download unter www.biologiezentrum.at

Ueber die Bildung sodalithartiger Produkte aus Permutit.

Von Karl L. Wagner.

Schon seit langer Zeit haben jene merkwürdigen wasserhaltigen, aus Kieselsäure, Tonerde und verschiedenen Metalloxyden bestehenden Minerale, welche unter dem Sammelnamen „Zeolithe" bekannt sind, von vielen Seiten besondere Beachtung gefunden. Nicht allein dem Mineralogen und Kristallographen bieten sie genug des Interessanten, auch von Physikern und Chemikern wurden ihre in vieler Hinsicht seltsamen Eigenschaften und ihr Verhalten anderen Stoffen gegenüber in einer langen Reihe von wichtigen Arbeiten [1]) genauer untersucht.

Auch die künstliche Darstellung von Zeolithen, beziehungsweise zeolithartiger Substanzen ist vielfach mit mehr oder minder großen Erfolgen versucht worden. Besonders erwähnenswert ist das nach den R. Gans'schen Patenten von der Firma I. D. Riedel in Berlin fabriksmäßig erzeugte und in den Handel gebrachte Produkt „Permutit" welches große wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat [2]).

Auf die von verschiedenen Autoren versuchte Aufstellung von Strukturformeln der natürlichen und künstlichen Zeolithe wollen wir nicht näher eingehen, da bei diesen Versuchen der Mangel an experimentell gesicherten Ergebnissen zu sehr durch bloße Spekulationen ersetzt wird. Immerhin sprechen gewisse Tatsachen für die Existenz von zwei verschiedenen Arten von Zeolithen, als deren Repräsentanten man den Analcim und den Chabasit hinzustellen pflegt.

Obwohl sich diese beiden Zeolithe in ihrer chemischen

---

[1]) Vergl. dazu z. B. die Literaturübersicht zur Arbeit: Der Basenaustausch im Permutit I. Von V. Rothmund und G. Kornfeld, Z. f. anorg. Chem. **103**, 160, 1918. Oder im Handbuch der Mineralchemie. Von C. Doelter, II., 2, 1917, H. Stremme: Wasserhaltige Aluminiumsilikate, pag. 30 ff.

[2]) Vergl. dazu V. Rothmund und G. Kornfeld, l. c. 132 ff. Ferner F. Singer, Dissertation Berlin, Techn. Hochschule. 1910.

download unter www.biologiezentrum.at

Zusammensetzung nur durch den Wassergehalt unterscheiden —

Analcim: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \quad 2\,H_2O$
Chabasit: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot 6\,H_2O$

— verhalten sie sich insoferne sehr verschieden, als nur bei letzterem Austauschfähigkeit von Natrium gegen andere Metalle (Basenaustausch, s. w. u.) zu konstatieren ist. Nach R. Gans soll dies darauf zurückzuführen sein, daß beim Analcim, dem Typus der „Tonerdedoppelsilikate" das Natron an die Kieselsäure, hingegen beim Chabasit, dem Typus der „Aluminatsilikate" an die Tonerde gebunden ist. So ist nach R. Gans [3])

Analcim: $\left[Si(OH)(ONa)\left\langle{}^{O}_{O}\right\rangle Si\left\langle{}^{O}_{O}\right\rangle Al(OH)\right]_2$,

dagegen Chabasit:

$$\left[Si(OH)_3 - O \quad Si(OH)_2 - O - Al(OH)(ONa)\right]_2$$

Ein solches künstliches, basenaustauschfähiges Produkt (vom Charakter der Aluminatsilikate) ist auch der eingangs erwähnte Permutit, eine körnige, amorph scheinende Substanz von der Zusammensetzung

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_m \cdot (H_2O)_n,$$

wo m = 2 bis 6 (und mehr) und n variabel ist.

Da man einerseits bei der Darstellung des Permutits nach dem Gans'schen Verfahren [4]) in der Variation der Ausgangsprodukte große Freiheit hat, anderseits der Permutit selbst eine große „Reaktionsfähigkeit" besitzt, so kann man an ihm weit leichter eine Reihe von chemischen Fragen studieren, als dies bei den trägeren, natürlichen Zeolithen der Fall ist.

Die Frage, mit der wir uns kurz hier befassen wollen, ist folgende: Durch welche andere Stoffe sind im Permutit (Zeolith) 1. das Natron, 2. die Tonerde, 3. die Kieselsäure, 4. das Wasser ersetzbar?

1. Der Ersatz von Natrium durch andere Metalle gelingt, wie man schon lange weiß, bei den natürlichen Zeolithen (vom Typus Chabasit) mehr oder weniger leicht durch bloßes Digerieren mit den entsprechenden Salzlösungen in großem Ueberschuß. Beim Permutit verläuft dieser „Basenaustausch" besonders leicht und schnell; daher seine technische Verwendungsmöglichkeit überall dort, wo es sich darum handelt, in Salzlösungen mit schädlichen oder

[3]) Zitiert nach R. Singer, l. c., pag. 10. Singer selbst stellt übrigens ebenda zwei andere Strukturformeln auf.

[4]) Näheres darüber außer aus den Patentschriften bei R. Singer, l. c., pag. 14 ff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

störenden Kationen diese durch andere harmlose zu ersetzen. Rothmund und Kornfeld [5]) haben gezeigt, daß der durch Basenaustausch neugebildete Permutit mit dem ursprünglichen meist in jedem Verhältnis mischbar ist; die verschiedenen Permutite sind also als feste Lösungen (isomorphé Mischungen, Mischkristalle) aufzufassen.

2. Der Ersatz der Tonerde im Permutit durch andere Sesquioxyde ist bisher beim fertigen Produkt nicht gelungen. Aber man kann nach dem Gans'schen Verfahren durch geeignete Wahl der Ausgangsstoffe solche Permutite darstellen. So ist es R. Singer [6]) gelungen, Bor-, Vanadin-, Mangani-, Ferri-, Cobaltipermutite darzustellen, dagegen nicht den entsprechenden Chrompermutit.

3. Ebenso gelingt auch der Ersatz der Kieselsäure durch andere Oxyde von vierwertigen Elementen nur, wenn man gleich bei der Darstellung diese mit als Ausgangsmaterial wählt. R. Singer [7]) konnte feststellen, daß $Si\ O_2$ auch durch $Ti\ O_2$ und $Sn\ O_2$, dagegen nicht durch $Zr\ O_2$ und $Pb\ O_2$ ersetzbar ist.

4. Daß man in den natürlichen Zeolithen das Wasser ganz oder teilweise durch viele andere Flüssigkeiten (Alkohol, Aether, Benzol etc., angeblich sogar Quecksilber und Jod) ersetzen kann, ist eine den Mineralogen seit langem bekannte Erfahrung. Ueber Versuche, die vor einiger Zeit von anderer Seite im hiesigen Institute ausgeführt wurden, um solche organische Flüssigkeiten im Permutit (und Chabasit) einzuführen, dürfte in einiger Zeit Mitteilung an anderer Stelle gemacht werden.

Es ist aber in Zeolithen ein Ersatz des Wassers noch in anderer Weise denkbar. So hat z. B. Lemberg [8]) gezeigt, daß durch tagelanges Erhitzen von Analcim mit starker Lauge im Ueberschuß bei Gegenwart von $Na\ Cl$, $Na_2\ CO_3$ u. f. auf hohe Temperatur ein diese Salze enthaltendes Produkt entsteht, welches dafür weniger Wasser als der Analcim besitzt.

Auch andere Silikate (z. B. Kaolin) sind zu diesem Zwecke als Ausgangsstoffe verwendbar und Thugutt (l. c.) hat so eine große Reihe künstlicher „„Sodalithe" dargestellt. Thugutt nennt diesen Prozeß Sodalithbildung nach dem natürlich vorkommenden Mineral Sodalith: $3\ Na_2\ O$, $3\ Al_2\ O_3$, $6\ Si\ O_2$, $2\ Na\ Cl$, welches, wie man sieht, überhaupt kein Wasser mehr enthält. Beim Sodalith ist das Verhält-

[5]) l. c. 138. Von diesen Autoren wurde auch ein Fall von Isodimorphie konstatiert, nämlich beim Na- und Tl-Permutit, l. c. 158.

[6]) l. c. 45.

[7]) l. c. 54 und 55.

[8]) Zitiert nach Thugutt, Mineralchemische Studien, Z. f. anorg. Chem. 3, 69, 1892.

download unter www.biologiezentrum.at

nis $Na_2O : Al_2O_3 = 1$ wie in den meisten Zeolithen, das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ ist dagegen höher (z. B. das Doppelte des Wertes für Analcim). Meines Erachtens müßte also beim Vorgang der „Sodalithbildung" neben Wasserabgabe und Salzaufnahme noch eine Herauslösung von Kieselsäure durch die Lauge stattfinden.

Wie dem auch sei, schien es mir von Interesse, wie sich in dieser Hinsicht der Permutit verhält.

Nach meinen vorläufigen Versuchen zeigte es sich nun, daß in der Tat auch in den Permutit die verschiedensten Salze eingeführt werden können, wenn man ihn mit starker Lauge in Gegenwart dieser Salze behandelt. Wie der gewöhnliche „Basenaustausch" so geht auch diese „Sodalithbildung" beim Permutit leicht und rasch vonstatten. Während Thugutt (l. c.) bei seinen Versuchen im geschlossenen Rohre stunden- und tagelang auf zirka 200° erhitzen mußte, genügt hier die Wasserbadtemperatur, ja sogar bloßes Stehenlassen bei Zimmertemperatur.

Die auf diese Weise aus Permutit erhaltenen Produkte will ich (im Anschluß an Thugutt) alle kurz „Sodalithe" nennen, auch wenn sie ein anderes Natronsalz als das Chlorid enthalten.

Die Entstehung und Stabilität dieser so erhaltenen Permutitsodalithe, ihre Eigenschaften und Reaktionen sollen Gegenstand von weiteren näheren Untersuchungen sein. Hier will ich nur von den mehr qualitativen, orientierenden Vorversuchen sprechen.

Es wurde zuerst versucht, Salze mit gefärbtem Anion in den Permutit einzuführen, da man hier schon aus der bloßen Anfärbung des Produktes auf einen positiven Effekt schließen kann. Geeignet sind dazu das Chromat und das Permanganat.

Na-Chromatsodalith.

Aus dem technischen, stark Ca-haltigen Permutit war durch langdauerndes Behandeln mit gesättigter, oftmals gewechselter Natriumchloridlösung ein Produkt hergestellt worden, welches fast das gesamte Ca gegen Na ausgetauscht hatte; denn die abfiltrierte Schlußlösung gab mit Ammonoxalat nur Spuren einer Füllung. Dieser Natriumpermutit wurde mit 30% Natronlauge im Ueberschuß und festem Kaliumchromat als Bodenkörper in einem geschlossenen[9]) Kölbchen mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt, dann einige Tage mit seiner Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das entstandene Produkt wurde erst durch mehrmaliges Dekan-

[9]) Um die Bildung von Carbonatsodalith zu vermeiden, der durch Absorption von CO_2 aus der Luft entstehen könnte.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

tieren, dann auf dem Filter ausgewaschen. Ganz zum Verschwinden kann man die OH'- und $Cr\ O_3''$-Reaktion des Waschwassers nicht bringen, doch scheint die Zersetzlichkeit des Chromatsodaliths, der im lufttrockenen Zustande ein hellgelbes Pulver darstellt, nur gering zu sein.

Es wurden zwei Bestimmungen des Chromatgehaltes dieses Produktes ausgeführt:

I. 0·4017 g wurden in 40 cm^3 Normalschwefelsäure gelöst und die klare Lösung nach Zusatz von Jodkalium im Dunkeln eine halbe Stunde stehen gelassen. Sie verbrauchte 47·20 cm^3 einer 0·01787 n-Thiosulfatlösung.

II. In gleicher Weise verbrauchten 0·3046 g des Präparates 36·30 cm^3 derselben Thiosulfatlösung.

Beide Bestimmungen ergaben übereinstimmend pro 100 g Substanz einen Gehalt von 0·070 Molen $Cr\ O_4$, entsprechend 11·34 % Natriumchromat.

Der prozentuelle Gehalt an Chromat ist als Natriumchromat gerechnet worden, weil nach den Beobachtungen von Thugutt (l. c.) Kaliumsalze zum Unterschiede von Natriumsalzen auf dem angegebenen Wege nicht in Zeolithe eingeführt werden können. Außerdem ist ein großer Ueberschuß von Na durch die Verwendung der 30% Natronlauge gegeben. Auch gelang die direkte Darstellung von

K - Chromatsodalith

nicht. Es wurde Kaliumpermutit (dargestellt in analoger Weise wie vordem der Natriumpermutit) mit konzentrierter Kalilauge und Kaliumbichromat auf dem Wasserbad erhitzt und dann vier Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen zeigte das Produkt keine Spur von Gelbfärbung. Es wäre möglich, daß sich der entsprechende K-Chromatsodalith gebildet hat, jedenfalls zersetzt er sich beim Waschen auf dem Filter, die Substanz weist keinen Chromatgehalt auf.

Ebenso gelang nicht die Darstellung des entsprechenden

NH_4 - Chromatsodaliths.

Ammoniumpermutit (Darstellung analog der des Na- oder K-Permutits), conc. Ammoniak im Ueberschuß und Ammoniumbichromat zusammen auf dem Wasserbad erhitzt und dann vier Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen, liefert ein Produkt, welches nach dem Waschen mit kaltem Wasser ebenfalls keine Spur von Gelbfärbung zeigt und bei der qualitativen Analyse auch keinen Chromatgehalt aufweist.

Der dem Na-Chromat entsprechende K-Chromat- und

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

NH_4-Chromatsodalith sind also auf analogen Wegen nicht darstellbar.

Dagegen gelingt leicht die Darstellung von

Na-Permanganatsodalith.

Mit einer Mischung von 10 g Na-Permutit
10 g Kaliumpermanganat
20 g NaOH fest
80 g H_2O

wird in gleicher Weise verfahren, wie früher beim Na-Chromatsodalith. Nach dem Waschen resultiert ein hellviolettes Pulver. Bei der jodometrischen Bestimmung des Permanganatgehaltes des lufttrockenen Präparates (gelöst in verd. Schwefelsäure) ergab sich, daß 0·3012 g der Substanz eine Jodmenge freimachten, welche 15·97 cm^3 derselben 0·01787 n-Thiosulfatlösung entsprechen.

Es ergab sich somit pro 100 g Substanz ein Gehalt von 0·01896 Molen $Mn\ O_4$, entsprechend 2·69% Natriumpermanganat, wobei wieder aus dem gleichen Grunde wie beim Chromatsodalith der gesamte Permanganatgehalt als Natriumsalz gerechnet wurde.

Zu den vorigen Versuchen war der Permutit immer in fein gepulvertem Zustande verwendet worden. Um zu sehen, ob die Sodalithbildung auch bei grobem, körnigem Permutit schnell genug stattfindet, wurde mit einem solchen Material die Herstellung des

Natrium Chloridsodaliths

versucht. In der Tat liefert auch grobkörniger Permutit, mit Kochsalz als Bodenkörper und 20% Lauge auf dem Wasserbad einige Stunden erhitzt, ein Natriumchlorid enthaltendes Produkt. Die Chlorbestimmung des lufttrockenen Präparates ergab folgendes: 0·3636 g Substanz, in verdünnter Salpetersäure klar gelöst und mit 10 cm^3 einer 0·1006 n-Silbernitratlösung versetzt, verbrauchten, nach Volhard titriert, 4·22 cm^3 einer 0·1024 n-Rhodanatlösung, enthielten also 0·574 Millimole Na Cl, entsprechend einem Gehalte von 9·23 Gew % Na Cl.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über die Bildung von Sodalithen mit verschiedenen anderen Salzen. Der Stannat- und Vanadatsodalith scheinen sich zwar zu bilden, aber sie zersetzen sich beim Auswaschen mit reinem Wasser, die Bildung von Sulfatsodalith ist zweifelhaft. Dagegen entsteht der Carbonatsodalith sehr leicht und scheint viel Natriumcarbonat zu enthalten, er entwickelt mit Säuren stark Kohlensäure.

Die Versuche werden fortgesetzt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften

Jahr/Year: 1921

Band/Volume: 69

Autor(en)/Author(s): Wagner Karl L.

Artikel/Article: Ueber die Bildung sodalithartiger Produkte aus Permutit 281-286