

Über die chemische oder physikalische Natur der kolloiden wasserhaltigen Tonerdesilikate.

Erwiderung an Herrn R. GANS.

Von **Georg Wiegner** in Zürich.

Herr R. GANS hat in diesem Centralbl. 1913, No. 22—23, p. 699 ff. unter dem Titel „Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate“ eine Arbeit veröffentlicht, deren 2. Teil (von p. 728 an) im wesentlichen eine Kritik meiner Deutung der Versuchsergebnisse, wie ich sie im Journal für Landwirtschaft gab¹, enthält. Es handelte sich bei meinen Untersuchungen um das Studium des Austauschvermögens der Permutite, die ich mit VAN BEMMELEN, STREMMER, BLANCK u. a. als gemengte Gele aus Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure auffaßte, wobei ich darauf hinwies, daß die Umsetzung alle Eigentümlichkeiten einer sogenannten Absorptionsreaktion, und daß die Ackererde quantitativ dieselben Gleichgewichtsverhältnisse zeigt. GANS bemüht sich in seiner neuen Arbeit darzustellen, daß sich die Permutite bei der Dissoziation mit Wasser und beim Austausch gegen neutrale Salzlösungen wie chemische Verbindungen verhalten. Der Weg, auf dem er zu diesem Resultat kommt, zeigt, daß die Gesetze der chemischen Gleichgewichtslehre nicht richtig angewendet wurden. Im folgenden soll die Unzulänglichkeit einer solchen Betrachtungsweise gezeigt werden.

Das Wesentliche des 2. Teils der GANS'schen Arbeit liegt darin, daß der Verf. beweisen will, daß die Absorption bei Austauschprozessen dieselbe Formulierung ergibt, wie die mathematische Fassung als Gleichgewicht einer chemischen Reaktion (p. 732—733).

Allerdings muß dabei die sogenannte FREUNDLICH'sche Formel² für die Formulierung der Reaktion als Absorptionsreaktion

$$\frac{x}{m} = k c^{\frac{1}{p}}$$

($\frac{x}{m}$ durch 1 Gramm Bodenkörper absorbierte Menge, c Konzentration des gelösten Stoffes nach der Absorption, k und $\frac{1}{p}$ Konstanten.)

verworfen werden, damit die Übereinstimmung zwischen Absorption bei Austausch und chemischer Reaktion scheinbar hergestellt wird. Die Ablehnung der FREUNDLICH'schen Formel geschieht mit der Begründung,

¹ G. WIEGNER, Über den Basenaustausch der Ackererde. Journal f. Landwirtschaft. 60. p. 111—150 u. 197—222, 1912.

² Die Formel wurde von OSTWALD und VAN BEMMELEN zuerst angewendet, von FREUNDLICH in größerem Umfange gebraucht.

1. daß die Absorption nach den Untersuchungen von C. G. SCHMIDT ein Maximum besitzt, was in FREUNDLICH'S Formel mathematisch nicht zum Ausdruck kommt;

2. daß die Absorption auch nach den Überlegungen und Ableitungen von Sv. ARRHENIUS ein Maximum besitzen muß;

3. daß bei Anwendung der FREUNDLICH'Schen Formel die Rückwirkung der ausgetauschten Kationen auf das Gleichgewicht vernachlässigt werde.

Was Punkt 1 und 2 anbetrifft, so steht nach meinen Untersuchungen absolut nichts im Wege, die Reaktion als Oberflächenreaktion nach den Formeln von C. G. SCHMIDT und Sv. ARRHENIUS zu formulieren. Ich habe auf p. 147 und 148 meiner Abhandlung gezeigt, daß die Formel von SCHMIDT, auf p. 149, daß auch die einkonstantige Formel von SVANTE ARRHENIUS in unserm Falle sehr gut erfüllt ist. Es ist also für die quantitative Wiedergabe der Versuchsergebnisse gleichgültig, welche Formel man verwenden will, die rein empirische Formel von FREUNDLICH, die den Vorteil großer Handlichkeit hat, oder die auf Grund von theoretischen Erwägungen (und zwar auf Grund der Anschauung, daß es sich um eine Oberflächenreaktion handelt) abgeleiteten Formeln von SCHMIDT und ARRHENIUS. Alle 3 Formeln für sogenannte Oberflächenreaktion schließen sich den Beobachtungen an Permutiten sehr gut an. GANS verwirft endlich drittens die FREUNDLICH'Sche Formel aus dem Grunde, weil dabei die Rückwirkung der ausgetauschten Kationen auf das Gleichgewicht vernachlässigt werde. Es ist vollkommen richtig, daß eine absolut strenge Wiedergabe des Gleichgewichts die Berücksichtigung der Rückwirkung der ausgetauschten Kationen verlangt. Ich habe deshalb als Ziel der weiteren Forschung auf diesem Gebiet hingestellt (s. p. 221 Über den Basenaustausch etc.), daß eine Untersuchung der Absorption aus Salzgemischen notwendig sei. Allerdings ist, worauf ich in meiner Arbeit hinwies, bereits von MASIUS¹ gezeigt worden (p. 10 seiner Arbeit), „daß die Adsorption eines Gemisches zweier Stoffe der eines einzigen so weitgehend analog ist, daß sie sich (wenigstens einigermaßen) nach derselben Formel berechnen läßt. Für die Adsorption jedes Stoffes im Gemisch und anscheinend auch für die Summe gelten analoge quantitative Regelmäßigkeiten wie bei reinen Stoffen, nur wird die Adsorption eines Stoffes durch die Gegenwart eines andern adsorbierbaren Stoffes erniedrigt.“ In der Formel $\frac{x}{m} = k c \frac{1}{p}$ ist die Größe der Konstanten k und $\frac{1}{p}$ abhängig von der Rückwirkung der ausgetauschten Stoffe; die Änderung der Konstanten mit der Konzentration ist bei den Ver-

¹ MASIUS, Über die Adsorption in Gemischen. Inaug.-Dissert. Leipzig 1908.

hältnissen, wie sie bei den von mir studierten Austauschreaktionen vorliegen, nachweislich gering. Aus meinen experimentellen Untersuchungen geht hervor, daß für den Konzentrationsbereich:

Gleichgewichtskonzentration von NH_4Cl in Millimol:

$$c = 0,0088 \text{ bis } 0,2250 \text{ beträgt: } k = 3,429 \frac{1}{p} = 0,398$$

$$c = 0,0088 \text{ bis } 4,6943 \quad \text{„} \quad : k = 2,823 \frac{1}{p} = 0,336.$$

Es hat sich also gezeigt, daß sich in dem weiten Konzentrationsbereich von 0,0088 bis 4,6943 Millimol die adsorbierte Menge auszeichnet nach der Formel $\frac{x}{m} = 2,823 c^{0.336}$ berechnen läßt, daß also die Rückwirkung der ausgetauschten Kationen in vorliegendem Falle durch die geeignete Wahl der Größen von k und $\frac{1}{p}$ hinlänglich genau ausgedrückt werden kann. Es ist einleuchtend, daß der Einfluß der ausgetauschten Kationen mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration immer geringer werden muß, da prozentisch der ausgetauschte Stoff gegenüber dem verdrängenden Stoff mehr und mehr zurücktritt. Sowohl die Notwendigkeit der Untersuchung der Absorption von Permutiten aus Salzgemischen bei weiterem Studium der Erscheinung, als auch die Berechtigung der Annahme der Gültigkeit einer Adsorptionsisotherme mit geeigneten Konstanten bei der Absorption aus Gemischen nach den Untersuchungen von MASIUS (s. p. 205 meiner Arbeit) wurden von mir bereits hervorgehoben. Es erscheint mir unberechtigt, daraus einen Widerspruch in meinen Ansichten konstruieren zu wollen. Daß jedes Kation eine spezifische Adsorbierbarkeit besitzt, wurde betont, daß die Rückwirkung der ausgetauschten Kationen für das untersuchte Gebiet die Gültigkeit einer geeigneten Adsorptionsisotherme nicht beeinflußt, im weitem Umfange experimentell bewiesen.

Betrachten wir jetzt, was GANS an Stelle des Vorhandenen gesetzt hat. Er gebraucht weder die Formel von FREUNDLICH noch die Formel von ARRHENIUS und SCHMIDT, die er zuerst zur vermeintlichen Entkräftung der FREUNDLICH'schen Formel verwendet hat, sondern er nimmt eine neue Formel an, bei der die Rückwirkung der ausgetauschten Kationen berücksichtigt sein soll. Eine exakte Ableitung wird dieser Formel nicht gegeben. Eine solche Ableitung fehlt allerdings auch der sogenannten FREUNDLICH'schen Formel; aber während diese durch vielfältige Erfahrung gestützt ist, widerspricht die neue Formel von GANS den Erfahrungen, die man bei Absorptionsreaktionen, auch bei den Reaktionen mit Austausch, gemacht hat. Die GANS'sche Formel hat folgende Gestalt:

$$K_2 = \frac{\frac{x}{m}}{\frac{a}{g}}$$

dabei bedeutet $\frac{x}{m}$ die durch 1 g Permutit absorbierte Kationenmenge (in Millimol), a die Anzahl Millimol des gleichen Kations nach der Absorption im Gleichgewicht ohne Rücksicht auf deren Konzentration, g die gesamte Anzahl Millimol Kationen im Gleichgewicht, ebenfalls ohne Konzentrationsberücksichtigung.

Das Hervorstechende an der GANS'schen Formulierung ist die Forderung, daß die absorbierte Menge lediglich von der absoluten Menge der Stoffe im Gleichgewicht, nicht von deren aktiver Menge, nämlich der Verdünnung, abhängen soll. Nun ist es von allen Forschern, die bisher auf dem Gebiete der Absorption gearbeitet haben, vor allem hervorgehoben worden, daß die Konzentration der Stoffe im Gleichgewicht, d. h. die Menge pro Volumeneinheit, für die Lage des Gleichgewichtszustandes maßgebend ist. Aus allen Untersuchungen von VAN BEMMELEN geht unzweideutig hervor, daß das Absorptionsgleichgewicht abhängig ist von der Endkonzentration. Für die Ackererde ist diese Tatsache lange bekannt. Wäre die Formel von GANS in Übereinstimmung mit der Erfahrung, so müßte es gleichgültig sein, ob man eine bestimmte Menge Ackererde mit einer größeren oder kleineren Lösungsmenge schüttelt, wenn nur der Gesamtgehalt an Salz in der Lösung der gleiche wäre. Schon 1866 schreibt HEIDEN¹, daß die Menge der von einer Erde absorbierten Basis 1. von der Konzentration der Lösung, 2. von der Menge derselben abhängt. Diese Tatsache ist nachdem viele Male bestätigt worden. Es handelt sich bei diesen Reaktionen genau wie bei den GANS'schen um Reaktion mit Austausch. GANS zieht selber (p. 737 seiner Abhandlung) aus seiner Formel folgende, der Erfahrung widersprechende Konsequenz mit den Worten: „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 ccm oder in 200 ccm Wasser gelöst ist.“ Allerdings macht er folgende einschränkende Fußnote: „Wenn jedoch die Absorption auch von dem Dissoziationsgrade der gelösten Salze beeinflußt wird, so erscheint es fraglich, ob sich die gleiche Höhe der Absorption bei derselben Salzmenge auf alle Konzentrationen erstreckt.“ GANS hat ferner die Konsequenz seiner Formel experimentell geprüft und berichtet über folgenden Versuch:

¹ HEIDEN, Lehrbuch der Düngerlehre 1866. p. 249.

266 G. Wiegner. Ueber die chemische oder physikalische Natur

5 g Permutit absorbierten aus einer Lösung von 0,25 g (NH_4) Cl in 50 ccm Wasser dieselbe Menge Stickstoff (0,0561 g) wie aus einer Lösung aus 0,25 g NH_4 Cl in 200 ccm Wasser (0,0558 g).

Die Eigenart dieses Versuchsergebnisses, das den bisherigen Erfahrungen widerspricht, veranlaßte mich, das Experiment nachzuprüfen. Um dem Einwand zu begegnen, daß bei anderer Konzentration als der von GANS verwandten, die in der GANS'schen Fußnote angedeuteten Dissoziationsänderungen in Frage kommen könnten, verwandte ich dieselben Konzentrationen wie GANS. Mein Versuchsergebnis fiel anders aus¹:

Es wurden 5 g Ca-K-Permutit geschüttelt:

I. mit 49,165 g Lösung mit 0,2498 g NH_4 Cl = 0,0654 g N

II. mit 200,112 g „ „ 0,2498 g NH_4 Cl = 0,0654 g N.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden analysiert von Lösung:

I. 30,624 g Lösung. Sie enthielten 0,01274 g N

II. 180,973 g „ „ „ 0,02514 g N.

Es waren also nach Einstellung des Gleichgewichtes enthalten in

I. 49,165 g Lösung: 0,02045 g N

II. 200,112 g „ : 0,02780 g N.

Wir erhalten also das Resultat:

0,2498 g NH_4 Cl geschüttelt

I.	II.
mit 5 g Permutit in 49,165 g Lösung:	mit 5 g Permutit in 200,112 g Lösung:
Vor dem Schütteln: 0,0654 g N	0,0654 g N
Nach dem Schütteln: 0,0205 g N	0,0278 g N
Absorbiert: 0,0449 g N	0,0376 g N.

Die Filtration geschah durch trockenes Filter unter Verwerfung der ersten Anteile des Filtrates.

¹ Eine Wiederholung des Versuches unter gleichen Bedingungen durch Herrn K. FRICKE ergab: 5 g Permutit geschüttelt:

I. mit 50,060 g Lösung mit 0,25 g NH_4 Cl = 0,0655 g N

II. mit 199,554 g „ „ 0,25 g NH_4 Cl = 0,0655 g N.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden analysiert von Lösung:

I. 40,349 g Lösung. Sie enthielten 0,0165 g N

II. 186,866 g „ „ „ 0,0265 g N.

Es waren also nach Einstellung des Gleichgewichtes enthalten in:

I. 50,060 g Lösung: 0,0205 g N

II. 199,554 g „ : 0,0283 g N.

Mithin: Absorbiert aus 50,060 g Lösung: 0,0450 g N

„ „ 199,554 g „ : 0,0372 g N.

Ich erhielt also als Resultat, daß die Konzentration im Gleichgewicht, d. h. die Menge pro cem Lösung (im obigen wurden g Lösung angegeben, das spez. Gewicht kann bei den vorliegenden Versuchen vernachlässigt werden) einen sehr merkbaren Einfluß auf die Einstellung des Gleichgewichtes hat, was ja bei allen Reaktionen auch bisher beobachtet wurde. Worauf die Differenz der Versuchsergebnisse zurückzuführen ist, läßt sich schwer sagen. GANS bemerkt zu seinem Versuche, daß bei Ausführung der Bestimmung des Stickstoffes die 50 cem resp. 200 cem vom Silikat abfiltriert und nicht etwa die 50 cem vor der Filtration auf 200 cem verdünnt wurden, weil durch die Verdünnung in Gegenwart des Silikates eine Änderung des Gleichgewichtes noch möglich gewesen wäre, falls der Austausch nicht auf chemischer, sondern auf physikalischer Grundlage beruht. Diese Vorsicht ist selbstverständlich. Vielleicht hat aber GANS nach dem Abtropfen die Permutite, um sie von den letzten Spuren anhaftender Lösung zu befreien, mit Wasser ausgewaschen, in der Annahme, daß dadurch das Gleichgewicht nicht mehr gestört werde; wenigstens ist er früher bei seinen Versuchen mit Melasse¹, die allerdings zu anderem Zwecke angestellt wurden, so verfahren. Das wäre hier unzulässig und würde das Gleichgewicht sofort beim Auswaschen verschieben. Aus dem Versuchsprotokoll von GANS ist Genaueres über seine Arbeitsweise nicht zu ersehen. Es sei festgestellt, daß der zur Stütze der neuen Formel von ihm angestellte Versuch nicht mit meinen und den sonstigen bisher bekannten experimentellen Erfahrungen übereinstimmt. Wertvoll könnte nun das Zugeständnis von GANS (p. 737) sein, daß bei einer physikalischen Adsorption die verschiedene Konzentration der gleichen Menge Neutralsalz durch eine verschiedene Adsorption zum Ausdruck kommen müßte, wie wir es im Gegensatz zum Versuchsergebnis von GANS fanden. Doch so einfach, wie GANS hier ausspricht, ist exakt zwischen physikalischer und chemischer Reaktion der Unterschied nicht festzustellen.

GANS rechnet nun nach seiner Formel $\frac{x}{m} = K \cdot \frac{a}{g}$ aus meinen Untersuchungen Konstanten heraus. Auf diese Konstanten ist aus folgendem Grunde wenig Wert zu legen: Zufällig habe ich aus rein praktischen Gründen bei meinen Versuchen Lösungsmengen von ca. 100 cem verwendet, die Lösungsmenge war bei den einzelnen Versuchen die gleiche, so daß zufälligerweise der Einfluß auf die Verdünnung herausfiel.

GANS sucht nun die Übereinstimmung zwischen seiner neuen Absorptionsformel für Austauschreaktionen und der Formel für das chemische Gleichgewicht herzustellen. Zunächst ist aber die soeben von ihm abgeleitete Formel, deren Richtigkeit er bewiesen

¹ Jahrb. d. K. preuß. geol. Landesanst. 1906. 27. p. 82.

zu haben glaubt, noch nicht geeignet. Sie wird von neuem willkürlich abgeändert. Mit der Begründung, daß nach TH. O. G. WOLFF und wohl vor allem auch nach J. M. VAN BEMMELEN in den Gleichungen nicht die Anfangskonzentrationen, sondern die End- resp. Gleichgewichtskonzentrationen zum Ausdruck kommen müssen, wird die Gleichung verändert. Die Forderung, daß die Konzentrationen im Gleichgewicht ihren Ausdruck finden müssen, widerspricht, wie wir gesehen haben, der ersten GANS'schen Formel, in der bloß die Absolutmengen einen Platz gefunden haben. Die Folgerung war es auch, die GANS zu dem oben zitierten Versuch veranlaßte. Die neue Formel, die mit der ersten mathematisch keinen Zusammenhang zeigt, hat die Form:

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

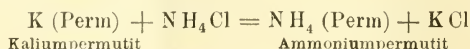
wobei bedeutet: x die absorbierte Menge Kationen, g die Gesamtmenge Salz ohne Rücksicht auf die Konzentration, a die Menge Kationen im Gleichgewicht, von denen ein Teil der Absorption unterlag, ohne Rücksicht auf die Lösungsmenge. Das ist eine neue Formel, die mathematisch mit der ersten Formel — wie gesagt — nichts zu tun hat und deren physikalischer Inhalt wiederum besagt, daß die Absorption nur von den Absolutmengen, nicht von den Konzentrationen im Gleichgewicht abhängt. Die Forderung, der sie genügen sollte, die Prämisse für ihre Gültigkeit, unter der sie aufgestellt wurde, nämlich die Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration im Gleichgewicht, d. i. der Menge pro Volumeneinheit nach der Absorption ist gar nicht erfüllt. Wie dem auch sei, durch eine Umformung erhält sie die Gestalt:

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

Nun ist x die Menge des entstandenen Ammoniumpermutites, wenn wir z. B. die einfache Umsetzung eines Kaliumzeolithes mit NH_4Cl betrachten, ebenso die Menge des ausgetauschten Salzes KCl , falls ein einziges Kation ausgetauscht wird; $(m \cdot n - x)$ soll die Menge des zurückbleibenden Kaliumzeolithes sein, $(g - x)$ ist die Menge des Salzes im Gleichgewicht, wir haben also nach der Umformung:

$$x^2 = K_3 (m \cdot n - x) \cdot (g - x)$$

tatsächlich auf der linken Seite das Quadrat der Mengen der gebildeten Produkte, wenn wir ihnen konstante Zusammensetzung einräumen, auf der rechten Seite die Mengen der unverändert gebliebenen Stoffe der chemischen Reaktion. Formulieren wir die Reaktion:



und bezeichnen wir die Menge von $K\text{Perm}$ und NH_4Cl mit x , die Menge von Ammoniumpermutit mit $(m \cdot n - x)$, die Menge von KCl mit $(g - x)$, so sieht die Formel:

$$x^2 = K_3 (m \cdot n - x) \cdot (g - x)$$

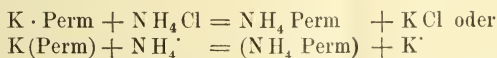
ähnlich wie die Formulierung des chemischen Massenwirkungsgesetzes aus, aber in Wirklichkeit hat sie damit nicht das mindeste gemein.

Es ist bekannt, daß man bei Formulierung einer chemischen Reaktion nicht die Mengen, sondern die Konzentrationen, d. h. die Mengen pro Volumeneinheit, der Stoffe einsetzt und daß man ein heterogenes System nicht ohne weiteres wie ein homogenes formulieren darf. Nur bei diesen beiden unzutreffenden Annahmen und der sehr einfachen Voraussetzung, daß sich 2 einwertige Kationen gegeneinander austauschen, kann man ohne weitere Ausführung die Formel

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

als Ausdruck des chemischen Massenwirkungsgesetzes hinstellen. Die Formulierung auf p. 740 der GANS'schen Arbeit, wo ohne weitere Diskussion und Begründung die Formeln von NERNST und HOHMANN, die für ein homogenes System gelten, auf das heterogene System der Hydrolyse von Ammoniumpermutit übertragen werden, macht es gewiß, daß GANS homogene und heterogene Reaktionen ohne Unterschied formuliert. Ein solches Vorgehen ist falsch, so daß der GANS'sche Beweis (p. 734 seiner Arbeit), „daß sog. Absorptionsverbindungen der Permutite (Aluminatsilikate) sich wie chemische Verbindungen verhalten, weil sie obiger Formel gehorchen“, eine weitere Diskussion erübrigt. Ebenso ist gar kein Wert auf seine Berechnung der Hydrolyse des Ammoniumpermutits zu legen, da sie unter falschen Voraussetzungen berechnet ist.

In meiner Arbeit mit ROSTOROWSKI¹ haben wir ein relativ einfaches Gleichgewicht:



untersucht. Nach meiner Meinung würde die Formulierung als chemisches Gleichgewicht, wobei die Reaktion als in der flüssigen Phase stattfindend angenommen wird, im einfachsten Falle wie folgt aussehen:

$$C_{K\text{Perm}} \cdot C_{NH_4^+} = K \cdot C_{NH_4\text{Perm}} \cdot C_{K^+}$$

Hiebei ist:

$C_{K\text{Perm}}$	=	Konzentration des Kaliumpermutits d. i. Menge pro Volumeneinheit
$C_{NH_4^+}$	=	„ „ „ NH_4^+ Kationen
$C_{NH_4\text{Perm}}$	=	„ „ „ Ammoniumpermutits
C_{K^+}	=	„ „ „ Kalium-Kationen.

¹ Journ. f. Landwirtschaft, 1912, p. 232.

Hierbei ist von Komplikationen wie Hydrolysen zunächst abgesehen und die elektrische Dissoziation der Salze als vollkommen und gleich angenommen. Da Kaliumpermutit und Ammoniumpermutit unlösliche Bodenkörper bilden, ist deren Konzentration nach der einfachsten Annahme konstant. Die Formel würde dann lauten:

$$C_{N H_4} = K_1 \cdot C_K$$

wobei:

$$K_1 = \frac{K \cdot C_{N H_4 \text{ Perm}}}{C_{K \text{ Perm}}} \text{ ist.}$$

Die Konstanz von K_1 ist unter den einfachsten Annahmen nicht erfüllt.

$C_{N H_4}$ (Millimol)	C_K (Millimol)	Konstanz?
0,0077	0,0448	0,172
0,0256	0,0608	0,421
0,0794	0,0816	0,973
0,2169	0,1065	2,037
0,5416	0,1346	4,024
0,1961	0,1651	7,245

Es sei betont, daß die obige Formulierung eine Reihe von event. möglichen Komplikationen nicht berücksichtigt.

Nun kann man ja immerhin die Annahme machen, daß die Bodenkörper keine konstante Löslichkeit haben, daß sie feste Lösungen ineinander bilden, daß die gelösten Salze hydrolysiert sind, was sehr wahrscheinlich ist, etc. Durch solche Annahmen kompliziert sich die Formulierung als chemische Reaktion; prinzipiell unmöglich ist sie nicht, nur hätten wir dann eine chemische Reaktion, die manche Merkwürdigkeiten zeigt. Jedenfalls ist eine Formulierung, wie GANS sie gegeben hat, falsch.

Zum Schlusse sei es gestattet, etwas Phänomenologisches zu derartigen Diskussionen vorzubringen. Es handelt sich in neuester Zeit immer und immer wieder — vor allem in den angewandten Wissenschaften — um den Streit, ob Kolloidreaktionen Oberflächenreaktionen oder chemische Reaktionen sind. Nicht nur auf dem in Frage stehenden Gebiet, sondern auch auf anderen, z. B. in der Chemie der Humuskörper, wiederholt sich dieselbe Erscheinung. Nach meiner Meinung liegt die Sache so: Wir haben bestimmte Fälle, z. B. die gegenseitige Flockung zweier Kolloidkörper, die Schutzkolloidwirkung etc., wo die miteinander zusammen-tretenden Kolloidkomplexe event. so grob dispers sind, wo die Ultramikronen so wechselnd groß sind und wo die chemische Verwandtschaft zwischen den Stoffen offensichtlich so gering ist (z. B. metall. Gold und Gelatine), daß hier wohl nur noch wenig Forscher geneigt sind, molekulare Verhältnisse zwischen den

reagierenden Stoffen durch große Formelkomplexe, die oben-
drein ständig variieren, zum Ausdruck zu bringen. Man redet
ohne Diskussion von einer gegenseitigen Adsorption, indem man,
was sehr nahe liegt, von der Annahme ausgeht, daß nur die
in der Oberfläche der großen Ultramikronen liegenden Moleküle
des einen oder andern oder schließlich beider Stoffe mit-
einander durch Zustandsänderungen in Beziehung treten. Die
miteinander in Reaktion tretenden Mengen sind nach der Größe
der Ultramikronen beliebig wechselnd. Je feiner und feiner nun
die Zerteilung eines Stoffes wird, um so mehr Moleküle treten in
den Oberflächenverband des Ultramikrons und beteiligen sich an
der Änderung des Systems; je feiner die Zerteilung wird, um so
geringer werden die Schwankungen in der Ultramikronengröße,
um so konstanter die Mengenverhältnisse der miteinander in Wechsel-
wirkung tretenden Stoffe. Ist die Zerteilung bis zu den Einzel-
molekülen gediehen, die frei miteinander in Wechselwirkung treten
können, so wird jedes Molekül oder mehrere, aber immerhin nur
wenige des einen Stoffes mit einer beschränkten bestimmten An-
zahl von Molekülen des andern Stoffes, wenn die Fähigkeit dazu
überhaupt vorhanden ist, in Reaktion treten können. Wir haben
dann einfache feste molekulare Verhältnisse; die konstante Größe
der Moleküle bedingt konstante quantitative Gesetzmäßigkeiten.
Es gibt aber eine Reihe von Reaktionen, bei denen die Verhält-
nisse so liegen, daß einerseits schon merkbare optische Hetero-
genitäten vorhanden sind, die das Auftreten von Oberflächen er-
weisen und den Gedanken an Adsorptionsreaktionen nahelegen, wo
andererseits die Anzahl der Moleküle im Ultramikron so beschränkt
ist, daß auch eine chemische Formulierung, wenn auch mit großen
Molzahlen denkbar ist, — ich meine das Gebiet unserer Absorptions-
reaktionen. Es handelt sich bei diesen meist um Gele, deren
Heterogenität nach ZSIGMONDY sehr fein, sicher ultramikroskopisch
ist. Von zwei Seiten kann man theoretisch an dieses Gebiet heran-
treten, einmal herkommend vom Gebiet der maximal zerteilten
Stoffe. Dadurch, daß man die Ultramikronen als Kondensationen
einer beschränkten Anzahl vielleicht sehr großer Moleküle auffaßt,
kann man die Reaktion als chemische Reaktion formulieren, wobei
manche Merkwürdigkeiten, bedingt durch die dann relativ grobe
Zerteilung, zu berücksichtigen sind; andererseits kann man diese
Absorptionsreaktionen als Oberflächenreaktionen einer sehr fein
verteilten dispersen Phase auffassen, wobei dadurch, daß so ziem-
lich alle Moleküle — allerdings im Oberflächenverbände — zur
Wirkung kommen, Anklänge an chemische Reaktionen vorhanden
sind. Wie der Übergang vom kolloiden Zustand zum maximal
dispersen ein allmählich quantitativer, kein sprunghafter, ist, so
scheint der Übergang von der makroskopischen Oberflächenverdich-
tung zur Molekülreaktion allmählich zu erfolgen — über das Gebiet

von Reaktionen hinweg, die VAN BEMMELEN mit dem Namen Absorptionsreaktionen bezeichnete. Prinzipiell sind beide Wege, von oben und unten her, gangbar; es ist zunächst eine Frage der Ökonomie, von welcher Seite aus größere Übersichtlichkeit, Ordnung und Einheitlichkeit der Darstellung zu erreichen ist. Die Gesetze der chemischen Formulierung, die für einfache Verhältnisse fest fundiert sind, gestalten sich mit zunehmender Kondensierung der Moleküle zu Ultramikronen in unserem Gebiete immer komplizierter, die Darstellung als Oberflächenreaktion oder Adsorption jedoch zeigt, daß in unserem Gebiete die übersichtlichen Kriterien der Oberflächenreaktionen noch gut und uneingeschränkt erfüllt sind. Wie man beim Studium der Molekulverhältnisse gerade durch Studium der nur grob zerteilten Mikronen und Ultramikronen so schöne Aufschlüsse auch über die Gesetze der maximal zerteilten Moleküle durch die Forschungen von PERRIN, SVEDBERG, EINSTEIN erhalten hat, so steht vielleicht zu hoffen, daß gerade durch das Studium der Absorptionsreaktionen neue Gesichtspunkte auch für die angrenzenden Gebiete (wozu auch die wertvollen Vorarbeiten von VAN BEMMELEN einen guten Ausgangspunkt liefern können) gewonnen werden können. Welchen Weg die Wissenschaft schließlich als den richtigen erkennen wird, läßt sich heute noch nicht sicher absehen. Der Zweck meiner früheren Arbeiten war, zu zeigen, daß der Basenaustausch die Eigentümlichkeiten aufweist, die eine sogen. Absorptionsreaktion zeigt, wodurch eine Anzahl von Erscheinungen ohne weiteres zusammengefaßt werden können. Ob eine mehr chemische Auffassung der Sachlage besser, d. h. mit einfacheren Mitteln gerecht werden kann, das wird sich erst noch zeigen müssen; die bisherigen rein chemischen Betrachtungen erwiesen sich gerade bei Bearbeitung der quantitativen Seite nicht eben fruchtbar. Ich glaube, es ist der Sache nur dienlich gewesen, daß in neuerer Zeit vor allem von mehr kolloid-physikalischen Gesichtspunkten aus die Frage, die bisher meist rein chemisch bearbeitet wurde, zur Klärung in Angriff genommen worden ist. Jedenfalls vermochte die GANS'sche Kritik, das sei zum Schlusse zusammenfassend hervorgehoben, durchaus nicht die Unzweckmäßigkeit einer kolloid-physikalischen Betrachtungsweise darzutun; denn dadurch, daß Austauschreaktionen als unabhängig von der Konzentration formuliert wurden, daß anstatt der Mengendie Konzentrationsverhältnisse eingesetzt wurden und daß schließlich heterogene wie homogene Reaktionen angesetzt wurden, verliert die GANS'sche Kritik ihre Beweiskraft.

Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium der Eidgenöss.
Technischen Hochschule, Januar 1914.

Ausbildung. Jährlich nehmen drei oder vier Offiziere der militärtechnischen Akademie an den Vorlesungen von Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. HIRSCHWALD in der Technischen Hochschule zu Charlottenburg teil. Nach dem Lehrplan für die Studierenden des Bauingenieurfaches wird im Winterhalbjahr eine Stunde wöchentlich auf Struktur der Mineralien im allgemeinen, auf gesteinsbildende Mineralien und deren Verwitterungsprodukte sowie Rohmaterialien zur Herstellung der in der Technik gebrauchten Metalle verwendet. Im Sommerhalbjahr stehen zwei Stunden wöchentlich für Vorlesungen über allgemeine Geologie zur Verfügung, und zwar für:

1. Petrographie, mit besonderer Berücksichtigung der bautechnisch verwendeten Gesteine, deren Festigkeit und Wetterbeständigkeit.

2. Geotektonik (allgemeine Lagerungsverhältnisse der Gesteine, Störungen und deren Einfluß auf Zerklüftung usw.).

3. Allgemeine Formationslehre (paläontologische und petrographische Charakteristik, bautechnisch verwertbare Gesteine, abbauwürdige Mineralien, insbesondere Erze).

4. Kurzer Abriß der Wasserführung der Gesteinsschichten (Ent- und Bewässerungsanlagen, Erbohrung von Brunnen usw.).

5. Bewegungen in der Erdrinde (Erdbeben und Erdbeben) mit Berücksichtigung des Eisenbahn- und Tunnelbaues.

Frech.

Berichtigung.

Auf p. 272 Zeile 5—6 von unten ist an Stelle von: „anstatt der Mengen- die Konzentrationsverhältnisse eingesetzt“ zu setzen: „Mengen- und Konzentrationsverhältnisse verwechselt“.

Personalia.

Im Kampfe fürs Vaterland gefallen.

Dr. Kurt Vogel von Falkenstein, Privatdozent in Gießen, Leutnant der Landwehr, gefallen Ende Oktober in Frankreich.

Dr. Wilhelm Lauterbach, Lehramtsreferendar, Gefreiter der Reserve, gefallen am 22. August in Frankreich.

Gustav Schilling, cand. geol., Kriegsfreiwilliger, gefallen am 2. November in Frankreich.

Prof. Dr. F. Seemann aus Tetschen-Liebwerd, Kustos des min.-geol. Museums in Aussig, gefallen am 16. August nächst Schabatz in Serbien. Er war eben zum Professor für Mineralogie und Geologie an der landwirtschaftlichen Akademie als Nachfolger von Prof. HUBSCH in Tetschen ernannt worden.

Anton R. von Skrzynski, stud. geol., Kriegsfreiw. im Leibkürassier-Regiment, am 19. November in Russisch-Polen (Szadek).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [1914](#)

Autor(en)/Author(s): Wiegner Georg

Artikel/Article: [Über die chemische oder physikalische Natur der kolloiden wasserhaltigen Tonerdesilikate. 262-272](#)