' = Konzentration des Gases (Dampfes) oder der Flüssigkeit an gelöster Substanz, F = unbekannte Funktion)

keine Konstante ist, sondern von der Konzentration der Lösung abhängig ist nach einer unbekannten Funktion. C'' nimmt im allgemeinen viel schwächer zu als C' .

C'' ist nach WIEGNER $= \frac{x}{m}$.

x = Anzahl der absorbierten Millimol (im Falle WIEGNER = Millimol. NH_4) und

m = Anzahl der angewandten Gramm Permutit.

C' ist nach WIEGNER = Anzahl der Millimol NH_4 in der Lösung nach der Absorption (= a) dividiert durch die Anzahl der angewandten cm^3 der Lösung (= S),

C' ist also $\frac{a}{S}$.

Die Formel (a) soll die Gleichgewichtslage darstellen. Wenn wir aber für C'' und C' die WIEGNER'schen Werte verwenden, wie er sie in die von ihm benutzte FREUNDLICH'sche Formel

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c \cdot \frac{1}{p} \quad (\text{b})$$

einsetzte, so übergehen wir vollständig die vom Permutit ausgetauschten Basen, welche sich in der Lösung befinden und auf die Gleichgewichtslage einen bestimmenden Einfluß ausüben. Wir geben somit die Gleichgewichtslage rechnerisch nicht genau wieder, die so erhaltenen Werte für K sind folglich falsch.

Wir können wohl WIEGNER's Werte für C'' und C' dann in obige Formel einsetzen, wenn nur Stoffe aus der Lösung physikalisch adsorbiert werden, aber nicht, wenn gleichzeitig dafür andere Stoffe aus dem absorbierenden Körper in die Lösung übergehen.

Durch eine andere Überlegung kommen wir zu demselben Resultat:

Alle absorbierenden Körper, also auch der Permutit (nach den WIEGNER'schen Versuchen) besitzen nach G. C. SCHMIDT's Untersuchungen ein Maximum der Absorption. Dieses Maximum der Absorption, möge sich die letztere auf chemische oder physikalische Kräfte stützen, ist proportional der Anzahl der Gramme. Durch die Angabe der Gramme Silikat im Wert für $C'' = \frac{x}{m}$ geben wir folglich nicht allein die physikalische Konzentration ($\frac{x}{m}$), sondern auch die

„molekulare“ Konzentration wieder, nämlich das Verhältnis von den absorbierten zu den maximal absorbierbaren Millimol NH_4 .

Da die maximale Absorption proportional ist der Anzahl der Gramme des Silikates, so werden wir bei vergleichenden Versuchen mit demselben Permutitmaterial selbst bei wechselnden Mengen Silikat, aber bei konstanten Lösungskonzentrationen von NH_4Cl eine Konstante erhalten, die bei einer Versuchsreihe mit einer maximalen Absorption von n Millimol nur $\frac{1}{n}$ mal größer sein wird, als bei einer Versuchsreihe mit einer maximalen Absorption von 1 Millimol. Unter sich wird aber jede Versuchsreihe konstante Zahlen liefern. Wir haben bezüglich der Konstanz des Absorptionsfaktors somit in dem Ausdrucke $\frac{x}{m}$ neben der physikalischen auch die molekulare Konzentration, selbst wenn wir die Angabe der maximalen Absorption dabei vernachlässigen.

Für C' ist aber nur die physikalische Konzentration angegeben, die molekulare fehlt. Wir müssen aber auch diese zum Ausdruck bringen, weil in eine Gleichung nur gleichsinnige Werte eingesetzt werden dürfen. Wir haben dann statt $\frac{a}{S}$ das Verhältnis der nichtabsorbierten Millimol NH_4 in der Lösung zu der gesamten Anzahl Millimol (g) Salz in der Lösung einzuführen

$$\frac{a}{S} : \frac{g}{S} = \frac{a}{g}.$$

Die Formel für den Absorptionsfaktor bei Austauschprozessen würde somit lauten

$$K_2 = \frac{\frac{x}{m}}{\frac{a}{g}}. \quad (1)$$

Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Berechnung wird durch die Versuche von WIEGNER selbst gegeben:

1. Bei wechselnden Permutitmengen, aber konstanten NH_4Cl -Konzentrationen erhalten wir beim Einsetzen der WIEGNER'schen Werte für C'' und C' in die Formel (a) eine Konstante, weil die gesamte Anzahl der Millimol Salz nach der Absorption die gleiche bleibt und somit bezüglich der Konstanz des Absorptionsfaktors nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die Zahlen für die Konstante sind

$$13,80-14,38-13,64-13,87.$$

2. Bei gleichen Permutitmengen aber und wechselnden NH_4Cl -Konzentrationen erhalten wir jedoch unter Verwendung der WIEGNER'schen Werte für $\frac{C''}{C'}$ keine Konstante, weil die Kon-

zentrationen an Gesamtsalz in der Lösung ständig wechseln, diese veränderten Konzentrationen aber nicht berücksichtigt werden. Die Zahlen für die Konstante sind z. B. 8,23—14,16—21,64—29,45—58,52.

Setzen wir jedoch für C'' und C' die Werte $C'' = \frac{x}{m}$ und $C' = \frac{a}{g}$ ein, so erhalten wir eine Konstante bei allen Versuchen mit Ausnahme der großen Konzentrationen, bei denen die Fehler bei der Bestimmung zu hohe werden, wie auch WIEGNER hervorhebt.

Die Zahlen für die Konstante K_2 sind bei einer Reihe: 2,22—2,32—2,20—2,23, bei einer anderen Reihe: 2,54—2,30—2,16—1,97—2,02, bei einer dritten Reihe: 2,02—1,97—2,16—2,26—2,30—2,54—2,51—2,77—3,03—3,78—3,55.

Bei der dritten Reihe wechselte der Gehalt an NH_4Cl in ca. 100 cm^3 der Lösung von 3,467 bis 540,59 Millimol.

Nach TH. O. G. WOLFF¹ und auch nach J. M. VAN BEMMELEN² sollen jedoch in den Gleichungen nicht die Anfangskonzentrationen, sondern die End- resp. Gleichgewichtskonzentrationen zum Ausdruck kommen.

Der (oben vernachlässigte) Wert für die Anfangskonzentration in 1 g Silikat = n , welcher gleich der maximalen Absorption pro 1 g Silikat ist, und der Wert für die Gesamtkonzentration von Salz in der Lösung nach der Absorption, welche bei diesen Prozessen des äquivalenten Austausches die Größe der Anfangskonzentration der Millimol NH_4 in der Lösung darstellt, müssen somit in die Werte für die Gleichgewichtskonzentrationen umgewandelt werden.

Dann lautet die Formel

$$K_3 = \frac{\frac{x}{m \cdot n - x}}{\frac{a}{g - a}}$$

oder, da in diesem Falle des äquivalenten Austausches $g - a = x$ und folglich $a = g - x$ ist,

$$K_3 = \frac{\frac{x}{m \cdot n - x}}{\frac{g - x}{x}} = \frac{x^2}{(m \cdot n - x)(g - x)} \quad (2)$$

Das ist aber die Konstante des chemischen Massenwirkungsgesetzes (die Gleichgewichtskonstante), welche besagt, daß das Produkt der neugebildeten Verbindungen zu dem der unverändert gebliebenen in einem konstanten Verhältnis steht.

Passen sich die WIEGNER'schen Versuchsergebnisse auch dieser

¹ TH. O. G. WOLFF, Landw. Ztg. f. Nord- u. Mittel-Deutschland von Dr. C. SCHNEITLER. 5. p. 250—258. 1859.

² J. M. VAN BEMMELEN, Die Absorption usw. p. 110, Anmerkung.

Gleichung an, so ist damit bewiesen, daß sich die sog. „Absorptionsverbindungen“ der Permutite (Aluminatsilikate) wie chemische Verbindungen verhalten.

Die Werte für die so erhaltenen Konstanten sind nun in der Tat gut übereinstimmend, beispielsweise sind sie bei einer Versuchsreihe: 0,290—0,393—0,395—0,441, bei einer anderen: 0,458—0,467—0,481—0,457—0,466 und bei einer dritten: 0,525—0,457—0,481—0,451—0,468—0,459—0,443—0,442—0,477¹.

Da die Aluminatsilikate im Permutit sich somit dem chemischen Massenwirkungsgesetze anpassen, so können sie berechtigterweise als chemische Verbindungen angesehen werden.

WIEGNER hat dann auch andere künstliche und natürliche Silikate einer Untersuchung unterworfen, resp. zum Vergleich herangezogen:

1. Von den bei verschiedenen langer Zeit auf über 100—190° C erhitzten Permutiten sind keine vergleichenden Untersuchungen mit Silikaten von gleicher Dauer der Erhitzung von WIEGNER ausgeführt worden.

2. Diese vergleichenden Untersuchungen liegen bei den Silikaten von ARMSBY², die zweimal bei ihrer Herstellung auf 100° erhitzt wurden, vor. Die Werte für K_2 zeigen nur annähernde Konstanz (4,56—1,96—1,36—1,18—1,08—0,99—0,96). Es war das nicht anders zu erwarten, da beim Erhitzen ein Teil des Aluminatsilikats (s. oben) zerstört wird, und nun neben dem auf chemischer Grundlage beruhenden Austauschprozeß seitens des nicht zerstörten Aluminatsilikats auch physikalische Adsorptionen zum Ausdruck kommen, welche durch die stark entwickelte Oberfläche der zerstörten Aluminatsilikatsubstanz bedingt werden.

3. Die Versuche von F. H. CAMPBELL³ wurden mit Silikaten ausgeführt, welche durch Einwirkung von Natriumsilikat auf Aluminiumchlorid (anstatt auf Natriumaluminat) erhalten wurden; aber nur durch Verwendung mit Natriumaluminat wird die Herstellung eines neutralen Aluminatsilikates gewährleistet. Im anderen Falle können saure Silikate entstehen, die neben dem Austauschprozeß auch noch eine Zersetzung des Neutralsalzes hervorrufen. Das scheint auch bei den Silikaten CAMPBELL's der Fall zu sein. Die Werte für K_2 sind: 1,74—2,40—3,13—3,75—4,06—4,33—4,66.

4. Die Versuche früherer Forscher mit Bodenproben sind aus dem Grunde nicht ohne weiteres heranzuziehen, weil bei ihnen

¹ R. GANS, Ausführliche Tabellen siehe demnächst im Jahrb. d. Kgl. Geol. Landesanstalt.

² ARMSBY, Landw. Versuchsst. 21. p. 402. 1878.

³ F. H. CAMPBELL, Landw. Versuchsst. 65. p. 247. 1907.

nicht nur die Aluminatsilikate das Verschwinden der in Form von Neutralsalzen in der Lösung vorhandenen Basen verursachen können, sondern auch andere Verbindungen:

a) Die kaolinischen Silikate, welche physikalische Adsorptionen, wenn auch in geringem Grad, hervorrufen,

b) der Humus, der in der Hauptsache wohl physikalische Adsorptionen auslöst,

c) die Zersetzungsprodukte der Aluminatsilikate, die säureartigen Charakter tragen und deswegen eine Zersetzung des Neutralsalzes unter Aufnahme der Base bewirken.

Es ist zu bedenken, daß diese Verbindungen wohl die Base der Lösung aufnehmen, dafür aber nicht eine andere, ihnen gehörige Base in äquivalenter Menge in Lösung gehen lassen.

Auch der Gehalt an Ammoniak, von welchem keine der verwendeten Bodenproben wohl frei war, wirkt auf den Gleichgewichtszustand des Austauschprozesses ein; er ist aber niemals berücksichtigt worden.

Alle diese Umstände lassen eine Konstante bei der Formel (1) nicht in der Form hervorgehen, wie sie bei reineren Aluminatsilikaten eintritt; sie bewirken bei den verschiedenen Konzentrationen der Lösungen verschieden starke Abweichungen, am stärksten bei den geringen Konzentrationen.

Die Versuche mit Gartenerde von W. HENNEBERG¹ und F. STOHMANN, welche nach WIEGNER außerdem unter verhältnismäßig großen Versuchsfehlern leiden, wurden wegen des Humusgehaltes nicht berücksichtigt; ebenso die Versuche von BRUSTLEIN², weil sie nicht mit neutralen Salzlösungen, sondern mit Ammoniumhydrat ausgeführt wurden, die Alkalihydrate aber von Humus und kaolinischen Silikaten stark physikalisch adsorbiert werden.

Die ausführlichen Versuche von H. P. ARMSBY³ mit Nilabsatz und einem Lehm aus der Umgebung von Leipzig ergaben, auf die Konstante K_2 berechnet, eine verhältnismäßig gute Konstanz; hier scheinen also die oben besprochenen Störungen durch Humus, kaolinische Silikate usw. nur in geringem Grade vorhanden zu sein.

$$\text{Die Werte für } K_2 = \frac{\frac{x}{m}}{\frac{a}{g}} \text{ sind:}$$

¹ W. HENNEBERG, Journ. f. Landw. 3. p. 34. 1859.

² BRUSTLEIN, Ann. de Chim. et de Phys. 56. p. 157—190, zitiert nach E. HEIDEN, Lehrb. d. Düngerlehre. 1879. p. 295.

³ H. P. ARMSBY, Landw. Versuchsst. 21. p. 397. 1878.

	An- gewandte Menge Erde g	Werte für K ₂			
		bei einfacher Konzentration der NH ₄ Cl- Lösung (1 cm ³ enthält 1 cm ³ N)	bei	bei	bei
			doppelter	dreifacher	vierfacher
		Konzentration			
Bei Nilabsatz	50	3,63	4,65	4,80	4,87
	25	3,68	4,86	4,61	4,81
	12,5	3,56	5,51	4,60	5,00
	6,25	3,55	6,26	5,70	5,74
Bei Lehmboden von Leipzig	50	1,56	1,96	fehlt	2,21
	25	1,54	1,86	"	2,53
	12,5	1,53	1,79	"	3,17
	6,25	1,73	2,16	"	4,23

Die Werte für K₂ wurden gewonnen unter der Annahme des äquivalenten Austausches¹, der jedoch aus oben erklärten Ursachen nicht in reiner Form vorhanden ist, indem die Werte für die von den Silikaten eingetauschten Basen gleich den Werten für die ausgetauschten Basen gesetzt wurde. Da jedoch diese Werte in Wirklichkeit nicht vollkommen gleich sind, so konnte auch die Konstanz nicht eine vollständige sein.

Immerhin sind die Werte von K₂ für diese Böden nur in sehr geringem Grade von denen für die künstlichen Aluminatsilikate (nach R. GANS) verschieden, so daß der Schluß auch hier berechtigt ist, daß die zeolithischen Silikate des Bodens aus Aluminatsilikaten bestehen.

Die Anpassungsfähigkeit auf die Gleichgewichtskonstante K₃ (vergl. p. 733) konnte nicht geprüft werden, da weder die maximale Absorption, noch die Anzahl der Milliäquivalente Aluminatsilikat von den Forschern festgestellt war.

Wenn wir bei der Gleichung

$$F_K = \frac{C''}{C'} = \frac{x}{a} \frac{m}{S}$$

infolge der Berücksichtigung der molekularen Konzentration bei C' die Erweiterung durch Einfügen der gesamten in der Flüssigkeit vorhandenen Millimol Salz $\frac{g}{S}$ vornehmen, so fällt S aus der

¹ Siehe R. GANS, Jahrb. d. Kgl. Geol. Landesanst. 1905. 26. p. 191. GANS konnte dort allerdings nachweisen, daß bei den untersuchten Bodenproben (2 Schlickten) der Austausch in äquivalentem Verhältnis stattfand.

Gleichung durch Division aus. Das heißt: es kommt bei den Austauschvorgängen auf die Menge des Salzes, nicht aber auf die zur Lösung verwendete Flüssigkeitsmenge an. Es muß also die gleiche Höhe des Austausches erzielt werden, gleichgültig, ob dieselbe Menge Salz z. B. in 50 cm^3 oder in 200 cm^3 Wasser gelöst ist¹.

Ein Versuch nach dieser Richtung ergab die Bestätigung dieser Ansicht. 5 g Permutit absorbierte aus einer Lösung von $0,25\text{ g NH}_4\text{Cl}$ in 50 cm^3 Wasser dieselbe Menge Stickstoff ($0,0561\text{ g}$) wie aus einer Lösung aus $0,25\text{ g NH}_4\text{Cl}$ in 200 cm^3 ($0,0558\text{ g}$).

Es wurden bei Ausführung der Bestimmung des Stickstoffs die 50 cm^3 resp. 200 cm^3 vom Silikat abfiltriert und nicht etwa die 50 cm^3 vor der Filtration auf 200 cm^3 verdünnt, weil durch die Verdünnung in Gegenwart des Silikates eine Änderung des Gleichgewichts noch möglich gewesen wäre, falls der Austausch nicht auf chemischer, sondern auf physikalischer Grundlage beruht. Das Resultat dieses Versuches weist ebenfalls auf die chemische Natur des Austauschprozesses hin, denn bei einer physikalischen Adsorption mußte die verschiedene Konzentration der gleichen Menge Neutralsalz durch eine verschiedene Adsorption zum Ausdruck kommen. Das ist aber nicht der Fall.

Die verschiedene Abgabe des NH_4 - und Ca-Permutits an NH_4OH und Ca(OH)_2 hat scheinbar WIEGNER veranlaßt, eine verschiedene Löslichkeit der Permutitsalze anzunehmen; bei einer verschiedenen Löslichkeit der Permutitsalze würde man kaum feststellen können, daß der Austausch in äquivalenten Verhältnissen vor sich geht. Dieser Nachweis gelang aber WIEGNER innerhalb geringer Grenzen.

Die Abgabe von verschiedenen Mengen NH_4OH und Ca(OH)_2 ist vielmehr auf die verschiedene Dissoziation dieser Salze zurückzuführen, welche aber bei Gegenwart von Neutralsalzen, also auch bei den vorliegenden Versuchen, fast vollständig verschwindet. Die Löslichkeit aller neutralen Permutitsalze ist gering.

WIEGNER hat bei allen vorher besprochenen Versuchen die Anpassungsfähigkeit auf die FREUNDLICH'sche Formel (b) studiert. Er sagt dann wörtlich²: „Ferner gilt der Wert von β nur für ein einziges Kation, das verdrängend wirkt. Die Adsorption aus Gemischen von Kationen muß besonders studiert werden.“

Nun wirken aber in der Gleichgewichtslage, die allein bestimmend für die Werte β ist, nicht ein Kation, sondern mehrere Kationen, nämlich nicht nur das anfänglich in Lösung befindliche

¹ Anm.: Wenn jedoch die Absorption auch von dem Dissoziationsgrade des gelösten Salzes beinflusst wird, so erscheint es fraglich, ob sich die gleiche Höhe der Absorption bei derselben Salzmenge auf alle Konzentrationen erstreckt.

² G. WIEGNER, Journ. f. Landw. 60. Heft III. p. 216.

Kation NH_4 , sondern auch die aus dem Silikat ausgetretenen Kationen Ca und K, auf die Kationen des Silikates ein. Es ist da ein Widerspruch in WIEGNER'S Ansichten zu konstatieren!

Bei dieser Prüfung fand nun WIEGNER, daß sich die Resultate der Absorptionen des Permutits, der anderen künstlichen Silikate und der Bodenproben der FREUNDLICH'schen Gleichung anpaßten, und er schließt aus diesem Verhalten, daß eine physikalische Adsorption von Ionen durch die Gele der künstlichen und natürlichen Silikate vorliegen, die sich aus elektrostatischen Gründen in äquivalenten Verhältnissen austauschten.

Die FREUNDLICH'sche Gleichung ist aber von G. C. SCHMIDT¹, bei rein physikalischen Adsorptionsprozessen nicht als zuverlässig erkannt worden. Sie ist, wie HISSINK² hervorhebt, eine schmiegsame Interpolationsformel, die sich den beobachteten Resultaten über gewisse, allerdings verhältnismäßig große Intervalle anpaßt. Sv. ARRHENIUS³ macht mit Recht darauf aufmerksam, daß die Ergebnisse der Arbeiten von G. C. SCHMIDT, nach welcher die von der Kohle adsorbierte Menge Essigsäure nur bis zu einem gewissen Maximum zunimmt, möge die Konzentration der umgebenden Essigsäure noch so hoch gesteigert werden, im lebhaftesten Widerspruch mit der FREUNDLICH'schen Gleichung stehen; letztere besagt, daß die adsorbierte Menge keine bestimmte, nicht überschreitbare Grenze haben sollte.

Die von WIEGNER angenommene physikalische Adsorption von Ionen seitens des Permutits erfolgt aber in solcher Höhe, daß bei der Herstellung des Permutits ganzzahlige Äquivalentverhältnisse (1 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Base) entstehen. Eine derartige in Äquivalentverhältnissen auftretende Adsorption kann nur als eine chemische Bindung aufgefaßt werden, um so mehr, als sich die Permutite auch in ihrem sonstigen Verhalten dem der chemischen Verbindungen anschließen.

Die HISSINK'schen Versuche.

In letzter Zeit hat sich HISSINK mit dem Verhalten des NH_4 -Permutits z. B. in dem System NH_4 -Permutit—Wasser beschäftigt, indem er verschiedene Mengen des Permutits (5—2—1—0,4—0,2—0,1 g) mit 2 Litern destillierten Wassers schüttelte und das vom NH_4 -Permutit an das Wasser abgegebene Ammoniumhydrat bestimmte. Er fand ebenfalls seine Resultate in Übereinstimmung mit der FREUNDLICH'schen Gleichung, also mit den bei Absorptionsreaktionen gefundenen Werten. Trotzdem schließt er

¹ G. C. SCHMIDT, Zeitschr. f. phys. Chem. 74. p. 716. 1910.

² D. J. HISSINK, Landw. Versuchsst. 1913 81. p. 377—432.

³ Sv. ARRHENIUS, Hauptgesetz der Adsorptionserscheinungen. Meddel. från Vet.-Akads. Nobelinstitut. 2. Nr. 6.

aus unten hervorgehobenen Gründen, daß beim Permutit keine reine Oberflächenverdichtung wie bei einer Adsorptionsverbindung vorliegt, sondern „wenigstens hauptsächlich eine feste Lösung, wobei die gelöste Substanz (NH_3) auch zum Teil chemisch im Permutit gebunden sein kann. Das Zutreffen der FREUNDLICH'schen Gleichung

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

ist also kein Kriterium einer reinen Oberflächenverdichtung (Adsorption).“

Betrachten wir den NH_4 -Permutit als chemische Verbindung, so wird er bei Berührung mit destilliertem Wasser der Dissoziation unterliegen. In der Tat hat der von HISSINK hergestellte NH_4 -Permutit schon bei dem Auswaschen mit Wasser einen Teil seines Ammoniumhydrats verloren.

Die Analyse HISSINK's lautet:

	Berechnet auf Milli- äqui- valente ¹	Molekulare Zusammensetzung nach Abzug der nicht ausgetauschten und daher nicht dem Aluminatsilikat angehörigen Ca O-Äquivalente
$\text{Si O}_2 = 45,60\%$	760,0	3,290
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 23,56\%$	231,0	1
$\text{NH}_3 = 6,21\%$	182,5	0,836
Wasser = 24,03 „	—	—
Ca O = 0,70 „	12,5	—

Der Permutit hat also durch Dissoziation schon 0,164 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ verloren.

Es entfallen in 100 g Permutit somit 182,5 Milliäquiv. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ auf 218,5 Milliäquiv. der Atomgruppe (3,29 Si O_2 , 1 Al_2O_3).

HISSINK glaubt nun, deswegen beim Permutit nicht allgemein eine chemische Verbindung (und auch Absorptionsverbindung) annehmen zu können, weil ein durch CO_2 vom NH_3 fast befreiter Permutit selbst nach 5-wöchentlicher Berührung mit wässrigem Ammoniumhydrat den ursprünglichen NH_4 -Permutit nicht vollständig zurückbildet. Dieses Verhalten ist aber leicht erklärlich:

1. weil bei der Einwirkung der CO_2 außer dem Ammoniumhydrat auch ein Teil der Si O_2 und Al_2O_3 aus dem Permutit herausgelöst wird, wie HISSINK selbst anführt. Diese herausgelösten Teile sind doch aber zur Rückbildung des NH_4 -Permutits ebenso notwendig wie das Ammoniumhydrat, und ohne sie kann die vollständige Rückbildung nicht stattfinden,

2. weil bei der Zersetzung durch CO_2 auch die Bindung zwischen Si O_2 und Al_2O_3 teilweise gesprengt sein kann. Die

¹ Der einfacheren Schreibweise wegen in Wirklichkeit als Doppelmilliäquivalente berechnet.

Rückbildung dieser Bindung kann aber nur, wie wir anfangs gesehen haben, durch die Überführung der Tonerde in Aluminatform vor sich gehen. Ammoniumhydrat vermag aber die Tonerde nicht in Aluminatform überzuführen, dazu sind nur die fixen Alkalihydrate resp. unter gewissen Bedingungen z. B. bei Gegenwart von Alkalihydraten und von geringen Mengen von Erdalkalihydraten auch die Erdalkalihydrate befähigt.

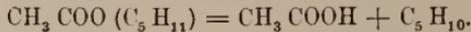
Der obige, durch Dissoziation schon etwas zersetzte NH_4 -Permutit wird nun bei der Berührung mit Wasser einer weiteren Dissoziation unterliegen.

Diese von D. J. HISSINK untersuchten Dissoziationen können wir nach dem Beispiel von W. NERNST¹ und HOHMANN auf die Anpassungsfähigkeit an die durch das Gesetz der Massenwirkung bedingten Gleichung

$$\frac{(a-x)(1-x)}{x \cdot v} = K$$

prüfen.

NERNST hat die Gleichung auf die Dissoziation tertiärer Alkohole angewandt, die D. KONOWALOW² studierte:



In der Gleichung bedeutet:	oder in unserem Falle:
x = den gebildeten Ester,	= die gebildeten Milliäquiv. NH_4 -Permutit
l = Mol. Essigsäure	= Milliäquiv. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$
a = Mol. Amylen	= Milliäquiv. $(3,29 \text{ Si O}_2, 1 \text{ Al}_2\text{O}_3)$.

v = das Volumen des Reaktionsgemisches

K = den Gleichgewichtskoeffizienten.

Wenn wir nun die von HISSINK bei den verschiedensten Konzentrationen gefundenen Werte in die Dissoziationsgleichung einsetzen, so erhalten wir eine gute Konstanz:

0,00005739 – 0,00006512 – 0,00007394 – 0,00007626 – 0,00007052 – 0,00006947.

Mithin schließt sich auch das Verhalten des Aluminatsilikates im System Ammoniumpermutit—Wasser dem Verhalten chemischer Verbindungen an.

Schlusfolgerungen.

1. Die aus alkalischen Lösungen resp. durch Hydratation alkalischer Schmelzen hergestellten kolloidalen wasserhaltigen Aluminatsilikate, ebenso wie die zeolithischen Silikate des Bodens, welche wohl durch Dissoziation mit Wasser oder bei der Berüh-

¹ W. NERNST, Theoret. Chemie, 1913, p. 491—492.

² D. KONOWALOW, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 63. 1887. 2. p. 6. 380. 1888.

rung mit Säuren (selbst Kohlensäure) der Zersetzung anheimfallen, sind als chemische Verbindungen zu betrachten,

a) weil sie, selbst nach den verschiedensten Methoden hergestellt, die gleichen konstanten Äquivalentverhältnisse führen,

b) weil sie sich (nach den Versuchsergebnissen von D. J. HISSINK und G. WIEGNER) bei der Dissoziation mit Wasser und bei dem Austausch gegen neutrale Salzlösungen wie chemische Verbindungen verhalten.

2. Das gleiche Verhalten spricht dafür, daß die zeolithischen Silikate des Bodens ebenfalls im allgemeinen aus Aluminatsilikaten bestehen, welche bei einem in guter Kultur befindlichen, sachgemäß gedüngten Ackerboden nur im geringen Grade in mechanische Gemenge der Gele von SiO_2 und Al_2O_3 zerfallen sein können.

3. Die von HISSINK resp. von WIEGNER festgestellte Anpassung ihrer Versuchsergebnisse an die FREUNDLICH'sche Gleichung besagt durchaus nicht, daß die kolloidalen Aluminatsilikate Absorptionsverbindungen sind, weil nach G. C. SCHMIDT diese Gleichung sich nicht immer mit den Versuchsergebnissen im Einklang befindet, weil nach Sv. ARRHENIUS sich die Fassung der Gleichung im schärfsten Widerspruch mit dem von SCHMIDT festgestellten Absorptionsmaximum befindet und weil bei den vorliegenden Austauschprozessen WIEGNER's die für die Gleichgewichtskonzentrationen der Lösung eingesetzten Werte nicht Rücksicht auf die außer der nichtabsorbierten Substanz noch in Lösung befindlichen ausgetauschten Stoffe des Silikates nehmen, wie es die genaue rechnerische Wiedergabe der Gleichgewichtslage erfordert.

4. Berücksichtigt man aber diese ausgetauschten Stoffe auch bei der Formel

$$F_K = \frac{C''}{C'} = \frac{\frac{x}{m}}{\frac{a}{g}},$$

welche Formel nur bei Absorptionsverbindungen keine Konstante liefert, so erhält man eine Konstante; ebenfalls ein Beweis dafür, daß keine Absorptionsverbindung in den künstlichen Aluminatsilikaten und den natürlichen zeolithischen Silikaten des Bodens vorliegen und daß bei ihnen die Absorption (Austausch) nicht auf physikalischer Oberflächenverdichtung beruht.

Berlin, Juli 1913. Laboratorium für Bodenkunde an der Kgl. Geol. Landesanstalt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [1913](#)

Autor(en)/Author(s): Gans R.

Artikel/Article: [Ueber die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate. \(Schluß.\) 728-741](#)