

Einige Basengleichgewichte im Permutit.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Von A. GÜNTHER-SCHULZE.

Bei Untersuchungen über die Molyvolumenänderung des Permutits beim Basenaustausch habe ich eine Anzahl Basengleichgewichte gemessen.

Da ich die Versuche über das Verhalten des Permutits aus Mangel an Zeit vorläufig aufgeben muß und glaube, daß die ausgeführten Messungen für Versuche anderer Autoren als orientierendes Material dienen können, möchte ich sie im folgenden veröffentlichen. Ausgangsmaterial war

1. Natriumpermutit,
2. Kaliumpermutterit,
3. Ammoniumpermutterit.

Sie waren durch 4 Wochen dauerndes Behandeln mit täglich erneuerten reinen Lösungen der betreffenden Basen hergestellt worden, nachdem der Fabrikpermutterit zur Korngröße feinen Sandes zerkleinert war. Bei den Versuchen wurden Mengen von je 20 g in 100 cem-Meßkolben gebracht und diese bis zur Einstellmarke mit der Salzlösung gefüllt. Da die Dichte des Permutits rund 2 ist, waren also die 20 g Permutit stets mit rund 90 cem Lösung in Berührung. Sie wurden einen Tag lang unter häufigem Schütteln in der Lösung aufbewahrt. Sodann wurde durch chemische Analyse von 50 cem der Lösung ermittelt, wieviel Millimol der in den Permutit einzuführenden Base in der Lösung zurückgeblieben war, und aus den erhaltenen Werten durch eine einfache Rechnung die Gleichgewichte ermittelt. Darauf wurde der Permutit gründlich gewässert und von neuem mit einer Lösung der gleichen Base in Berührung gebracht, so daß weitere Mengen der Base in den Permutit einwanderten und sich ein neues Gleichgewicht herstellte, das wie oben ermittelt wurde. Es sind also sämtliche einen bestimmten Basenaustausch betreffen-

den Versuche mit einer Permutitmenge angestellt worden. Das Ziel der Versuche war, das Mengenverhältnis

$$\left(\frac{\text{Base 2}}{\text{Base 1}} \right)_{\text{Permutit}} : \left(\frac{\text{Base 2}}{\text{Base 1}} \right)_{\text{Lösung}}$$

in Abhängigkeit von den benutzten Basen und ihren Gehalt im Permutit festzustellen.

Da stets die Volumina der Lösungen, nicht aber ihre Konzentrationen gleich waren, können Gleichgewichte, die sich bei verschiedener Konzentration der Lösungen eingestellt haben, ohne weiteres nur dann verglichen werden, wenn die ausgetauschten Basen gleiche Wertigkeit haben.¹⁾

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial: 20,6 g Natriumpermutit $\times 5\text{H}_2\text{O}$
mit 95 Millimol Natrium (Base 1).

Eingeführte Base 2	Anfangsgehalt der Lösung an Base 2 Millimol	Gleichgewicht Lösung		Gleichgewicht Permutit		2 : 1 Permutit	2 : 1 Lösung	Permutit Lösung	Gehalt des Permutits an Base 2 in % des Gesamt- basengehaltes
		Base 2 Millimol	Base 1 Millimol	Base 2 Millimol	Base 1 Millimol				
Cu··	14,1	0	14,1	14,1	80,9	0,174	<0,0007	>250	14,8
Cu··	21,1	0,71	20,4	34,4	60,6	0,569	0,0348	16,4	36,2
Cu··	21,1	3,52	17,6	52,0	43,0	1,21	0,201	6,03	54,7
Cu··	21,1	8,46	12,6	64,6	30,3	2,13	0,669	3,19	68,0
Mg··	13,3	4,08	9,26	9,3	85,7	0,080	0,441	0,245	9,7
Mg··	20,0	12,4	7,58	16,8	78,2	0,216	1,64	0,132	17,7
Mg··	20,0	15,5	4,51	21,4	73,7	0,290	3,44	0,084	23,3
Zn··	9,8	0	9,75	9,75	85,3	0,114	<0,001	>100	10,3
Zn··	14,6	3,55	11,1	20,8	74,2	0,281	0,321	0,877	21,9
Zn··	14,6	7,36	7,27	28,1	66,9	0,420	1,01	0,415	29,6
Ni··	13,4	1,12	12,3	12,3	82,8	0,148	0,0913	1,62	12,9
Ni··	20,1	6,18	13,9	26,1	68,9	0,380	0,445	0,853	27,5
Ni··	20,1	10,0	10,1	36,2	58,8	0,615	0,994	0,619	38,1
Al··	14,4	0	14,4	14,4	81,7	0,178	<0,007	> 30	15,1
Al··	21,6	0	21,6	35,9	70,3	0,608	<0,005	>100	22,7
Co··	22,4	3,75	18,7	18,7	80,6	0,244	0,201	1,215	11,6
Co··	22,4	12,3	10,1	28,8	59,1	0,434	1,213	0,358	30,3

¹⁾ Näheres siehe KORNFIELD, Der Basenaustausch im Permutit. *Z. f. Elektrochem.* (1917), 173. Ferner: ROTHMUND u. KORNFIELD, Der Basenaustausch im Permutit. I. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **103** (1918), 129; II. **108** (1919), 215.

Tabelle 2.

Ausgangsmaterial: 21,0 g Kaliumpermutit $\times 5\text{H}_2\text{O}$
mit 90 Millimol Kalium (Base 1).

Eingeführte Base 2	Anfangsgehalt der Lösung an Base 2 Millimol	Gleichgewicht Lösung		Gleichgewicht Permutit		2 : 1 Permutit	2 : 1 Lösung	Permutit Lösung	Gehalt des Permutits an Base 2 in % des Gesamt- basengehalt
		Base 2 Millimol	Base 1 Millimol	Base 2 Millimol	Base 1 Millimol				
Ba $\cdot\cdot$	43,4	9,14	34,2	34,2	55,8	0,613	0,267	2,29	38,0
Ba $\cdot\cdot$	43,4	29,6	13,8	48,0	42,0	1,14	2,153	0,53	53,3
Tl \cdot	14,1	0,225	13,8	13,8	76,2	0,182	0,0163	11,2	15,4
Tl \cdot	14,1	0,327	13,7	27,6	62,4	0,442	0,0238	18,6	30,6
Tl \cdot	14,1	0,817	13,2	40,8	49,2	0,829	0,0620	13,4	45,3
Cu $\cdot\cdot$	21,0	0,423	20,5	20,5	69,5	0,296	0,0210	14,4	22,9
Cu $\cdot\cdot$	21,0	1,55	20,8	41,4	48,7	0,851	0,075	11,4	45,9
Sr $\cdot\cdot$	31,2	7,26	23,9	23,9	66,1	0,362	0,304	1,19	26,6
Sr $\cdot\cdot$	31,2	19,13	12,0	35,9	54,2	0,663	1,59	0,417	39,9
Mn $\cdot\cdot$	24,6	10,8	13,8	13,8	76,2	0,182	0,78	0,232	15,4
Mn $\cdot\cdot$	24,6	21,4	3,3	17,1	72,9	0,235	6,49	0,036	19,0
UO $_2\cdot\cdot$	17,5	0,089	17,4	17,4	72,6	0,240	0,0051	47,1	19,3
UO $_2\cdot\cdot$	17,5	0,685	16,8	34,2	55,8	0,614	0,0408	15,1	38,0
Co $\cdot\cdot$	23,5	7,60	15,9	15,9	74,2	0,215	0,477	0,45	17,7
Co $\cdot\cdot$	23,5	11,5	12,0	28,0	62,0	0,451	0,957	0,47	31,1

Tabelle 3.

Ausgangsmaterial: 20,6 g Ammoniumpermutit $\times 5\text{H}_2\text{O}$
mit 96,5 Millimol Ammonium (Base 1).

Eingeführte Base 2	Anfangsgehalt der Lösung an Base 2 Millimol	Gleichgewicht Lösung		Gleichgewicht Permutit		2 : 1 Permutit	2 : 1 Lösung	Permutit Lösung	Gehalt des Permutits an Base 2 in % des Gesamt- basengehalt
		Base 2 Millimol	Base 1 Millimol	Base 2 Millimol	Base 1 Millimol				
Ag \cdot	23,6	0,200	23,4	23,4	73,1	0,321	0,0853	3,76	24,3
Ag \cdot	23,5	0,963	22,5	46,0	50,5	0,910	0,427	2,14	47,6
Pb $\cdot\cdot$	27,2	0	27,2	27,2	69,3	0,394	< 0,001	> 400	28,2
Pb $\cdot\cdot$	26,4	0,210	26,2	53,4	43,1	1,24	0,0802	15,5	55,4
Cr $\cdot\cdot\cdot$	21,3	2,00	19,3	19,3	76,2	0,253	0,104	2,44	20,0
Cr $\cdot\cdot\cdot$	20,7	3,90	16,8	36,1	60,4	0,598	0,232	2,58	37,4
Ca $\cdot\cdot$	25,5	6,00	19,5	19,5	77,0	0,253	0,309	0,819	20,2
Ca $\cdot\cdot$	25,5	14,1	11,4	30,8	65,7	0,469	1,24	0,378	31,9
Sr $\cdot\cdot$	29,1	6,53	22,6	22,6	73,9	0,306	0,289	1,06	23,4
Sr $\cdot\cdot$	29,1	17,1	12,1	34,7	61,8	0,560	1,42	0,400	35,9
Ba $\cdot\cdot$	34,6	3,10	31,5	31,5	65,0	0,486	0,098	4,95	32,7
Ba $\cdot\cdot$	34,6	16,7	17,0	48,5	48,0	1,01	1,00	1,01	50,3
UO $_2\cdot\cdot$	27,1	1,93	25,2	25,2	71,3	0,354	0,0766	4,62	26,1
UO $_2\cdot\cdot$	26,1	11,28	14,8	40,0	56,5	0,708	0,762	0,93	41,5
Rb \cdot	13,8	2,15	11,6	11,6	84,9	0,137	0,185	0,74	12,0
Rb \cdot	13,8	3,53	10,2	21,8	74,7	0,293	0,345	0,85	22,6

Die Ergebnisse der Versuche sind in vorstehenden 3 Tabellen zusammengestellt. Den bequemsten Überblick über das Verhalten der Basen geben die beiden letzten Spalten der Tabellen. Je größer das Verhältnis Permutit/Lösung ist, um so stärker ist die Neigung der eingeführten Base 2 in den Permutit überzugehen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß der Basenaustausch im Permutit ein Ionenvorgang ist, für den die Ionenkonzentrationen und nicht die Gesamtkonzentrationen der Basen maßgebend sind. Also spielen bei den Basengleichgewichten die Dissoziationsgrade der Komponenten und ihre gegenseitige Beeinflussung eine wichtige Rolle und man darf deshalb die bei Einführung verschiedener Basen in den gleichen Ausgangspermutit entstehenden verschiedenen Gleichgewichte nur dann miteinander vergleichen, wenn die Permutite der eingeführten Basen in reinem Zustande ungefähr gleiche Dissoziation besitzen. Ein ungefähres Maß dieser Dissoziation ist die elektrolytische Leitfähigkeit des Permutits, solange sich der Kristallwassergehalt des Permutits nicht ändert. Es dürfen also nur Basen verglichen werden, deren reine Permutite ungefähr gleiche elektrolytische Leitfähigkeit besitzen.

Nach der Leitfähigkeit lassen sich die Permutite in folgende 3 Gruppen teilen

- | | |
|--|--------------------------|
| I. Permutite der Alkalien, des Silbers und des | |
| Thalliums | 50—90 · 10 ⁻⁵ |
| II. Permutite der Erdalkalien | 9—11 · 10 ⁻⁵ |
| III. Permutite aller übrigen bisher untersuchten | |
| Basen | sehr gering |

Die Ausgangspermutite, Natriumpermutit, Calciumpermutit und Ammoniumpermutit gehören sämtlich zur Gruppe I der am stärksten dissoziierten Permutite.

Wenn also die starken Unterschiede der Gleichgewichtskonstanten Permutit/Lösung bei den verschiedenen Basen nur auf verschiedener Dissoziation beruhen, so sollte die Gleichgewichtskonstante bei Einführung von Basen der Gruppe I in die Ausgangspermutite um 1 herum liegen, bei Gruppe II von der Größenordnung 10 und bei Gruppe III sehr groß sein.

Die in der Literatur sich findenden Gleichgewichte der Basen der Gruppe I und die 3 Tabellen dieser Arbeit zeigen, daß das im großen und ganzen der Fall ist, wenn man die Gleichgewichts-

¹⁾ Z. phys. Chem. 89 (1914), 168.

konstante für geringe eingewanderte Mengen der Base 2 zugrunde legt.

Es finden sich aber auch ganz auffallende Abweichungen. In Gruppe I gehen Silber und Thallium ganz überwiegend in den Permutit, obwohl ihre Permutite stark dissoziiert sind, und in Gruppe III bleiben Nickel und Kobalt überwiegend in Lösung, obwohl ihre Permutite nur sehr schwach dissoziiert sind.

Eine Erklärung hierfür habe ich nicht finden können. Im allgemeinen läßt sich aus den Tabellen folgern, daß eine Base um so stärker in den Permutit hineingeht, je höher ihr Atomgewicht ist. Das zeigt sich besonders deutlich in der Reihe der Erdalkalien

Ausgang: NH_4 · Permutit.	
Base 2	Permutit Lösung auf 10% Austausch interpoliert
Mg	0,25
Ca	3
Sr	5
Ba	50

Blei, das von allen untersuchten Basen das höchste Atomgewicht hat, geht auch am überwiegendsten von allen Basen in den Permutit. Aber auch von dieser Regel finden sich Abweichungen. Z. B. geht Aluminium mit dem Atomgewicht 27 viel stärker in den Permutit als Cobalt und Nickel mit dem Atomgewicht 58.

Daß hier noch unbekannte Zusammenhänge vorliegen, zeigt auch die von ROTHMUND und KORNFELD¹⁾ empirisch gefundene eigentümliche Änderung der Gleichgewichte mit fortschreitendem Austausch.

Überall in der Chemie macht die Zurückführung chemischer Vorgänge auf rein elektrische Kräfte Fortschritte. Ich glaube, daß gerade die Permutitgleichgewichte geeignet sind, in dieser Richtung weiterzuhelfen, da die ausgetauschten Basen die einzigen Variablen sind, die Verhältnisse also besonders einfach liegen. Vielleicht bieten gerade die erwähnten seltsamen Abweichungen Anhaltspunkte für ein weiteres Vordringen.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **103** (1918), 129.

Charlottenburg, *Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung II.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1921.