

18. Über den Austausch von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumion an Ammoniumphosphormolybdat

von Dorothea Meier und W. D. Treadwell.

(11. XII. 50.)

Bei den einfachsten Salzen von Kalium, Rubidium und Cäsium trifft man häufig einen Anstieg der Löslichkeit, welcher der abnehmenden Gitterenergie der betreffenden Salze parallel geht. Eine Änderung der Wasserlöslichkeit in diesem Sinne besteht z. B. bei den Fluoriden von Rubidium und Cäsium, bei den Chloriden der ganzen Reihe und bei den Bromiden und Carbonaten von Kalium und Rubidium.

Die grossen komplexen Anionen, welche zum Nachweis und zur quantitativen Fällung von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumion dienen, bilden dagegen fast ausnahmslos Salze, deren Löslichkeit vom Kalium- zum Cäsiumsalz abnimmt. Die Perchlorate von Rubidium und Cäsium zeigen hierbei eine vereinzelte Ausnahme von dieser Regel, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

Tabelle 1.

Molare Löslichkeitsquotienten in Wasser.

Salz	KX/RbX	RbX/CsX	Temp.	Literatur
MF.	1,271	0,518	18°	1) 2)
MCl	0,6053	0,680	20°	1) 2)
MBr	0,758	1,015**)	*a	1) 2)
MJ	1,186	3,823	*b	1) 2)
M ₂ [Co ₃]	0,416	2,435	20°	1) 2)
M[ClO ₄]	2,403	0,785	20°	1) 2)
M[MnO ₄]	7,321	6,629	0°	1) 2)
M ₂ [PtCl ₆]	9,461	1,215	20°	1) 2)
M—N[C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃] ₂ .	2,179	1,806	20°	3)

*a) KBr(0°), RbBr(5°), CsBr(25°).

*b) KJ, CsJ(0°), RbJ(6,9°).

***) Bei RbBr/CsBr würde das Verhältnis bei Bezugnahme auf gleiche Sättigungstemperaturen noch merklich grösser.

Für eine rasche Anreicherung der einzelnen Alkalien aus Gemischen sind die Löslichkeitsunterschiede wohl ausreichend, nicht aber für die quantitative Trennung mit einer Fällungsoperation, um so

1) Handbook of Chemistry and Physics: *Hodgman* (1947).

2) Handbook of Chemistry: *Lange* (1944).

3) *Treadwell & Hepenstrick*, *Helv.* **32**, 1903 (1949).

weniger als hierbei mit der Bildung von zum Teil lückenlosen Reihen von Mischkristallen zu rechnen ist.

Es entstand daher die Frage, ob beim Basenaustausch mit einem geeigneten Bodenkörper grössere Trennleistungen zu erzielen wären. Eine Orientierung über die maximal zu erwartenden Unterschiede im Austausch von je zwei aufeinanderfolgenden Alkaliionen lässt sich mit Hilfe des *Born-Haber*'schen Kreisprozesses gewinnen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Wir betrachten zunächst gesättigte Lösungen der Alkalichloride. A_s sei die freie Bildungsenergie des festen Salzes aus dem Metall und Chlorgas von 1 Atm.; e_K^0 und e_A^0 seien die Normalpotentiale von Kation und Anion; c_s sei die Sättigungskonzentration der Lösung mit dem Aktivitätskoeffizienten α_s . Wird nun an den Elektroden ein Mol Alkalichlorid gebildet und isotherm, reversibel auf die Sättigungskonzentration gebracht, so gilt:

$$A_s = e_K^0 + e_A^0 + 2 RT \ln \frac{1}{c_s \cdot \alpha_s}. \quad (1)$$

Der Ersatz der freien Bildungsenergie A_s durch die Bildungswärme des festen Salzes U , führt zu:

$$A_s = U - T \cdot \sum S = e_K^0 + e_A^0 + 2 RT \ln \frac{1}{c_s \cdot \alpha_s}, \quad (2)$$

worin $\sum S$ in bekannter Weise die Entropieänderung der reagierenden Bestandteile bei der Bildung des Salzes darstellt.

Für unsere anfängliche Fragestellung genügt es, den Quotienten der Löslichkeiten von zwei aufeinanderfolgenden Alkalisalzen anzuschreiben. Wenn wir dies mit den Indices 1 und 2 kennzeichnen und in den Klammerausdrücken stets das Salz mit dem kleineren Alkaliion voranstellen, so ergibt sich aus Gleichung (2) mit Benützung der Aktivitäten: $a_s = c_s \cdot \alpha_s$.

$$\begin{aligned} 2 RT \ln \frac{a_{s,1}}{a_{s,2}} &= (e_{K,1}^0 - e_{K,2}^0) - (A_{s,1} - A_{s,2}) \\ &= (e_{K,1}^0 - e_{K,2}^0) - (U_1 - U_2) + T (\sum S_1 - \sum S_2). \end{aligned} \quad (3)$$

Ersetzen wir nun weiter die Differenz der Wärmetönungen ($U_1 - U_2$) von Gleichung (3) mit Hilfe des *Born-Haber*'schen Kreisprozesses durch die Differenz der Verdampfungswärmen ($\lambda_1 - \lambda_2$) der beiden Metalle, die Differenz ihrer Ionisierungsenergien ($I_1 - I_2$) und die Differenz ihrer Gitterenergien ($E_{g,1} - E_{g,2}$), so erhält man:

$$2 RT \ln \frac{a_{s,1}}{a_{s,2}} = (e_{K,1}^0 - e_{K,2}^0) + (\lambda_1 - \lambda_2) + (I_1 - I_2) - (E_{g,1} - E_{g,2}) + T (\sum S_1 - \sum S_2). \quad (4)$$

Nun sind für unsere Alkalichloride die Summanden von Gleichung (4) bekannt. Bei der Differenz der Verdampfungswärmen ($\lambda_1 - \lambda_2$) ist indessen zu berücksichtigen, dass wir die Werte benötigen, welche der Überführung der festen Metalle in die einatomigen Gase

entsprechen. Diese Werte können jedoch nicht unmittelbar aus den Tensionskurven der Metalle berechnet werden, da zumal in den Dämpfen von Rubidium und Cäsium merkliche Anteile von zweiatomigen Molekeln¹⁾ vorhanden sind. Wir haben daher die bekannten Werte der Summanden von Gleichung (4), welche in Tabelle 2 zusammengestellt sind, dazu benützt, um die Differenzen der Sublimationswärmen ($\lambda_1 - \lambda_2$) zu bestimmen.

Tabelle 2.

Invariantensummen und Gitterenergien der Alkalichloride in kcal
(bezogen auf 25° C).

	K – Rb	Rb – Cs	Numerische Daten aus
$+ 2 RT \ln \frac{c_{s,1}}{c_{s,2}}$	– 0,578	– 0,447	
$+ (e_1^0 - e_2^0)$	– 1,370	– 1,48	²⁾
$+ (I_1 - I_2)$	+ 2,998	+ 7,612	³⁾
$+ T (\sum S_1 - \sum S_2) \quad (a)$	+ 0,250	– 0,358	⁴⁾
$+ T (S_{M_1} - S_{M_2}) \quad (b)$	– 0,417	– 0,954	
$+ \frac{3}{2} RT \ln \frac{M_1}{M_2} \quad (b)$	– 0,699	– 0,388	⁵⁾
$+ (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (a)$	+ 2,344	+ 0,879	
$\quad \quad \quad (b)$	+ 2,312	+ 1,087	
$+ \sum i$	4,222	6,653	
$+ (E_{g_1} - E_{g_2})$	4,8	7,1	⁶⁾

Es lässt sich nun für viele Salzpaaire der Anwendungsbereich von Gleichung (4) dadurch wesentlich erweitern, dass man bei der Berechnung des Entropiegliedes $T(\sum S_1 - \sum S_2)$ nur den kationischen Anteil berücksichtigt und annimmt, dass der durch das Anion bedingte Anteil der Entropie in den Salzpaairen mit gemeinsamem Anion durch Kompensation weitgehend herausfällt. Es hat sich gezeigt, dass das

¹⁾ J. M. Walter & S. Barratt, Proc. Roy. Soc. [A] **119**, 259 (1928).

²⁾ W. M. Latimer, Oxydation Potentials, 284 (1938).

³⁾ Taschenbuch D'Ans & Lax, 133 (1949).

⁴⁾ Taschenbuch D'Ans & Lax, 312 (1949).

⁵⁾ W. M. Latimer, Am. Soc. **43**, 818 (1921).

⁶⁾ F. Seitz, The Modern Theory of Solids, 88 (1940).

Die von Seitz entnommenen Gitterenergien liegen zwischen den Werten von J. A. Wasastjerna, Soc. Fenn. Comment **8**, No. 2, 8 (1936), und J. E. Mayer & L. Helmholtz, Z. Phys. **75**, 22 (1932).

Entropieglied $T(\Sigma S_1 - \Sigma S_2)$ mit Hilfe einer Näherungsformel von *Latimer*¹⁾ hinreichend genau durch:

$$T(\Sigma S_1 - \Sigma S_2) = T(S_{M_1} - S_{M_2}) - \frac{3}{2} RT \cdot \ln \frac{M_1}{M_2} \quad (5)$$

dargestellt werden kann. Hierin bedeuten S_{M_1} und S_{M_2} die Entropien der beiden Alkalimetalle, M_1 und M_2 ihre Atomgewichte.

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, weichen die nach Gleichung (4) berechneten Entropiedifferenzen nur wenig von den Werten ab, die sich nach *Latimer* mit Gleichung (5) ergeben. Die unter a) angeführten Differenzen der Sublimationswärmen sind mit den beobachteten Entropiewerten berechnet, während die unter b) angeführten Werte mit Benützung der Näherungs-Gleichung (5) erhalten worden sind. Wie man sieht, besteht eine befriedigende Übereinstimmung der beiden Werte.

Die mit den Daten von Tabelle 2 berechneten Differenzen der Sublimationswärmen der Alkalimetalle stimmen übrigens gut mit den Differenzen überein, welche sich aus den Tensionsdaten der Alkalichloride mit Benützung der Gleichung:

$$\frac{RT^2}{dT} \left[\frac{dp_1}{p_1} - \frac{dp_2}{p_2} \right] = (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (6)$$

berechnen lassen. Mit den Tensionsdaten in der Zusammenstellung von *A. Eucken*²⁾ erhält man:

$$(\lambda_K - \lambda_{Rb}) = 2,5; (\lambda_{Rb} - \lambda_{Cs}) = 1,1.$$

Von *Lange*³⁾ werden ganz ähnliche Daten angegeben.

Der Vergleich der Differenz der Verdampfungswärmen mit dem Wert von Tabelle 2, welcher unter Benützung von Gleichung (4) erhalten worden ist, zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung, aus welcher hervorgeht, dass sich die Wärmeanteile, welche der Bildung von zweiatomigen Molekeln entsprechen, offenbar weitgehend kompensieren.

Mit Benützung der Formel von *Latimer* kann man für ein gegebenes Kationenpaar die Glieder auf der rechten Seite von Gleichung (4) als Konstante zusammenfassen, die bei früherer Gelegenheit von *Treadwell & Ammann*⁴⁾ als Invariantensumme Σi bezeichnet worden ist, so dass Gleichung (4) in der Form:

$$2 RT \ln \frac{a_{s,1}}{a_{s,2}} = \Sigma i - (E_{g,1} - E_{g,2}) \quad (7)$$

geschrieben werden kann. Die Werte für die Invariantensumme ergeben sich für unsere Alkalimetallpaare wie folgt:

$$\Sigma i (K, Rb) = 4,222; \Sigma i (Rb, Cs) = 6,653. \quad (8)$$

¹⁾ *W. M. Latimer*, Am Soc. **43**, 818 (1921).

²⁾ *A. Eucken*, Metallwirtschaft **15**, 27 (1936).

³⁾ *Lange*, Handbook of Chemistry, 95 (1944).

⁴⁾ *W. D. Treadwell & A. Ammann*, Helv. **21**, 1249 (1938).

Diese Werte gelten so lange, als in der Lösung der gesättigten Salze keine abnormen Aktivitätsverhältnisse, hervorgerufen durch typisch voneinander abweichende Hydratationsstufen der Kationen der Salzpaare, auftreten.

Unsere Invariantensummen Σi stimmen erwartungsgemäss mit der Differenz der Hydratationsenergien der betreffenden Kationen überein, wie aus der folgenden Gegenüberstellung mit den Daten der Ionenhydratationen nach *Latimer, Pitzer & Slansky*¹⁾ zu ersehen ist.

Tabelle 3.

$$\begin{aligned} \Sigma i (K^*, Rb^*) &= 4,2 \text{ kcal} \\ \Delta F (K^* \rightarrow K^*, aq) - \Delta F (Rb^* \rightarrow Rb^*, aq) &= 6,0 \text{ kcal} \\ \Sigma i (Rb^*, Cs^*) &= 6,7 \text{ kcal} \\ \Delta F (Rb^* \rightarrow Rb^*, aq) - \Delta F (Cs^* \rightarrow Cs^*, aq) &= 6,7 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Dem Werte von 4,2 kcal für das Paar (K^*, Rb^*) geben wir den Vorzug gegenüber 6,0. Die Verwendung dieser Daten setzt voraus, dass die betreffenden Ionen ohne Hydratwasser in das Gitter des Austauschkörpers eintreten.

Fragen wir nun nach dem Löslichkeitsverhältnis, welches für ein Folgepaar der Alkaliionen, in Verbindung mit einem besonders grossen, starren und daher wenig hydratisierten Anion zu erwarten ist, so käme hierfür nach Gleichungen (4), (5) und (7) ein von der Natur des Anions praktisch unabhängiger Wert in Betracht, sofern die Grösse des Anions schliesslich dazu führt, dass der Ersatz von Kation (1) durch Kation (2) keine merkliche Änderung mehr am Gitterabstand und damit an der Gitterenergie hervorruft. Dieser Grenzwert der Löslichkeitsverhältnisse ergibt sich nun aus Gleichung (7), wenn man hierin die Differenz der Gitterenergie = 0 setzt. Dann wird:

$$\ln \frac{a_1^0}{a_2^0} = \frac{+ \Sigma i}{2 RT} \quad (9)$$

Mit den Daten von Tabelle 2 erhält man für diese Grenzwerte der Löslichkeitsverhältnisse:

$$\frac{a_{s,K}}{a_{s,Rb}} = 35,32; \quad \frac{a_{s,Rb}}{a_{s,Cs}} = 275,5. \quad (10)$$

Hierbei sind als Näherung für die Quotienten der Aktivitäten, in Ermangelung von zuverlässigen Daten über die Aktivitätskoeffizienten der gesättigten Lösungen, die Quotienten der Löslichkeiten eingesetzt worden. Der Fehler, welcher hierdurch entsteht, dürfte im allgemeinen unter 1 kcal bleiben und könnte bei späteren Messungen

¹⁾ *W. M. Latimer, K. S. Pitzer & C. M. Slansky*, J. Chem. Phys. **7**, 108 (1939); siehe auch *E. J. W. Verwey*, R. **61**, 127 (1942); auch angeführt von *G. E. Boyd, J. Schubert & A. W. Adamson*, Am. Soc. **69**, 2828 (1947).

der Aktivitätskoeffizienten leicht als Korrektur in unsere Zahlenwerte der Gleichungen (9) und (10) und in die Werte für die Differenzen der Verdampfungswärmen ($\lambda_1 - \lambda_2$) eingesetzt werden.

In Verbindung mit sehr grossen und starren Anionen, insbesondere wenn dieselben einwertig sind, sollte sich also das Löslichkeitsverhältnis der Salzpaare den Grenzwerten von Gleichung (10) nähern, in dem Masse, als die Differenzen der Gitterenergien der betreffenden Salze verschwindend klein werden.

Überschlagsrechnungen zeigen, dass die von einem Kaliumsalz zum entsprechenden Rubidiumsalm und von diesem zum entsprechenden Cäsiumsalz zu erwartende Abnahme der Differenz der Gitterenergie bei den bekannten grossen, einwertigen Anionen meistens erheblich kleiner bleiben wird als der Betrag der Invariantensumme von Gleichung (8), so dass mit solchen Anionen das Cäsiumsalz jeweils die kleinste Löslichkeit aufweisen wird, wie dies bei den in Tabelle 1 aufgeführten Beispielen fast durchwegs der Fall ist. Auch bei den Chloroplatinaten bestimmt die Invariantensumme noch den Gang der Löslichkeiten im Sinne einer Abnahme gegen das Cäsiumsalz.

Der starke Anstieg der Adsorptionsfähigkeit vom Kalium- zum Cäsiumion im Ackerboden muss mit dem Überwiegen der Invariantensumme gegenüber den Änderungen der Gitterenergie der hier wirkenden Basenaustauscher zusammenhängen.

In Verbindung mit kleinen und mehrwertigen Anionen kann die Differenz der Gitterenergie das Übergewicht erhalten, so dass nun die Löslichkeit vom Kalium- zum Cäsiumsalz zunehmen wird. In wässriger Lösung ist dies der Fall bei den Carbonaten von Kalium und Rubidium, in alkoholischer Lösung ist die Solvation so verschoben, dass nun das Cäsiumcarbonat die grösste Löslichkeit der Reihe aufweist.

Wir haben nun vergleichende Versuche über den Kationenaustausch mit steigenden Mengen von Ammoniumphosphormolybdat durchgeführt, wobei mit Rücksicht auf die Grösse des Anions im Basenaustauscher ein vom Kalium zum Cäsium ansteigender Grad des Austausches zu erwarten war. Es sollte nun speziell untersucht werden, wie weit der Austauschgrad an die nach Gleichung (10) berechneten Grenzwerte herankommt.

Experimentelles.

Ammoniumphosphormolybdat wurde durch Fällung von Ammoniumphosphat aus nitrathaltiger salpetersaurer Lösung mit einem grossen Überschuss an Ammoniummolybdat in der Hitze dargestellt¹⁾. Dieser Niederschlag, welcher Kristallwasser und auch noch HNO_3 locker gebunden enthält, wurde durch 3stündiges Erhitzen auf $160-170^\circ$ in $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12 MoO_3 übergeführt und für die Austauschversuche verwendet²⁾.

¹⁾ Nach Versuchen von *Finkener*, Z. anal. Ch. **21**, 566 (1882).

²⁾ Siehe auch *Dora Meier*, Dissertation ETH. (1949).

Abgewogene Proben des Ammoniumphosphormolybdats wurden in einen 100-cm³-Langhalskolben mit je 50 cm³ 0,005-n. Alkalichloridlösung zur Einstellung des stationären Endzustandes geschüttelt, wobei der Kolben in einem Thermostaten auf 20° gehalten wurde. Um ein klares Filtrat zu erhalten, musste die überstehende Lösung durch eine Schicht des Kieselgurpräparates Celit abgesaugt werden. Der verwendete Celit wurde zuvor während 2 Stunden bei 1000° geglüht, um daraus allfällig vorhandene Spuren von löslichem Alkali zu verflüchtigen. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, dass der so vorbereitete Celit keine merklichen Mengen von Alkali aus unseren Lösungen aufnahm.

Mit Verwendung von wenig Waschwasser wurde das klare Filtrat in einen Messkolben von 100 cm³ gespült und daraus aliquote Teile für die Analyse entnommen.

Analyse der Filtrate: In den Filtraten wurde zur Bestimmung des Basenaustausches sowohl die Änderung der Ammoniumkonzentration als auch die Änderung der Konzentration des Alkaliions bestimmt.

Bei der Ausführung der Ammoniakbestimmung (Ammoniakmethode) wurden zur Freisetzung des Ammoniaks je 10 cm³ der Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Filtrate verwendet. Diese Proben wurden in einer Zirkulationsapparatur nach Zusatz von 5 cm³ 10-proz. Natronlauge während 50 Minuten unter Verwendung einer Vorlage von 20 cm³ 10⁻³-n. H₂SO₄, welche in den Umlaufkreis geschaltet war, destilliert¹⁾. Für die kolorimetrischen Messungen genügten von den auf 50 cm³ aufgefüllten Ammonsulfatlösungen beim Kalium 10 cm³ und bei Rubidium und Cäsium aliquote Teile von je 2 cm³. Die Gehaltsbestimmung erfolgte mit Hilfe von *Nessler*-Reagens im Stufenkolorimeter von *Zeiss*, unter Verwendung des Blaufilters Hg 436. Mit den gewählten Versuchsbedingungen wurden stets klare Lösungen erhalten, welche in 5 cm langen Küvetten kolorimetriert wurden.

Als Vergleichsprobe diente ein gleichartiges Lösungsgemisch ohne Ammoniumzusatz. Die Gehaltsbestimmungen erfolgten mit Hilfe einer Eichgeraden, bei welcher die abgelesene Extinktion *E* gegen den Gehalt der Lösung aufgetragen wurde. Die Gerade entsprach der Gleichung:

$$E = 11836 \cdot c + 0,002 \quad (\text{von } c = 1 \rightarrow 200 \gamma \text{ NH}_4). \quad (11)$$

Von den erhaltenen Ammoniumwerten wurden jeweils als Blindwert die entsprechenden Ammoniumgehalte abgezogen, welche der Bodenkörper für sich in reinem Wasser erzeugte. Da diese Ammoniumgehalte in analoger Weise kolorimetrisch und, zur Angleichung an den Bereich der Eichgeraden, in je 2 cm³ ermittelt worden waren, wurden die Ammoniumgehalte der Austauschlösungen ebenfalls auf 2 cm³ umgerechnet. In Tabelle 4 und in Figur 1 ist diese Ammoniumabgabe des Bodenkörpers an reines Wasser in Abhängigkeit der angewandten Menge des Bodenkörpers dargestellt.

Wie man sieht, zeigt der Ammoniumgehalt der Lösung einen mit der Menge des angewandten Bodenkörpers zunehmenden Anstieg. Es scheint somit ein Teil des Ammoniaks als Ammoniak durch hydrolytische Spaltung in die Lösung zu gelangen. Hierfür spricht auch unsere Beobachtung, dass in den Filtraten der Versuche von 100 → 1000 mg Bodenkörper eine Abnahme des pH-Wertes von 6,0 → 5,0 stattfand.

Die Bestimmung des Alkaliions in den Filtraten erfolgte durch Überführung in die Alkalisilikofluoride (Silikofluoridmethode), welche gewogen und nach Zusatz von reinem CaCl₂ alkalimetrisch titriert wurden²⁾.

Hierzu musste zuvor das in Lösung befindliche Ammoniumphosphormolybdat vollständig entfernt werden. Zu dem Zweck wurden die Filtrate in einem Reagenzglas zur Trockene eingedampft und während 1 Stunde auf 120–130° erhitzt. Hierauf wurde das Molybdän in einem trockenen HCl-Strom unterhalb von 450° als Acichlorid MoO₃, 2 HCl abdestilliert.

Zur Entfernung der Phosphorsäure wurde die Lösung mit einem ca. 15fachen Überschuss an frisch bereiteter Metazinnssäure geschüttelt, erhalten durch Auflösung von rein-

¹⁾ Nähere Angaben über die Ausführung der Methode siehe bei *Yvonne Schaeppi*, Dissertation ETH. (1945).

²⁾ Vgl. hierüber *W. D. Treadwell & W. König*, *Helv.* **16**, 1201 (1933).

stem Zinn in konz. Salpetersäure. Solche Metazinnsäure vermag das Phosphation rasch und vollständig zu adsorbieren, ohne dass Alkali in merklicher Menge aufgenommen wird. Der Austausch des Phosphations erfolgte wohl im wesentlichen gegen das Nitration der Metazinnsäure. Nach Analysen, welche Frl. A. Meyer im hiesigen Laboratorium ausgeführt hatte, enthält die frisch bereitete Metazinnsäure etwa 4,4 Mol-% NO_3 .

Tabelle 4.

Ammoniumgehalt in reinem Wasser mit dem Bodenkörper.

Lösungsmittel: 50 cm³ Wasser.

mg $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12 MoO ₃ : Boden- körper	Extinktion in einer 5 cm ³ Küvette	γ NH_4 in 2 cm ³
126,3	0,153	23,2
130,3	0,154	23,4
248,2	0,180	26,8
375,0	0,213	32,6
376,5	0,229	34,8
501,7	0,283	43,2
622,8	0,326	49,4
747,9	0,433	66,0
877,6	0,510	77,6
934,2	0,575	87,4
999,6	0,642	98,0

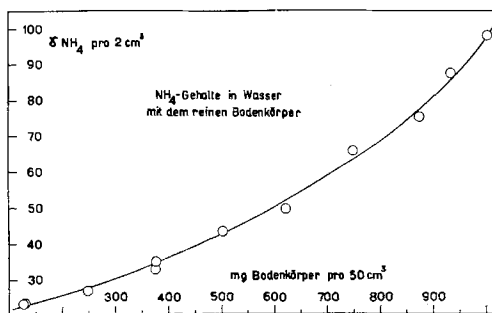


Fig. 1.

Nach dem Eindampfen des Filtrates zur Trockene wurde 3mal mit konz. HCl abgeraucht, um vorhandene Salpetersäure vollständig zu entfernen. Hierauf wurden die trockenen Chloride gewogen.

Zur Kontrolle wurden die Chloride durch Abrauchen mit frisch destillierter Flusssäure in einer Platinschale unter Zusatz von reiner hydratischer Kieselsäure in Silikofluoride übergeführt. Diese wurden nach dem Trocknen bei 120° gewogen und nach Zusatz eines Überschusses von reinem Calciumchlorid mit 0,01-n. NaOH auf Bromkresolpurpur titriert. Aus der Differenz gegenüber der angewandten Menge des Alkalis ergab sich der Anteil, welcher an das Ammoniumphosphormolybdat ausgetauscht worden war.

In den Tabellen 5—10 sind die Analysenergebnisse zusammengestellt. Figur 2 zeigt den Grad des Austausches der Alkaliionen in Abhängigkeit von der Menge des angewandten Bodenkörpers. Wie

aus den Tabellen ersichtlich ist, bezieht sich der Überschuss an $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12 MoO_3 auf den Ersatz aller zur Verfügung stehenden Ammoniumionen. Beim Versuch mit Kaliumchlorid geht der Austausch schon mit 400 mg Bodenkörper nicht über das erste Ammonium hinaus. In der Rubidiumchlorid-Reihe wird gleich bei 400 mg Bodenkörper die gesamte erste Ammoniumstufe ersetzt, während beim Cäsiumchlorid zwischen 400—438 mg Bodenkörper der Austausch über die erste Stufe hinausgreift. Ein vollständiger Ersatz des Ammoniums kommt jedoch auch bei allen Cäsiumversuchen nicht vor. Der gleichmässige Verlauf des Cäsiumaustausches von 400—800 mg Bodenkörper scheint deshalb auf eine kontinuierliche Mischkristallbildung hinzuweisen.

Austausch des Kaliums.

Lösungsmittel: 50 cm^3 0,005-n. KCl = 18,65 mg KCl (9,75 mg K)

Tabelle 5.

1. Nach der Ammoniak-Methode.

mg $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12 MoO_3 vorgelegt	401,9	500,9	605,0	704,0	800,3
n-facher Überschuss an $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12 MoO_3	2,56	3,22	3,88	4,51	5,12
γ NH_4 in 2 cm^3 Lösung	94	110	125	145	162,5
Löslichkeit von $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12 MoO_3 γ NH_4 in 2 cm^3	34,4	41,6	49,0	58,6	69,0
Effektiver Austausch: γ NH_4 in 2 cm^3	59,6	68,4	76,0	86,4	93,5
Theoret. Menge bei 100-proz. Austausch: γ NH_4 in 2 cm^3	179,6	179,6	179,6	179,6	179,6
Austausch in %	33,2	38,1	42,4	48,1	52,0

Tabelle 6.

2. Nach der Silicofluorid-Methode.

Ausgegangen von			Gefunden			% Ausbeute des Austausches			
mg K	mg (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃	n-facher Überschuss an (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃	berechnet aus			berechnet aus			Mittel
			KCl	K ₂ SiF ₆	Titration				
			mg nicht ausgetauschtes K			KCl	K ₂ SiF ₆	Titration	
9,75	401,0	2,56	6,68	6,84	6,48	31,49	29,85	33,59	31,64
9,75	497,9	3,18	6,29	6,50	6,05	35,54	33,37	37,95	35,62
9,75	600,5	3,84	5,89	6,05	5,70	38,59	37,95	41,54	39,69
9,75	704,4	4,50	5,65	5,68	5,50	43,18	41,82	43,61	42,87
9,75	801,3	5,11	5,04	5,25	4,81	48,46	46,21	50,67	48,45

Austausch des Rubidiums.Lösungsmittel: 50 cm³ 0,005-n. RbCl = 30,24 mg RbCl (21,36 mg Rb).**Tabelle 7.**

1. Nach der Ammoniak-Methode.

mg (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃ vorgelegt	402,0	500,5	602,5	700,0	800,0
n-facher Überschuss an (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃	2,56	3,20	3,85	4,48	5,11
γ NH ₄ in 2 cm ³ Lösung	188	200	213	225	240
Löslichkeit von (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃ γ NH ₄ in 2 cm ³	34,5	41,6	48,5	58,0	69,0
Effektiver Austausch: γ NH ₄ in 2 cm ³	153,5	158,4	164,5	167,0	171,0
Theoret. Menge bei 100-proz. Austausch: γ NH ₄ in 2 cm ³	179,6	179,6	179,6	179,6	179,6
Austausch in %	85,6	87,9	91,2	93,2	95,0

Tabelle 8.

2. Nach der Silicofluorid-Methode.

Ausgegangen von			Gefunden			% Ausbeute des Austausches			
mg Rb	mg (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃	n-facher Überschuss an (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃	berechnet aus			berechnet aus			Mittel
			RbCl	Rb ₂ SiF ₆	Titration				
			mg nicht ausgetauschtes Rb			RbCl	Rb ₂ SiF ₆	Titration	
21,36	400,9	2,56	3,39	3,17	3,52	84,13	85,17	83,54	84,28
21,36	499,7	3,19	2,89	2,68	3,04	86,45	87,47	85,78	86,57
21,36	598,9	3,83	2,54	2,35	2,68	88,10	89,01	87,34	88,15
21,36	700,6	4,48	2,19	1,95	2,44	89,75	90,90	88,60	89,75
21,36	802,9	5,13	2,05	1,96	2,22	90,42	90,80	89,62	90,28

Alkaliaustausch mit Ammoniumphosphormolybdat.

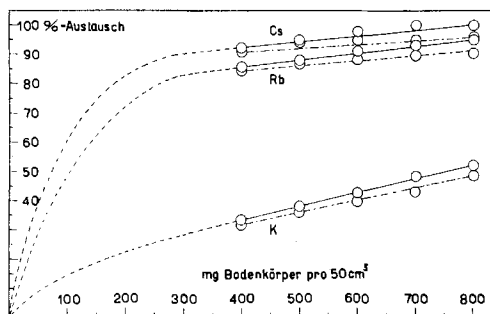


Fig. 2.

Ausgezogene Kurve: nach der Ammoniakmethode
 Strichpunktierter Kurve: nach der Silicofluoridmethode
 Einfach gestrichelte Kurve: Extrapolation

Austausch des Cäsiums.Lösungsmittel: 50 cm³ 0,005-n. CsCl = 42,1 mg CsCl (33,2 mg Cs).**Tabelle 9.**

1. Nach der Ammoniak-Methode.

mg (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃ vorgelegt	402,8	500,9	603,2	700,8	799,7
n-facher Überschuss an (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃	2,58	3,22	3,84	4,48	5,11
γ NH ₄ in 2 cm ³ Lösung	200	212	225	240	248
Löslichkeit von (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃ γ NH ₄ in 2 cm ³	34,5	41,6	49,0	58,6	69,0
Effektiver Austausch: γ NH ₄ in 2 cm ³	165,5	170,4	176,0	181,4	179,0
Theoret. Menge bei 100-proz. Austausch: γ NH ₄ in 2 cm ³	179,6	179,6	179,6	179,6	179,6
Austausch in %	92,2	94,9	97,9	100	100

Tabelle 10.

2. Nach der Silicofluorid-Methode.

Ausgegangen von			Gefunden			% Ausbeute des Austausches			
mg Cs	mg (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃	n-facher Überschuss an (NH ₄) ₃ PO ₃ , 12 MoO ₃	berechnet aus			berechnet aus			Mittel
			CsCl	Cs ₂ SiF ₆	Titration				
			mg nicht ausgetauschtes Cs			CsCl	Cs ₂ SiF ₆	Titration	
33,2	398,5	2,55	3,16	2,74	3,59	90,50	91,75	89,19	90,48
33,2	502,0	3,21	1,97	1,58	2,37	94,06	95,25	92,85	94,05
33,2	600,4	3,84	1,86	1,49	2,17	94,14	95,34	93,50	94,32
33,2	699,2	4,47	1,74	1,37	1,96	95,25	95,75	94,11	95,04
33,2	800,7	5,11	1,55	1,27	1,65	95,80	96,51	95,50	95,94

Wie aus Figur 2 zu ersehen ist, zeigt der Austausch im Bereich von 400—800 mg Bodenkörper einen linearen Verlauf, wobei aber die Extrapolation bis zum Nullpunkt der Abszisse (Bodenkörpermenge = 0) für alle drei Alkalichloride noch beträchtlichen Mengen von ausgetauschtem Alkali entsprechen würde. Da die Austauschkurve nun aber vom Nullpunkt des Koordinationssystems auszugehen hat, müssen die Kurven anfänglich steil ansteigen, um in der Gegend von m = 400 Bodenkörper asymptotisch in die beobachteten linearen Äste der Austauschkurven einmünden zu können.

Die beobachteten Kurven erwecken den Anschein, als ob der Austausch zunächst hauptsächlich von dem Platz abhängig sei, den die Oberfläche der Bodenkörperteilchen den Alkaliionen zu bieten

vermag, während die Konzentration der Lösung diese erste Stufe des Austausches nur wenig beeinflusst. An die rasch erfolgende Sättigung der Oberfläche schliesst sich dann ein langsam verlaufender Austausch nach dem Innern der Bodenkörperteilchen an, wobei der Ammoniumvorrat der Teilchen bei weitem nicht aufgebraucht wird. Wir denken uns, dass sich ein annähernd lineares Konzentrationsgefälle der Alkaliionen nach dem Innern der Teilchen hin ausbildet. Diese zweite Phase des Austausches verläuft nun offenbar um so weitgehender, je mehr Bodenkörper zur Verfügung stehen. Der lineare Verlauf der beobachteten Austauschkurven würde so eine zwanglose Erklärung finden.

Wir haben nun versucht, die beobachteten Austauschkurven mit Benützung des Steigmasses an ihrem untern Ende durch einfache Exponentialfunktionen bis zum Nullpunkt der Abszisse zu ergänzen. Diese Extrapolationen, welche einer rohen Orientierung über den Verlauf der Kurven dienen sollen, sind in Figur 2 einfach gestrichelt eingezeichnet.

Nach diesen stetig verlaufenden Kurven ändert sich der Austauschquotient (c_{M_i}/c_{M_s}), d. h. der Quotient der ausgetauschten Alkalimengen von zwei aufeinanderfolgenden Alkalien bei einer gegebenen Menge des Austauschkörpers, nach der folgenden Tabelle.

Tabelle 11.

mg Bodenkörper	100	200	300	400	500	600	700	800
(c_K/c_{Rb})	1,634	2,79	4,12	4,76	5,17	5,93	7,18	9,53
(c_K/c_{Cs})	1,297	1,595	1,73	1,91	2,25	2,63	4,40	ca. 10

Wie aus Tabelle 11 zu ersehen ist, nehmen die Austauschquotienten (c_{M_i}/c_{M_s}) mit steigender Menge des angewandten Bodenkörpers stetig zu; sie bleiben aber noch wesentlich unter den Grenzwerten von Gleichung (10). Dieser Anstieg der Austauschquotienten ist, da wir von einer Sättigungsgrenze weit entfernt sind, darauf zurückzuführen, dass mit steigender Menge des Austauschkörpers die Ausweitung des Gitters und die daraus resultierende Verminderung der Gitterenergie kleiner wird, wodurch eine Annäherung an die Grenzwerte von Gleichung (10) entsteht.

Die Austauschquotienten von Tabelle 11 sind von ähnlicher Grösse wie die Mehrzahl der Löslichkeitsquotienten der Salzpaare mit grossen komplexen Anionen von Tabelle 1.

Bei unsern Austauschversuchen ist wahrscheinlich noch keine gleichmässige Verteilung der Alkaliionen im Gitter des Bodenkörpers erreicht worden. Dennoch erscheint es von Interesse, die gefundenen

Austauschquotienten von Tabelle 11 mit den Grenzwerten von Gleichung (10) zu vergleichen. In Tabelle 12 sind zu diesem Zweck die gefundenen Austauschquotienten für $m = 700$ mg Bodenkörper den entsprechenden Grenzwerten gegenübergestellt und die durch den Austausch bedingte Abnahme der Gitterenergie mit Gleichung (7) berechnet.

Tabelle 12.

Austauschquotient beobachtet mit $m = 700$ mg Bodenkörper	Grenzwert nach Gl. (10)	Entspr. Abnahme der Gitterenergie nach Gl. (7)
$c_{K^+}/c_{Rb^+} = 7,18$	35,3	1,9 kcal
$c_{Rb^+}/c_{Cs^+} = 4,4$	275,5	4,9 kcal

Bei Quotienten (c_{K^+}/c_{Rb^+}) sind wir schon recht nahe an den Grenzwert des Basenaustausches ohne Änderung der Gitterenergie herangekommen.

Beim Quotienten (c_{Rb^+}/c_{Cs^+}) sollte dagegen durch Vermehrung des Bodenkörpers noch eine merkliche Erhöhung des Austauschquotienten erreicht werden können, wie dies in der Tat durch den Wert von Tabelle 10 (ca. 10), für $m = 800$ mg Bodenkörper angedeutet wird.

Auch gemäss der *Born'schen* Gittertheorie scheinen die obigen Energiedifferenzen von der erwarteten Grösse zu sein. Die von *G. E. Boyd, J. Schubert & A. W. Adamson*¹⁾ gefundenen Austauschgrade der Alkaliionen an Organozeolithen zeigen entsprechend der lyotropen Reihenfolge einen Anstieg des Austausches vom Kalium- zum Cäsiumion und geben in qualitativer Übereinstimmung mit unsern Invariantensummen, für das Paar Rb^+/Cs^+ den grösseren Austauschquotienten. Es wurden indessen von den Autoren keine bedeutenden Unterschiede des Austauschgrades erzielt. Die angegebenen Werte für die freie Bildungsenergie der respektiven Alkalisalze MR sind für die Berechnung der beobachteten Austauschquotienten nicht direkt verwendbar.

Wie diese Untersuchung erneut gezeigt hat, stehen für eine wirksame fraktionierte Fällung der Alkaliionen nur beschränkte Möglichkeiten zur Verfügung. Eine Verbesserung der Löslichkeitsunterschiede könnte indessen noch durch Änderung des Lösungsmittels nach kleineren Werten der dielektrischen Konstanten hin erreicht werden. Über solche Versuche zur Anreicherung der seltenen Alkylchloride gegenüber Natrium- und Kaliumchlorid soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

¹⁾ Am. Soc. 69, 2828 (1947).

Zusammenfassung.

Es werden die Löslichkeitsunterschiede von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen mit grossen, komplexen Anionen diskutiert und die maximal zu erwartenden Löslichkeitsunterschiede, entsprechend einer Differenz der Gitterenergie der betrachteten Salzpaare $E_g \cong 0$, thermodynamisch berechnet.

Im Anschluss daran werden die Ergebnisse von Austauschversuchen mit $5 \cdot 10^{-3}$ -n. Lösungen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumchlorid an einem Überschuss von Ammoniumphosphormolybdat mitgeteilt und an Hand der vorangestellten thermodynamischen Betrachtungen diskutiert.

Laboratorium für anorg. Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

19. Fluorenacene und Fluorenaphene.

Synthesen in der Indeno-fluorenreihe¹⁾.

I. Cis-Fluorenacen (Indeno-(2',1':2,3)-fluoren)

von Werner Deuschel.

(5. XII. 50.)

1. Konstitution und Vergleich der isomeren Indenofluorene.

Die 5 möglichen Indeno-fluorene A, B, C, D und E stellen mit ihrem kondensierten Ringsystem aus 2 Fünf- und 3 Sechsringen das Anellierungsprinzip in der Fluorenreihe dar. Ihre Konstitution ergibt sich aus der alternativen Angliederung von 3 Sechs- und 2 Fünfringen in linearer und angularer Richtung. Bei den linearen Isomeren treten infolge von cis- und trans-Stellung der Methylenbrücken 2 Formen auf (D und E), während bei den angularen, ausser einer trans-Form (A), noch 2 cis-Formen mit endo- und exo-Stellung der Methylenbrücken möglich sind, je nachdem, ob beide in den kleineren Winkel (C) oder aus ihm heraus gerichtet sind (B).

Wie aus den Konstitutionsformeln hervorgeht, sind die drei cis-Isomere B, C, D spiegelsymmetrisch und die lineare trans-Form E drehsymmetrisch, während die Form A unsymmetrisch gebaut ist. Man ist daher leicht versucht, die entsprechenden vollaromatischen Pentacyclen zu einem Vergleich heranzuziehen und eventuell nach einem Anellierungseffekt zu suchen, wie ihn E. Clar²⁾ für kondensierte Ringsysteme definiert hat. Da indessen noch grosse Schwierigkeiten bestehen, den inneren Bau und die energetischen

¹⁾ Herrn Professor Dr. Louis Chardonnens möchte ich für die wertvolle Anregung sowie die zahlreichen guten Ratschläge zu dieser Arbeit bestens danken.

²⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1941.