

## Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate.

Von R. Gans in Berlin.

Auf die Ausführungen G. WIEGNER's bezüglich meiner unter obigem Titel in dies. Centralbl.<sup>1</sup> erschienenen Arbeit habe ich folgendes zu erwidern:

Es handelt sich bei dem angegriffenen Teil der Arbeit

1. um die in äquivalenten Verhältnissen vor sich gehenden Austauschprozesse der Permutite gegen neutrale Salzlösungen ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) und

2. um den Dissoziationsprozeß des Ammoniumpermutits, den man auch als einen Absorptionsprozeß seitens der Säure des Aluminatsilikates gegen Ammoniak betrachten kann.

Der Permutit, der hauptsächlich aus kolloidalen wasserhaltigen Aluminatsilikaten besteht, ist ein Hydrogel. Bei der Bildung des Hydrogels ist jedes einzelne Molekül der Aluminatsilikate im Oberflächenverband gewesen, wofür als Beweis die konstanten molekularen Verhältnisse von Tonerde und Base gelten. Auch in der festen körnigen Form des Permutitgels ist die Zugehörigkeit jedes der Aluminatsilikatmoleküle zum Oberflächenverband erhalten geblieben. Als Beweis hierfür gelten die leicht und schnell vor sich gehenden Austauschprozesse und der (bei Filtration von Neutralsalzen über Permutit) vollständige Austausch der Basen der Aluminatsilikate, der nur möglich ist, wenn die Moleküle der Lösung mit allen Molekülen der Aluminatsilikate in Berührung und Wechselwirkung treten können.

Bei einem inhomogenen System<sup>2</sup> können die Molekularkräfte, deren Wirkungssphäre nur gering ist und die bei meßbaren Entfernungen schnell auf Null herabsinken, nur in nächster Nähe der Trennungsfläche einen Austausch der Moleküle bewirken und sind deswegen von der Form und Ausdehnung unabhängig, welche die beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche zeigen.

In unserem Falle aber, bei dem die Moleküle resp. Ionen der Lösungen und des Wassers freien Zugang zu allen Molekülen der Aluminatsilikate haben, sind meßbare Entfernungen, die die Reaktion verhindern könnten, nicht vorhanden. Nur die Beendigung der Reaktion erleidet infolge der Diffusionsvorgänge einige Verzögerung, die aber hierbei nicht in Betracht kommt, da wir die Umsetzung erst nach längerer Zeit — nach Eintritt des Gleichgewichtes — messen. Die Molekularkräfte der ganzen Masse kommen somit beiderseits zur vollen Entfaltung. Wir können deshalb die Suspension des Permutits in Salzlösung oder Wasser

<sup>1</sup> R. GANS, dies. Centralbl. 1913. p. 699—712, 728—741.

<sup>2</sup> W. HERZ, Leitfaden d. theoret. Chemie. 1912. p. 177.

bei unseren Systemen als flüssige Phase<sup>1</sup> betrachten, weil seine Masse molekular, wenn auch nicht in homogener Weise verteilt ist. Der osmotische Druck der Moleküle resp. Ionen der Lösung und des Wassers hat aber bei unseren Systemen eine derartige Wirkung zur Folge, als ob der Permutit auch molekular homogen im Wasser verteilt, d. h. gelöst wäre.

Wir können daher auch die Konzentrationen der Permutitsalze auf das Flüssigkeitsvolumen beziehen und nicht auf die Gewichtsmenge des Permutits und die vorliegenden Systeme mit voller Berechtigung als homogene betrachten.

Daß es bei den Austauschprozessen, infolge des molekularporösen Zustandes der Permutitsalze, nicht darauf ankommt, ob größere oder feinere Permutitteilchen, d. h. verschieden große Molekülkomplexe der Permutitsalze in der Lösung suspendiert sind, konnte WIEGNER<sup>2</sup> durch denselben, bei allen Korngrößen des Permutits eintretenden Gleichgewichtszustand beweisen, welcher auch bei meinen Versuchen eintrat.

Die Aluminatsilikate halte ich infolge ihrer konstanten Molekularverhältnisse, besonders zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Base für chemische Verbindungen, während sie nach WIEGNER als gemengte Gele der  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , also im Sinne VAN BEMMELEN'S als sog. Absorptionsverbindungen aufzufassen sind. Die Konzentrationen der letzteren sollen mit der Konzentration der umgebenden Lösungen derart variieren, daß der Absorptionsfaktor

$$F_K = \frac{C''}{C'}$$

keine Konstante ist.

Liefern somit die obigen Aluminatsilikate des Permutits bei den Austauschprozessen und den Absorptionen eine Konstante, so können sie keine Absorptionsverbindungen, sondern müssen sie chemische Verbindungen sein.

Die kolloidale Natur der Aluminatsilikate wird es selbstverständlich mit sich bringen, daß die Silikate auch, besonders gegen die Lösungen freier Basen, Absorptionsprozesse auslösen können. Es soll also durchaus nicht die Möglichkeit von Absorptionsprozessen bezweifelt werden. Da die Aluminatsilikate aber das konstante Molekularverhältnis von 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1 Mol. Base besitzen, kann nach Auffassung des Verf.'s von einer physikalischen

<sup>1</sup> Auch E. H. BÜCHNER (Kolloid-Zeitschr. 1914. 14. p. 2—8) tritt in einer „Kolloide und Phasenlehre“ betitelten Abhandlung dafür ein, daß „eine kolloide Lösung oder eine Emulsion, obwohl sie im absoluten Sinne heterogen sind, als einphasig zu betrachten sind“ und daß „er bis jetzt keine Schwierigkeit sehe, dieselbe Betrachtung auch auf Gele anzuwenden“.

<sup>2</sup> G. WIEGNER, Journ. f. Landw. 1912. 60. p. 138—139.

Bindung nur dann gesprochen werden, wenn der Gehalt an Base das erwähnte Verhältnis überschreitet. Der Gehalt an Base bis 1 Mol. auf 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist chemisch gebunden in dem Falle, daß dieser Teil der Base in Form von Aluminat im Silikat vorhanden ist. Die sog. Tonerdedoppelsilikate des Verf.'s dagegen, die die Basen nicht an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebunden enthalten, können als Absorptionsverbindungen aufgefaßt werden. Diese erleiden bei Berührung mit Wasser ständig Konzentrationsänderungen, nicht aber die Aluminatsilikate, die nach den besprochenen Versuchsergebnissen von HISSINK nur der hydrolytischen Spaltung unterliegen.

Es seien zuerst die Austauschprozesse besprochen.

$C''$  (die Konzentration im Permutit) ist von WIEGNER wie üblich gleich  $\frac{x}{m}$  gesetzt, wo  $x$  die eingetauschten (absorbierten) Millimol  $\text{NH}_4$  aus der umgebenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und  $m$  die Anzahl der Gramme Permutit darstellen.

$C'$  (die Konzentration der Lösung) ist  $\frac{a}{S}$ , wobei  $a$  die Anzahl der nicht eingetauschten (nicht absorbierten) Millimol  $\text{NH}_4$  in der Lösung nach Eintritt des Gleichgewichtes und  $S$  die Anzahl der  $\text{cm}^3$  der Lösung bedeutet; für  $\frac{a}{S}$  können wir in diesem Falle des äquivalenten Austausches auch  $\frac{g-x}{S}$  setzen, wenn  $\frac{g}{S}$  die Anfangskonzentration der Millimol  $\text{NH}_4$  darstellt.

$n$  sei die Anzahl der Milliäquivalente Aluminatsilikat in 1 g Permutit, dann ist  $m \cdot n$  die betreffende Anzahl in  $m$  Grammen Permutit und  $\frac{m \cdot n}{m}$  deren Anfangskonzentration in Permutit und  $\frac{m \cdot n - x}{m}$  die Gleichgewichtskonzentration der nicht ausgetauschten Kationen im Permutit.

$\frac{a+x}{S} = \frac{g}{S}$  ist die Anfangskonzentration der Millimol Salz in der Lösung und somit  $\frac{g-a}{S} = \frac{x}{S}$  die Gleichgewichtskonzentration der ausgetauschten Kationen in der Lösung.

WIEGNER führte zahlreiche Versuche aus, wobei er

- a) die Konzentration der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung bei gleicher Menge des Permutits und
- b) die Gramme des Permutits bei gleicher Menge und gleicher Konzentration der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung variieren ließ.

Die Versuchsergebnisse nach b) lieferten — es sei besonders betont — nach dem nicht abgeänderten Absorptionsfaktor berechnet, direkt eine Konstante,

dagegen ergaben die Versuchsergebnisse nach a) keine Konstante.

Da sich nun die Aluminatsilikate nicht einmal wie chemische Verbindungen, das andere Mal wie Absorptionsverbindungen verhalten können, so lag es nahe, zu prüfen, ob nicht die bisher vernachlässigte Konzentration der ausgetauschten Kationen (x) in der Lösung hierbei eine Rolle spiele und diesen Widerspruch hervorrufe.

Ich leitete mir nun von dem für inhomogene Systeme gültigen Absorptionsfaktor die Formel

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

ab, wobei die ausgetauschten Kationen jedoch nicht direkt, sondern nur indirekt zur Geltung kamen, nämlich durch g, welches gleich  $a + x$  ist.

Es geschah das, um die sog. molekulare Konzentration, die, anstelle der physikalischen Konzentration, beim Permutit durch den Quotienten  $\frac{x}{m \cdot n}$  wiedergegeben wird, auch bei der Lösung zum Ausdruck zu bringen.

(n = Anzahl der Milliäquivalente in 1 g Permutit, wurde jedoch bei obiger Gleichung vernachlässigt, da es bei gleichem Permutitmaterial immer denselben Wert besitzt; die Ableitung dieser Formel, sowie die Vernachlässigung von n erfolgte auch, um eine annähernd genaue Formel bei solchen Versuchsergebnissen, z. B. mit Ackererde, zur Anwendung bringen zu können, bei welchen eine Bestimmung von n nicht vorlag; sie durfte erfolgen, weil es mir nicht auf den wirklichen Wert des Absorptionsfaktors, sondern nur auf seine Konstanz ankommt.)

Behalten wir n bei obiger Formel bei, so lautet sie

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

Hierbei war  $\frac{a}{g}$  entstanden aus den physikalischen Konzentrationen<sup>1</sup>  $\frac{a}{S} : \frac{g}{S} = \frac{a}{g}$ . Ebenso können wir uns  $\frac{x}{m \cdot n}$  entstanden denken aus den physikalischen Konzentrationen  $\frac{x}{m} : \frac{m \cdot n}{m} = \frac{x}{m \cdot n}$ .

Schon nach der Formel (I) liefern die Versuchsergebnisse

<sup>1</sup> R. GANS, dies. Centralbl. 1913. p. 732.

trotz der starken Konzentrationsänderungen der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen eine Konstante, die somit für die chemische Natur der Aluminatsilikate im Permutit spricht.

Setzt man nun infolge der Forderung WOLFF's und VAN BEMMELEN's anstatt der Anfangskonzentrationen die Gleichgewichtskonzentrationen in Permutit und Lösung ein, so kommen die ausgetauschten, bisher vernachlässigten Kationen in der Lösung nicht mehr indirekt wie bei Formel (I), sondern direkt zur Geltung.

Wir erhalten dann

$$K_3 = \frac{\frac{x}{m \cdot n - x}}{\frac{g - x}{x}} \quad (\text{II}),$$

die man sich, ähnlich wie vorher, aus den physikalischen Konzentrationen im Permutit und in der Lösung entstanden denken kann:

$$\frac{x}{m} : \frac{m \cdot n - x}{m} = \frac{x}{m \cdot n - x} \quad \text{und} \quad \frac{g - x}{S} : \frac{x}{S} = \frac{g - x}{x}.$$

( $g - x$  ist gleich  $a$ .)

Es ist natürlich selbstverständlich, daß die abgeleiteten Formeln (I) und (II), wie ich auch hervorhob, nur für die Austauschprozesse der Aluminatsilikate Gültigkeit haben, also nicht für eigentliche Absorptionsprozesse dieser Silikate. Das ist schon daran deutlich erkennbar, daß bei den reinen Absorptionsprozessen ein Gleichgewichtswert in der Lösung für  $g$  und für  $(g - a)$ , welches letztere gleich  $x$  ist, nicht vorhanden ist, weil kein Stoff vom Permutit ausgetauscht wird. Es bleibt bei Absorptionsprozessen nur die Konzentration der nicht absorbierten Millimol  $\text{NH}_4$  bestehen, nämlich  $\frac{a}{S}$ , welches gleich  $\frac{g - x}{S}$  ist, wobei  $S$  die Anzahl der  $\text{cm}^3$  der Lösung bedeuten.

[Näheres siehe bei Ableitung der Formel (III).]

Die Formeln (I) und (II) sind nicht mehr als Formeln für Absorptionsprozesse anzusehen und werden von mir auch nur für die Austauschprozesse angewandt. Es ist ja nun leider üblich, die Austauschprozesse auch als Absorptionsprozesse zu bezeichnen, aber mit Unrecht. Denn es sind zwei vollständig verschiedene Prozesse, ob ein Stoff, der mit Basen gesättigt ist, diese Basen gegen andere Basen in äquivalentem Verhältnisse austauscht, oder ob ein Stoff, der noch keine Basen aufgenommen hat, nun Basen aus verschiedenen Konzentrationen ohne Austausch absorbiert. In letzterem Falle muß natürlich die Konzentration in der Lösung eine große Rolle spielen.

Bei Versuchen mit Neutralsalzen und humusfreien Ackererden, die sowohl unzersetzte neutrale Aluminatsilikate wie auch Ab-

sorptionsverbindungen resp. ungesättigte Gele der  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usw. enthalten können, werden Austausch- und Absorptionsprozesse nebeneinander hergehen. Prüft man deren Resultate auf die Formel (I), so wird eine annähernde Konstante uns wahrscheinlich machen, daß die Austauschprozesse überwiegen, während bei dem Vorherrschen der Absorptionsprozesse eine gute Konstanz nicht erhalten werden kann.

Auch die Gleichung (II) liefert bei den starken Konzentrationsänderungen der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen mit den WIEGNER'schen Resultaten eine Konstante. Es wird auch hierdurch bewiesen, daß sich die Aluminatsilikate des Permutits nicht wie Absorptionsverbindungen verhalten; sie müssen somit chemische Verbindungen sein.

Bezüglich der in äquivalenten Verhältnissen vor sich gehenden Austauschprozesse habe ich ausführlich die Ableitung meiner Formeln vom Absorptionsfaktor angegeben. Um nicht zu ausführlich zu werden, habe ich es betreffs der Formulierung des Dissoziationsprozesses unterlassen. Es ist klar, daß man auch für den Dissoziationsvorgang des Ammoniumaluminatsilikates mit Wasser, den man als einen Absorptionsprozeß der Säure des Aluminatsilikates gegen Ammoniumhydroxydlösung auffassen kann, in gleicher Weise leicht eine Ableitung vom Absorptionsfaktor finden kann.

Die Konzentrationen im Silikat bleiben bestehen, nur bedeutet in diesem Falle

$x$  = absorbierte Milliäquivalente (Ammoniumhydroxyd),  
welche gleiche Milliäquivalente der Säure des  
Aluminatsilikates sättigen,

$m \cdot n$  = Gesamtmilliäquivalente der Säure des Aluminat-  
silikates in  $m$  Gramm Silikat,

$S$  = Volumen des Wassers,

$g$  = Gesamtmilliäquivalente Ammoniumhydroxyd,

$g - x$  = die nicht absorbierten Milliäquivalente Ammonium-  
hydroxyd und daher in Lösung.

Folglich ist  $C'' = \frac{x}{m} : \frac{m \cdot n - x}{m} = \frac{x}{m \cdot n - x}$ .

In der Lösung haben wir nur die nicht absorbierte Menge Ammoniumhydroxyd, dagegen keinen vom Silikat ausgetauschten Stoff zu berücksichtigen, mithin ist  $C' = \frac{g - x}{S}$ . Hier bleibt das Volumen der Lösung ( $S$ ) bestehen, weil wir es mit einem reinen Absorptionsprozeß zu tun haben, der nicht mit Austauschprozessen verknüpft ist.

Wir erhalten dann:

$$K = \frac{\frac{x}{m \cdot n - x}}{\frac{g - x}{S}}$$

oder, da  $\frac{1}{K}$  ebenfalls eine Konstante ist und es uns nicht auf den wirklichen Wert, sondern nur auf die Konstanz des Absorptionsfaktors ankommt,

$$K = \frac{(g - x)(m \cdot n - x)}{x \cdot S} \quad (\text{III})$$

Berechnet man die bei starken Konzentrationsänderungen sich ergebenden Versuchsergebnisse HISSINK's<sup>1</sup> auf diese vom Absorptionsfaktor abgeleitete Formel, so erhält man eine Konstante, die also wiederum beweist, daß auch bei den reinen Absorptionsprozessen die Aluminatsilikate resp. deren Säuren sich nicht wie Absorptionsverbindungen verhalten; sie müssen somit chemische Verbindungen sein.

Man kann folglich zu den Formeln sowohl für den Austausch als auch für den Absorptionsprozeß, welcher letzteren man auch als einen auf hydrolytischer Grundlage beruhenden Dissoziationsprozeß betrachten kann, durch die m. E. berechnete Umformung des Absorptionsfaktors gelangen, der für inhomogene Systeme aufgestellt ist, also für unsere (scheinbar inhomogenen) Systeme passend wäre. (Schluß folgt.)

## Über Unteroligocän im nordöstlichen Tunesien.

Von Paul Oppenheim.

Mit 1 Textfigur.

Vor einigen Monaten sandte mir Herr Dr. DREVERMANN in Frankfurt a. M. ein Gesteinsstück mit einem *Pecten* zu mit der Bitte, zu entscheiden, ob es sich dabei um Alttertiär handeln könne. Dieser *Pecten* wäre das einzige bisher in diesen Schichten gefundene Fossil und stamme von der Grube Bazina bei Mateur in Tunis. Ich war, da es sich um eine so hervorragend charakteristische Type handelte, sofort in der Lage, ihm zu erwidern, der *Pecten* sei *P. semiradiatus* MAYER und das Niveau unteroligocän, Äquivalent des Kleinzeller Tegel bei Budapest und der braunkohlenführenden Schichten von Häring bei Kufstein in Nordtirol. Ich habe dann um nähere Daten hinsichtlich der geographischen und stratigraphischen Verhältnisse des Fundortes gebeten und dabei all-

<sup>1</sup> D. J. HISSINK, Landw. Versuchszt. 1913. 81. p. 377—432.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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): Gans R.

Artikel/Article: [Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate. 273-279](#)