

## Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton.

Von Priv.-Doz. Dr. ULRICH HOFMANN, Prof. Dr. KURT ENDELL und Dr. DIEDERICH WILM.

A. d. anorganischen Laboratorium und dem Laboratorium fürbauwissenschaftliche Technologie der Technischen Hochschule Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie  
auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 24. Mai 1934.

(Eingeg. 19. Juni 1934.)

Mit den vorliegenden Untersuchungen versuchen wir, neues Material zur Erforschung des Tons beizubringen. Es ist auffallend, daß wir bis jetzt noch keine einwandfreie Kenntnis der Natur des Tons besitzen. Bezeichnend dafür ist, daß es für Ton noch nicht einmal eine einheitliche Definition gibt: in der Mineralogie an Stelle deren eine schwer entwirrbare Fülle von Namen für wasserhaltige Al-Silicate, von denen eindeutig das Mineral Kaolinit bekannt ist; in der Keramik versteht man unter Ton alle Tonerdesilicate von einer gewissen Plastizität, in der Bodenkunde die Fraktion  $< 2\mu$  der Pipettanalyse bei völiger Peptisierung z. B. mit Lithiumcarbonat.

### Röntgenographische Untersuchung.

Am besten bekannt ist das Mineral Kaolinit —  $2H_2O \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$  — der wesentliche Mineralbestandteil der Kaoline. Die Kristallstruktur ist durch J. W. Gruner<sup>1)</sup> ermittelt worden, vgl. Abb. 1.

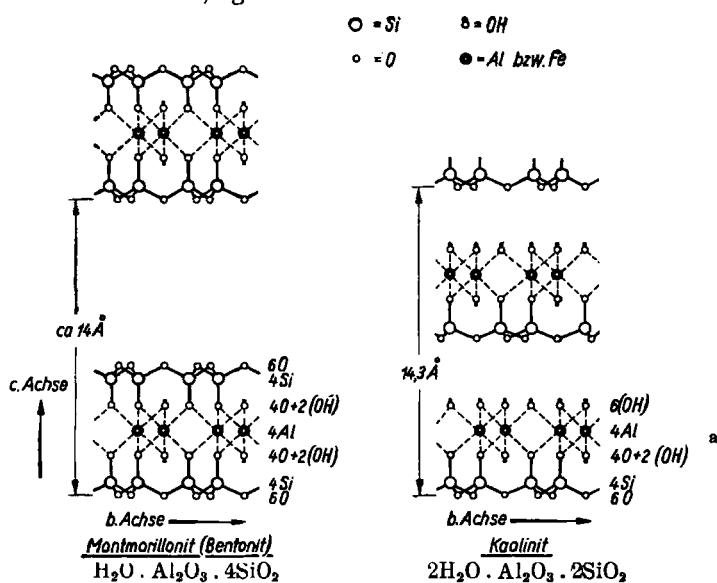


Abb. 1. Kristallestruktur von Montmorillonit und Kaolinit, schematisch. Die Schichtebenenpakete sind im Schnitt längs der b- und c-Achse dargestellt. Bei Montmorillonit entspricht der Abstand der Schichtpakete etwa dem lufttrocknen Zustand.

Die Interferenzen des Kaolinit — vgl. Abb. 5c — haben wir<sup>2)</sup> in Bestätigung früherer Untersuchungen, von denen die eingehendsten wohl O. Krause<sup>3)</sup> ausgeführt hat, in fast allen keramisch verwendeten Tonen gefunden: in unplastischen Kaolinen, feinkeramischen Kaolinen, Ballclays und in hochplastischen feuerfesten Tonen. Der Kaolinit ist das wesentliche Mineral aller dieser Tone.

Nächst verwandt sind dem Kaolinit die seltenen Minerale Dickit und Nakrit<sup>4)</sup>. Der Unterschied besteht

<sup>1)</sup> J. W. Gruner, Ztschr. Krystallogr. Mineral. (A) 83, 75 [1932].

<sup>2)</sup> K. Endell, U. Hofmann u. D. Wilm, Ber. Dtsch. keram. Ges. 14, 407 [1933].

<sup>3)</sup> O. Krause u. H. Wöhner, ebenda 13, 485 [1932].

<sup>4)</sup> J. W. Gruner, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 83, 394 [1932]; 85, 345 [1933].

nur in einer anderen Lagerung der Aluminiumsilicatschichtebenen übereinander im Kristallgitter. Nach Nagelschmidt<sup>5)</sup> besteht der Pholerit von Neurode aus Dickit.

Der Montmorillonit —  $H_2O \cdot 4SiO_2 \cdot Al_2O_3 + nH_2O$  — ist der wesentliche Mineralbestandteil der Bentonite<sup>6)</sup> und, wie wir zeigen können, der Fullererde und Bleicherden. Dieses Mineral zeigt das eigenartige Phänomen der eindimensionalen innerkristallinen Quellung mit polaren Flüssigkeiten, das bisher nur bei Graphitoxyd<sup>7)</sup> beobachtet worden ist.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>8)</sup> ergab, daß in der dem Kaolinit ähnlichen Struktur je eine Aluminiumhydroxydschichtebene auf beiden Seiten mit einer Si-O-Schichtebene kondensiert ist (Abb. 1). Diese Schichtebenenpakete sind nur durch schwache zwischenmolekulare Kräfte untereinander zusammengehalten, so daß dazwischen je nach dem Wasserdampfdruck und der Temperatur Wassermoleküle reversibel in das Gitter aufgenommen werden können unter dem Wassergehalt parallel gehender Vergrößerung des Schichtebenenabstandes (von 10—20 Å). Diese Quellung erfolgt gleichartig mit Alkohol, Aceton, Essigsäureanhydrid, Äther usw. Sie ist im Röntgenbild deutlich zu erkennen an dem umgekehrt zum Schichtebenenabstand sich ändernden Abstand der innersten Interferenz (001) (Abb. 2).

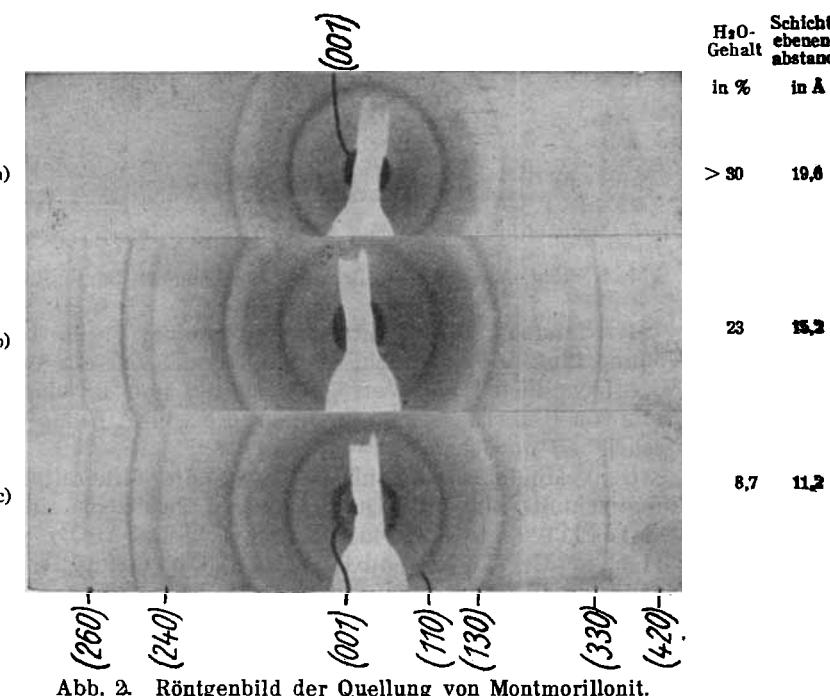


Abb. 2. Röntgenbild der Quellung von Montmorillonit.

<sup>5)</sup> G. Nagelschmidt, ebenda 87, 120 [1934].

<sup>6)</sup> P. F. Kerr, Amer. Mineralogist 17, 192 [1932].

<sup>7)</sup> U. Hofmann u. A. Frenzel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 435 [1928]. U. Hofmann, A. Frenzel u. E. Csalán, LIEBIGS Ann. 510, 1 [1934].

<sup>8)</sup> U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 86, 340 [1933].

Diese Quellung erklärt den verschiedenen Verlauf der thermischen Entwässerungskurven (Abb. 3). Während Kaolin bis  $400^{\circ}$  fast kein Wasser abgibt, und dann bei  $450^{\circ}$  beim Zusammenbruch des Kristallgitters praktisch das ganze Kristallwasser ( $14\% = 2\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ver-

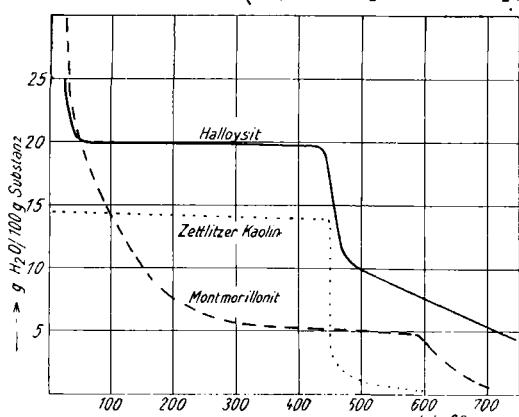
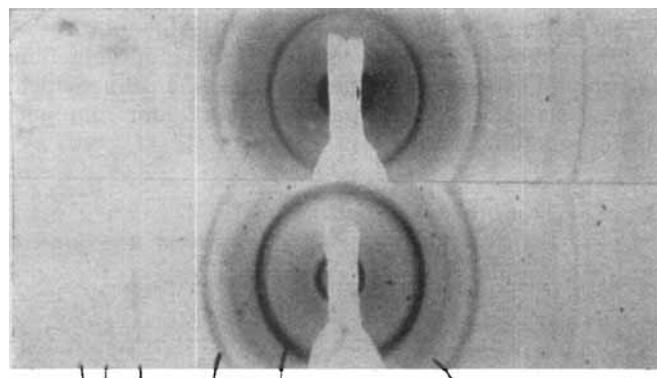


Abb. 3. Thermische Entwässerungskurven von Kaolinit, Montmorillonit und Halloysit.

liert, wird das am Kristallgitter gelöste Quellwasser des Montmorillonits schon bei niedriger Temperatur allmählich abgegeben. Bis etwa  $550^{\circ}$  kann dieses Wasser reversibel wieder aufgenommen werden. Erst wenn von  $550^{\circ}$  an das Konstitutionswasser ( $5\% = 1\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{Al}_2\text{O}_3$ ) angegriffen wird, geht auch die Quellfähigkeit verloren.

Nach Hendricks und Fry<sup>9</sup>), sowie Kelley, Dore und Brown<sup>10</sup>) ist Montmorillonit neben Halloysit der häufigste Mineralbestandteil der Bodenkolloide.



Hoch-Cristobalit-Interferenzen, Tief-Cristobalit-Interferenzen

Abb. 4. Röntgenbilder von Beidellit und Tomesti-Bentonit.

Wir fanden reinen Montmorillonit in einer Probe von Mountmorillon in Frankreich, die uns Herr A. Lacroix aus Paris freundlichst zur Verfügung stellte, und in einer Probe von Unterrupsrot in der Rhön, die von F. Heide<sup>11</sup>) beschrieben worden ist.

Dem Montmorillonit nächst verwandte Mineralien, die gleichfalls dasselbe Quellvermögen besitzen, sind Beidellit (vgl. Abb. 4a) —  $\text{nH}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  —, Putnam-Colloid und Lufkin-Colloid, von denen uns die Herren H. Jenny und L. D. Bauer aus Columbia (Missouri) Proben sandten<sup>12</sup>).

<sup>9</sup>) St. B. Hendricks u. W. H. Fry, Soil Science **29**, 457 [1930].

<sup>10</sup>) W. P. Kelley, W. H. Dore u. S. M. Brown, ebenda **31**, 25 [1931].

<sup>11</sup>) F. Heide, Chemie der Erde **3**, 91 [1928].

<sup>12</sup>) Diese Kolloide sind beschrieben bei H. Jenny, Journ. physical Chem. **36**, 2217 [1932], sowie bei L. D. Bauer u. G. M. Horner, Soil Science **36**, 329 [1933]; der Beidellit stammt von C. S. Ross. Auf Grund von Erhitzungskurven halten Orcel u. Cailleire (Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 774 [1933]) den Beidellit für eine mechanische Mischung von Kaolinit und Montmorillonit.

Der amerikanische Bentonit (Ordovician Bentonit von Wyoming<sup>13</sup>) besteht aus Montmorillonit, der meist mit feinstem Quarz vermengt ist, so daß eine mechanische Trennung beider Komponenten kaum möglich ist.

Das von E. Dittler und F. Kirnbauer<sup>14</sup>) vor kurzem beschriebene Vorkommen von Bentonit bei Tomesti in Rumänien zeigt im Röntgenbild (Abb. 4b) neben Montmorillonit deutlich die Interferenzen des Hochcristobalits<sup>15</sup>) und schwach die des Tiefcristobalits. Es ist möglich, daß der Cristobalit als Opal beigelegt ist, der nach den Untersuchungen von Levin und Ott<sup>16</sup>) meist die Interferenzen des Hochcristobalits manchmal neben wenig Tiefcristobalit zeigt. Diese Cristobalit-Beimengung erklärt den hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt dieses Bentonits.

Die innige Beimengung von Quarz oder Cristobalit in vielen Bentoniten erklärt, daß in diesen Mineralien analytisch oft vom  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Montmorillonits = 4 abweichende Werte gefunden werden<sup>17</sup>).

Eine uns aus der Türkei übersandte Erde bestand zu etwa gleichen Teilen aus Hochcristobalit und Montmorillonit.

Eine andere „türkische Erde“ war überwiegend Hochcristobalit neben wenig Montmorillonit.

In einem „natural Bentonite“, den uns Herr Bauer aus Columbia (Missouri) sandte, fanden wir neben Montmorillonit und feinem Quarz etwas Hochcristobalit.

Eine Fullererde aus Florida (XXF) enthält ebenfalls neben Montmorillonit und grobem Quarz wenig feinen Hochcristobalit.

Hochcristobalit enthält auch neben Kaolinit der sogenannte Agalmatolith von Karlsbad<sup>18</sup>). Da dieser durch Opal verfestigt ist, dürfte wohl der Hochcristobalit als Opal vorhanden sein.

Der Hochcristobalit wurde auch in verschiedenen rohen Kieselgurmassen nachgewiesen. Er scheint in der Natur erheblich weiter verbreitet zu sein, als man bisher angenommen hat. Das Auftreten der Hochcristobalitform bei Raumtemperaturen ist keineswegs geklärt, wenn man bedenkt, daß die in keramischen Materialien (Silicasteine, Steingutscherben usw.) sehr oft beobachtete Hochcristobalitform stets bei  $230^{\circ}$  bei der Abkühlung in die Tieftemperaturform unter bekannter Volumkontraktion überzugehen pflegt (vgl. auch Greig<sup>19</sup>).

Geologisch beachtlich ist vielleicht noch folgender Hinweis. In dem aus geologisch jungen tertiären Lipariten entstandenen Bentonit von Tomesti ist der über das dem Montmorillonit entsprechende  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ -Verhältnis = 1 : 4 vorhandene  $\text{SiO}_2$ -Anteil als Opal bzw. Hochcristobalit ausgebildet. In dem dem Ordovician (Unteres Silur) angehörenden, aus Lipariten entstandenen, während C. E. Marshal (Journ. Soc. chem. Ind. **50**, 462 [1931]) auf Grund mineraloptischer Untersuchungen an der Selbständigkeit des Beidellits festhält. Unsere Röntgenuntersuchung schließt die Anwesenheit nennenswerter Mengen Kaolinit aus.

<sup>13</sup>) P. F. Kerr, Economic Geol. **26**, 153 [1931].

<sup>14</sup>) E. Dittler u. F. Kirnbauer, Z. f. prakt. Geologie **41**, 121 [1933].

<sup>15</sup>) Hoch-Cristobalit nennen wir die oberhalb etwa  $230^{\circ}$  stabile Form, Tief-Cristobalit die unterhalb  $230^{\circ}$  stabile Form. Die Strukturen beider sind beschrieben von R. W. G. Wyckoff, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **62**, 189 [1925], und Th. Barth, Amer. Journ. Science [SILLIMAN] **23**, 350; **24**, 97 [1932].

<sup>16</sup>) J. Levin u. E. Ott, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **85**, 305 [1933].

<sup>17</sup>) Vgl. z. B. die systematische Zusammenstellung bei H. Salman, Die Keramik, Berlin 1933, S. 9.

<sup>18</sup>) K. Preclík, Naturwissenschaftl. Z. Lotos Prag **81**, 57 bis 62 [1933].

<sup>19</sup>) J. W. Greig, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2846, 3015 [1932].

denen Bentonit von Wyoming ist dieses überschüssige  $\text{SiO}_2$  bereits in Quarz umkristallisiert.

In einem Kalkmergel aus Langenisa-  
hofen fanden wir als Tonsubstanz (neben Kalkstein  
und Quarz) Montmorillonit.

Seinerzeit haben wir schon das Vorkommen von Montmorillonit in einem Basaltton bei Dietes-  
heim und in tropischen Tonen aus Java be-  
schrieben, die aus Lipariten entstanden sind.

Montmorillonit ist also ein weitverbreitetes Mineral.  
Im Röntgenbild ist es einwandfrei zu erkennen an der  
der Quellung entsprechenden Verlagerung der innersten  
Interferenz bei verschiedenem Wassergehalt.<sup>a)</sup>

Ein wesentlich selteneres Tonmineral ist der Hallo-  
ysit. Nach den erwähnten amerikanischen Forschern  
kommt er in Bodenkolloiden vor. Nagelschmidt<sup>20)</sup> fand  
ihn als wesentlichen Bestandteil der feinsten Schlamm-  
fraktion in einem marinen mitteloligozänen Ton von  
Mallis in Südmeklenburg.<sup>b)</sup>

Uns standen zwei verhältnismäßig reine Proben zur  
Verfügung, die eine aus Djebel Debar in Algier, die wir  
Herrn Fichter aus Digoin verdanken, und die andere aus  
Miechowitz in Oberschlesien.<sup>c)</sup>

Halloysit besitzt bekanntlich nach dem Trocknen  
bei  $100^\circ$  etwa die Zusammensetzung des Kaolinit  
 $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Untersuchung der Wasser-  
abgabe mit steigender Temperatur (Abb. 3) ergab, daß  
bis  $50^\circ$  etwa eine allmähliche Entwässerung erfolgt, daß  
dann der Wassergehalt konstant bleibt, bis zwischen  $400$   
und  $500^\circ$ , also bei derselben Temperatur wie bei dem  
zum Vergleich untersuchten Zettlitzer Kaolin, der größte  
Teil des Wassers abgegeben wird<sup>21)</sup>. Die Verwandtschaft  
mit dem Kaolin ist also auffallend. Auf diese hat auch  
schon früher neben anderen Le Chatelier<sup>22)</sup> hingewiesen.

Auch das Röntgenbild<sup>23)</sup> zeigt große Ähnlichkeit mit  
dem des Kaolins (vgl. Abb. 5 a mit c). Einen entschei-  
denden Unterschied zeigt aber die Lage der innersten  
Interferenz. Diese Interferenz kann infolge ihres klei-  
nen Glanzwinkels ( $\vartheta = 4,35^\circ$  bei CuKa-Strahlung) ebenso  
wie die entsprechende Interferenz des Montmorillonits  
nur bei sehr sorgfältiger Abschirmung des Primärstrahls  
aufgenommen werden. Sie ist daher bei allen bisher be-  
schriebenen Röntgenaufnahmen von Halloysit nicht ge-  
funden worden. Die Lage dieser inneren Interferenz  
läßt sich durch Zugabe von Wasser nicht verändern. Der  
Halloysit besitzt also kein Quellvermögen.

Nach Trocknen bei  $50^\circ$  oder über konzentrierter  
Schwefelsäure gibt der Halloysit das Röntgenbild Ab-  
bildung 5 b. Bis auf die etwas geringere Linienschärfe  
ist das Bild identisch mit dem des Kaolins, Abb. 5 c.

Röntgenbild, Analyse und thermische Entwässerung  
zeigen also einwandfrei, daß Halloysit beim Trocknen  
in Kaolin übergeht. Dieser Übergang ist irreversibel.  
Halloysit unterscheidet sich von Kaolin durch den größeren  
Schichtebenenabstand  $10,15 \text{ \AA}$  gegenüber  $7,12 \text{ \AA}$  und  
höheren Wassergehalt. Die Wasserabgabe bei  $50^\circ$  beträgt  
etwa 11%. Dem spez. Gewicht = 2,15 nach ist dieses  
Wasser vorher im Gitter gebunden, so daß der Halloysit  
etwa die Zusammensetzung  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  besitzt.

<sup>20)</sup> G. Nagelschmidt, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 87, 120 [1934]. Vgl. auch C. W. Correns, Ztschr. Dtsch. ges. 85, 706 [1933].

<sup>21)</sup> Der hierzu verwendete Halloysit von Djebel war noch  
durch Aläun verunreinigt; daraus erklären sich die absolut  
höheren Wassergehalte und die weitere Wasserabgabe über  $500^\circ$ .

<sup>22)</sup> Le Chatelier, Kieselsäure und Silikate, Leipzig 1920.

<sup>23)</sup> Hierzu wurden reine Stücke Halloysit verwendet, die  
in geringer Menge aus dem Material herauspräpariert werden  
konnten.

In Abb. 5 a ist die vorläufige Indizierung der Inter-  
ferenzen auf Grund eines rhombischen Elementar-  
körpers angegeben. Über die Kristallstrukturbestimmung  
werden wir in Kürze an anderer Stelle berichten.

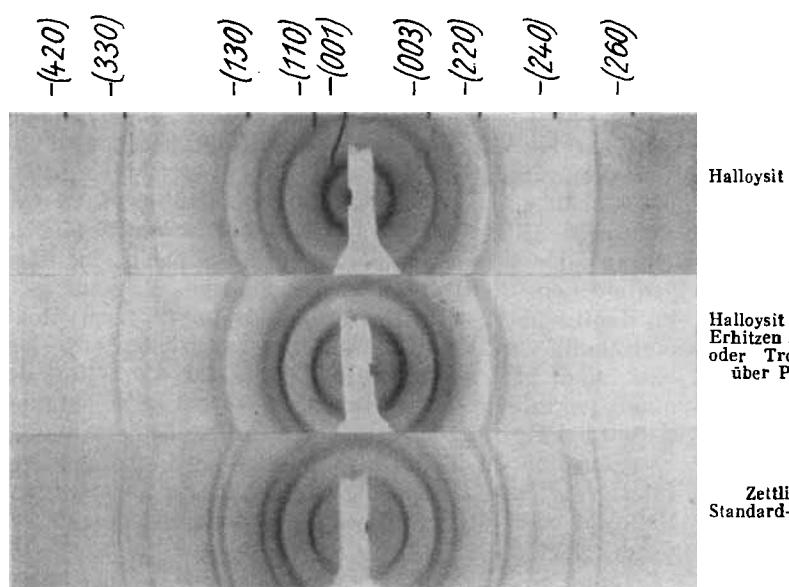


Abb. 5. Röntgenbilder von Halloysit und Kaolinit.

Der Halloysit ist also wahrscheinlich eine natürliche  
Vorstufe des Kaolins. Der Vergleich mit den synthetisch  
dargestellten Kaolinen und ihren Vorstufen von  
R. Schwarz<sup>24)</sup>, Noll<sup>25)</sup> und Dittler<sup>26)</sup> wird von Inter-  
esse sein.

Der Nachweis von Halloysit in Mineralien kann viel-  
leicht, worauf uns Herr A. Born, Berlin, aufmerksam  
machte, als Fixpunkt des geologischen Thermometers von Interesse werden, da Halloysit bereits

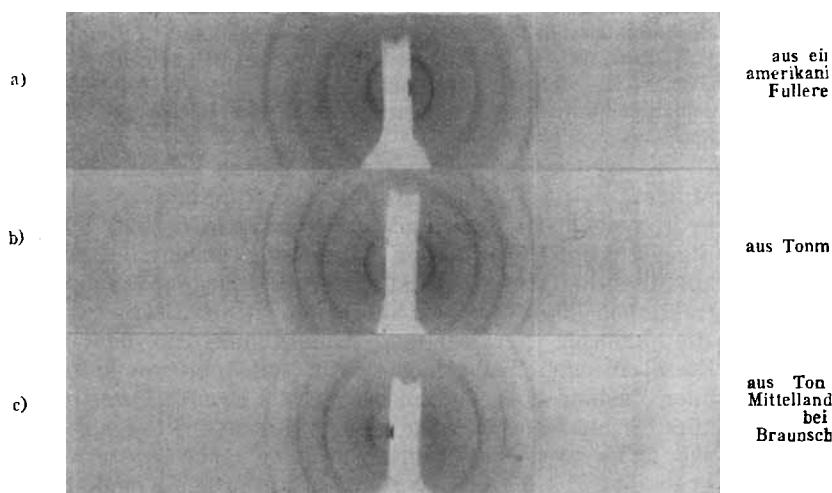


Abb. 6. Röntgenbilder der feinsten Fraktionen ( $< 2\mu$ ) von Tonen.

bei  $50^\circ$  in Kaolin übergeht, also niemals höheren Tem-  
peraturen ausgesetzt worden sein kann.

Außer diesen drei röntgenoptisch eindeutig charak-  
terisierten Mineralien gibt es sicher noch weitere. So  
fanden wir eine amerikanische Fullerde (Abb. 6a),  
die bei zunächst großer Ähnlichkeit sich von Montmorillo-  
nit dadurch unterscheidet, daß mit Wasser keine Quellung

<sup>24)</sup> R. Schwarz u. A. Brenner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1433 [1923]. R. Schwarz u. G. Trageser, Chemie d. Erde 7, 566 [1932].

<sup>25)</sup> W. Noll, Naturwiss. 20, 366 [1932]; Tschermacks Mineral. u. Petrogr. Mitt. 45, 175 [1934].

<sup>26)</sup> E. Dittler, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 211, 33 [1933].

erfolgt, und von Halloysit dadurch, daß sie beim Erhitzen auf 50° und darüber nicht in Kaolin übergeht.

Dieser Fullererde sehen sehr ähnlich die Röntgenbilder, die wir von einigen Tonmergeln nach Entfernen von Calciumcarbonat (mit verd. HCl) und grobem Quarz (durch Schlämmen) erhielten (Abb. 6 b).

Eine ähnliche Substanz fanden wir, oft neben Kaolin, in Tonböden<sup>27)</sup>, die wir zwecks einer Gemeinschaftsarbeiten mit der Preußischen Versuchsanstalt für Wasserbau untersuchten, nachdem wieder die groben Beimengungen abgeschlämmt waren und eventuell Calciumcarbonat weggelöst war (Abb. 6 c).

In allen diesen Fällen zeigte die Substanz im Röntgenbild kein Quellvermögen und ging bei über 50° nicht in Kaolin über, war also weder Halloysit noch Montmorillonit. Da die Interferenzen sonst größtenteils identisch sind, gibt diese Prüfung auf das Verhalten der innersten Interferenz die einzige sichere Unterscheidung. Es wird nötig sein, in dieser Weise die Untersuchungen nachzuprüfen, in denen bisher ohne Bestimmung dieser Interferenz aus dem Röntgenbild auf die Existenz von Halloysit oder Montmorillonit in Bodentonen geschlossen worden ist<sup>28)</sup>.

Diese Substanz, deren Röntgenbild wir in allen bisher untersuchten Tonböden neben Kaolin als wesentlichen Bestandteil der feinsten Fraktion fanden, ist vielleicht das Tonmineral der Tonböden. Dem Röntgenbild nach könnte sie identisch sein mit Montmorillonit, der bis zum Verlust des Quellvermögens (also über 550°) erhitzt worden ist. Näheren Aufschluß erwarten wir von der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung, die dadurch erschwert ist, daß die Substanz kaum von den verunreinigenden Begleitmineralien zu trennen ist.

Es ist auch möglich, daß diese Substanz zu den Glimmern gehört. Die Glimmer stehen kristallographisch den Tonmineralen sehr nahe. Zwischen Glimmer und Ton ist überhaupt kein scharfer Unterschied, denn Montmorillonit besitzt nach Abzug des Quellwassers, also z. B. über 550° erhitzt, dieselbe stöchiometrische Zusammensetzung wie der Glimmer Pyrophyllit  $H_2O \cdot 4SiO_2 \cdot Al_2O_3$ . Auch kolloidchemisch ist keine scharfe Grenze zu ziehen, denn auch Glimmer besitzen im feingemahlenen Zustand ein zwar geringes, aber sicher messbares Basenaustauschvermögen.

Es ist fraglich, wieweit neben diesen kristallisierten Mineralien noch wirklich amorphe Aluminiumsiliciumhydroxyde in den Tonböden vorkommen und deren Eigenschaften beeinflussen. Die hohe Streuschwärzung auf den Röntgenbildern aller dieser feinsten Schlämme fraktionen könnte darauf hindeuten. Andererseits gehen alle amorph hergestellten Aluminiumhydroxyde und Kieselsäuregele beim Lagern von selbst in den kristallinen Zustand über, so daß wir es, wie es auch Correns<sup>29)</sup> kürzlich ausgesprochen hat, für wahrscheinlicher halten, daß alle wesentlichen anorganischen Bestandteile des Tons kristallisiert sind. Die Größe der Kristalle liegt freilich weit im kolloiden Gebiet ( $< 1 \mu$ ), und die Regelmäßigkeit ihres Gitterbaues wird auch nicht die der reinen makroskopisch kristallisierten Mineralien erreichen.

Wie überraschend häufig der kristallisierte Zustand auftritt, zeigen ja gerade die schon erwähnten Untersuchungen von J. Levin und E. Ott<sup>30)</sup>, die ergeben haben, daß die Opale — und wie wir fanden auch Kieselgur —, die man bisher für amorph, für erstarrte Gele hielt,

<sup>27)</sup> Untersucht wurden ein Ziegelton aus dem Havelgebiet, zwei Tone vom Mittelandkanal bei Braunschweig, ein Ton von Ottmachau in Schlesien, ein submariner Ton vom Belt.

<sup>28)</sup> Vgl. Hendricks u. Fry, Kelley, Brown u. Dore, sowie Nagelschmidt, I. c.

<sup>29)</sup> C. W. Correns, I. c.

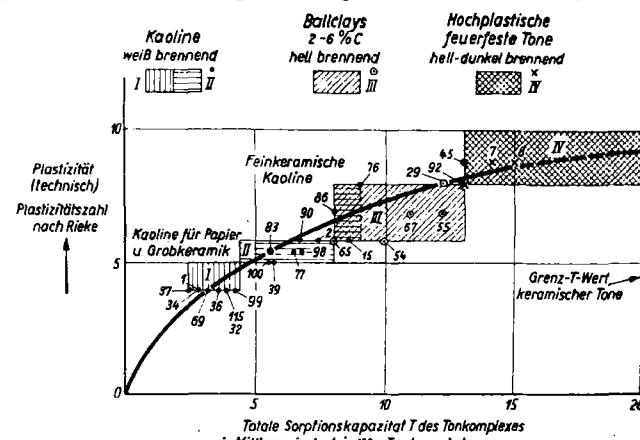
<sup>30)</sup> J. Levin u. E. Ott, I. c.

kristallin sind und meistens als Hauptbestandteil den Hochcerstobalit enthalten.

#### Kolloidchemische Untersuchung.

Unsere kolloidchemischen Untersuchungen der Tone beruhen auf der von Pauli und Valko<sup>31)</sup> entwickelten Theorie der Kolloide, die seit Jahren mit Erfolg auf die Erforschung der Sorptionsverbindungen des Bodens angewandt wird<sup>32)</sup>. Sie wurde von P. Vageler<sup>33)</sup> erstmals auf die keramischen Tone übertragen. Die grundlegende Vorstellung ist die, daß es sich bei der Sorption von Ionen (und Wasser) durch Tone nicht um Oberflächenkräfte besonderer Art handelt, wie es von der älteren Schule angenommen wurde, sondern um chemische Vorgänge<sup>34)</sup>. Die chemischen Valenzen der in der Kolloidoberfläche liegenden Atome, die im Kolloidteilchen (oder im Kristall) nicht mehr vollständig abgesättigt sein können, sättigen sich ab, indem sie aus der umgebenden Flüssigkeit Ionen binden. Der Basenaustausch an diesen Kolloidektrolyten ist ein chemischer Vorgang wie die Umsetzung von Salzen in wässriger Lösung, nur besitzt das eine Ion ungewöhnliche Größe, es ist das Kolloidteilchen — in unserem Fall der Tonkristall.

Alle Kaoline haben austauschfähige Basen. Unsere früheren Untersuchungen zeigten, daß diese austauschfähig gebundenen Basen (im wesentlichen Na, K, Ca, Mg) das keramische Verhalten wesentlich beeinflussen. Die Bestimmung der Summe dieser Basen ergibt den von Hissink eingeführten S-Wert (in Milliäquiv./100 g Trockensubstanz); zuzüglich der austauschfähig gebundenen H- und Al-Ionen die Totale Sorptionskapazität T (ebenfalls in Milliäquiv./100 g Trockensubstanz<sup>35)</sup>).



Die Plastizität wurde dabei mit der Methode nach *Atterberg-Rieke* bestimmt, durch Ermittlung der Differenz des Wassergehalts im formgerechten Zustand und bei der Ausrollgrenze (bei der 3 mm starke Stäbchen zu zerbröckeln anfangen). Diese Methode ist praktisch gut bewährt, wenn auch eine exakte, eindeutig definierte Methode zur Messung der Plastizität immer noch höchst wünschenswert bleibt.

Aber nicht nur die Gesamtmenge der gebundenen Basen, sondern auch deren chemische Natur ist von Bedeutung. Abb. 8 zeigt, wie sich die Plastizität<sup>36)</sup> und Trockenschwindung von Spergauer Kaolin (Nr. 15) ändert, wenn man durch Umsetzung mit Natriumoxalat das Ca gegen Na austauscht.

Dieses Ergebnis, daß die plastischen Eigenschaften der Tone abhängig sind von der Menge und chemischen Natur der an der Oberfläche austauschfähig gebundenen Basen, ist eine Bestätigung der schon früher besonders von *O. Ruff*<sup>37)</sup> ausgesprochenen Annahme, daß für das plastische Verhalten nicht allein physikalische Ursachen,

hohe Na-Gehalte in Bodentonen auf den Basenaustausch mit dem Meerwasser zurückzuführen.

Halloysit besitzt einen kleinen T-Wert = 6 und dementsprechend geringe Plastizität. Das Vorkommen in Algier findet an Stelle von Kaolin in der südfranzösischen feinkeramischen Industrie Verwendung.

Die Bestimmung der austauschfähigen Basen an Montmorillonit-Tonen — also an Bentoniten und Bleicherden — ergibt für diese Werte von T = etwa 80, also ein Vielfaches über den höchsten Werten, die für Kaolin gefunden wurden. Entsprechend hat auch die Plastizität abnorme Werte, Plastizitätszahl = 15–20. Es lag nahe, hier an einen Zusammenhang zwischen Basenaustauschvermögen und Bleichwirkung zu denken.

Bekanntlich ist, um gute Bleichwirkung zu erhalten, eine Aktivierung der rohen Bleicherden notwendig, die bisher am besten durch Kochen mit konz. Salzsäure durchgeführt wird. Für diese Aktivierung gab es bisher keine befriedigende Deutung<sup>40)</sup>. *P. Vageler* und *K. Endell*<sup>41)</sup> vermuteten, daß diese Aktivierung darauf beruht, daß durch die Einwirkung der Salzsäure die austauschfähigen

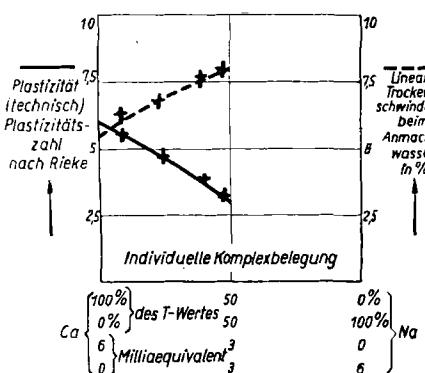


Abb. 8. Einfluß der Natur der austauschfähigen Basen auf Plastizität und Trockenschwindung bei Spergauer Kaolin (T = 8) Nr. 15.

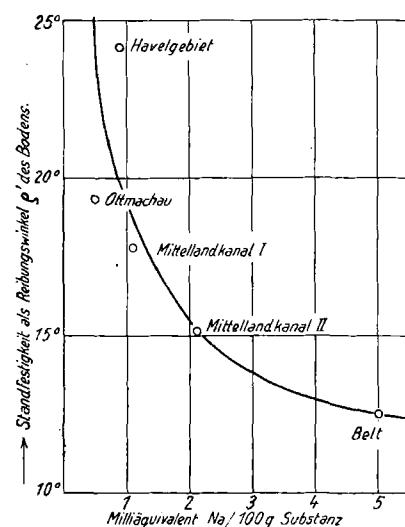


Abb. 9. Standfestigkeit von Tonböden und Abhängigkeit vom Gehalt an austauschfähigen Na-Ionen.

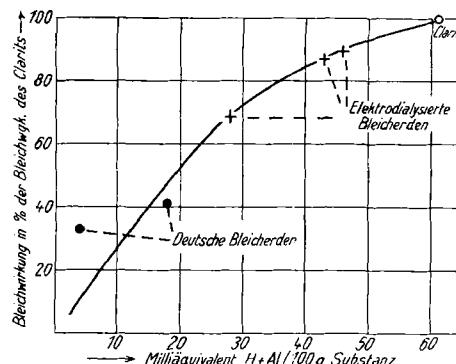


Abb. 10. Bleichwirkung von elektrodialysierten und mit HCl aktivierten Bleicherden (Clarit).

sondern vielmehr chemische Reaktionen in oberflächenaktiven Schichten maßgebend sind. Hierzu stimmen gut die Ergebnisse von *Gruner*<sup>38)</sup>, daß die Plastizität durch das Dipolmoment der zum Anmachen verwendeten Flüssigkeit entscheidend beeinflußt wird.

Die Übertragung dieser Anschauungen auf die Untersuchung der Statik von Tonböden, die wir in Gemeinschaft mit der Preußischen Versuchsanstalt für Wasserbau in Angriff genommen haben, zeigt in vorläufigen Versuchen, daß auch hier die Standfestigkeit des Bodens (für die der Reibungswinkel  $\varphi'$  ein in der Bodenstatik bewährtes Maß ist) eindeutig mit der Menge der austauschfähig gebundenen Na-Ionen abnimmt (vgl. Abb. 9). Der kolloidchemischen Untersuchung eröffnet sich hier ein weites Gebiet<sup>39)</sup>.

Es ist interessant, daß der Na-Gehalt des Belttons, der unter dem Meer liegt, besonders hoch ist. Offenbar sind so

gebundenen Basen durch Wasserstoff ersetzt werden. Dann müßte diese Aktivierung auch durch elektrodialytische Entfernung der Basen möglich sein. Den Beweis bringt Abb. 10. Die Bleichwirkung ist hier in Prozenten der Wirkung einer bestens mit Salzsäure aktivierte Bleicherde (Clarit) angegeben. Die Abszisse gibt die Menge der austauschfähig gebundenen Wasserstoffionen zuzüglich der ähnlich wirkenden Aluminiumionen in Milliequiv./100 g Trockensubstanz an. Die Bleichwirkung ist eindeutig durch die Menge dieser H + Al-Ionen bedingt. Die elektrodialysierten Bleicherden erreichen fast die Bleichwirkung des Clarits<sup>42)</sup>.

Danach ist anzunehmen, daß die Bleichwirkung darauf beruht, daß die mit Wasserstoff- event. auch Aluminiumionen belegten Tonteilchen, die „Tonsäure“, die immer irgendwie basisch reagierenden Farbstoffe durch Bildung einer chemischen Verbindung aus den zu bleichenden Ölen adsorbieren. Der Adsorptionsvorgang kann also in diesem Fall auf eine einfache chemische Reaktion

<sup>36)</sup> Diese Nummern entsprechen den Nummern der Abbildungen und unserer früheren Veröffentlichung, Ber. Dtsch. keram. Ges. 14, 407 [1933].

<sup>37)</sup> *O. Ruff*, ebenda 5, 50 [1924/25]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 133, 187, 193, 220 [1924]; 173, 14, 373 [1928].

<sup>38)</sup> *E. Gruner*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 215, 1 [1933]; s. a. diese Ztschr. 46, 747 [1933].

<sup>39)</sup> Über diese Gemeinschaftsarbeit mit der Preußischen Versuchsanstalt für Wasserbau in Berlin über die Kolloidstruktur und Statik von Tonböden werden wir in kurzem ausführlich berichten.

<sup>40)</sup> Vgl. *O. Eckart* u. *A. Wirzmüller*, Die Bleicherden, Braunschweig 1929, S. 55 u. f.

<sup>41)</sup> D. R. P. 597 716 [1932].

<sup>42)</sup> Diese Vorstellungen sind in jüngster Zeit von *P. G. Nutting* bestätigt worden, The Bleaching Clays, Washington 1933, Bureau of Standards.

der adsorbierenden Oberfläche mit dem zu adsorbierenden Stoff zurückgeführt werden.

### Über das Problem des Allophan.

Man hat bisher vielfach, auch in jüngster Zeit<sup>43)</sup>, das Sorptionsvermögen und die plastischen Eigenschaften der Tone, insbesondere der keramischen Tone, auf eine Beimengung an einer amorphen, chemisch nicht definierten Substanz, dem Allophan, zurückgeführt. Dieser Allophangehalt würde bestimmt durch die Menge des bei kombinierter Anwendung von Salzsäure und Natriumcarbonatlösung löslichen Tonanteils<sup>44)</sup> und aus der Differenz von Kaolingehalt, die aus dem beim Kaolinzerfall bei 450° abgegebenen Wasser ermittelt wurde<sup>45)</sup>. So werden für Zettlitzer Kaolin (Nr. 2) etwa 10% Allophan und 90% Kaolinit angegeben, für Wildsteiner Blauton 20% Allophan und 80% Kaolinit.

Diese Gründe, die zur Einführung der Allophanbeimengung führten, sind nicht zwingend. Auch reiner Kaolinit wird durch Salzsäure angegriffen, nur in geringem Maß als die hochplastischen Tone<sup>46)</sup>. Es ist möglich, daß hier nur ein Korngrößeneffekt vorliegt. Ebenso ist der Entwässerungsvorgang beim Kaolin noch nicht vollkommen geklärt<sup>47)</sup>.

Nun konnten wir zeigen, daß die Substanzen, die man als reinen, zumindest hochprozentigen Allophan betrachtete — wie Bolus und Walkerde (= Bleicherde), Halloysit, Montmorillonit, Bentonit —, eindeutige kristalline Verbindungen mit definierter Kristallstruktur sind und durchaus keine undefinierten amorphen Gele. Ob solche und somit Allophan in reinem Zustand vorkommen, ist höchst fraglich<sup>48)</sup>.

Der eindeutig kristallisierte reine Montmorillonit besitzt das mehrfache Sorptionsvermögen (S- und T-Wert) der plastischsten Kaoline (als etwa Wildsteiner Blauton Nr. 7) und weit größere Plastizität. Es ist also durchaus nicht nötig, zur Erklärung dieser Eigenschaften in den Kaolinen eine amorphe Allophansubstanz anzunehmen. Andererseits läßt sich röntgenoptisch einwandfrei widerlegen, daß etwa die Plastizität der Kaoline durch beigemengten Montmorillonit bedingt ist. Er müßte sonst im Röntgenbild des Wildsteiner Blautons, besonders nach Zerfall des Kaolingitters bei 450° deutlich zu erkennen sein, was nicht der Fall ist. Es erscheint also durchaus möglich, daß die Träger des Basenaustausches und damit der Plastizität die Kaolinitkristalle selbst sind.

Dann sollten die Unterschiede in erster Linie durch Unterschiede in der Größe der Oberfläche bei den verschiedenen Kaolinen bedingt sein. Wir haben nun versucht, ob sich dementsprechende Unterschiede in der Kristallgröße nachweisen lassen, in ähnlicher Weise, wie sich die Größe der aktiven Eigenschaften von Kohlenstoff durch Unterschiede in der Kristallgröße erklären

<sup>43)</sup> W. Noll, Chemie der Erde 6, 1 [1930]. E. Gruner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 215, 1 [1933].

<sup>44)</sup> Vgl. van Bemmelen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 66, 322 [1910]. Vgl. Keppeler, Ber. Dtsch. keram. Ges. 3, 257 [1922].

<sup>45)</sup> G. Linck, Chemie der Erde 3, 370 [1927]. G. Calsow, ebenda 2, 415 [1925/26]. H. Boege, ebenda 3, 341 [1927/28]. H. Lehmann u. W. Neumann, Ber. Dtsch. keram. Ges. 12, 327 [1931].

<sup>46)</sup> Vgl. C. W. Correns, I. c. und Sitzungber. d. Naturf. Ges. zu Rostock (3) 4, 30 [1933]; sowie Thiebaut, Bull. Soc. Sciences Nancy, Sér. IV, 2, 509 [1925].

<sup>47)</sup> Vgl. H. Hirsch u. W. Dawihl, Ber. Dtsch. keram. Ges. 14, 97 [1933]. O. Koerner u. H. Salmang, in „Die Keramik“, Berlin 1933, S. 52.

<sup>48)</sup> Eine Probe von Allophan aus Miezo in Columbien erwies sich als Hydrargillit, vgl. auch ähnliche Beobachtungen von Rinne, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 60, 63 [1924].

lässt<sup>49)</sup>). Die Abhängigkeit vieler Eigenschaften der Kaoline wie Wasserdampfaufnahme, Trockenschwindung und Bruchfestigkeit von der Korngröße hat schon J. Stark<sup>50)</sup> zeigen können.

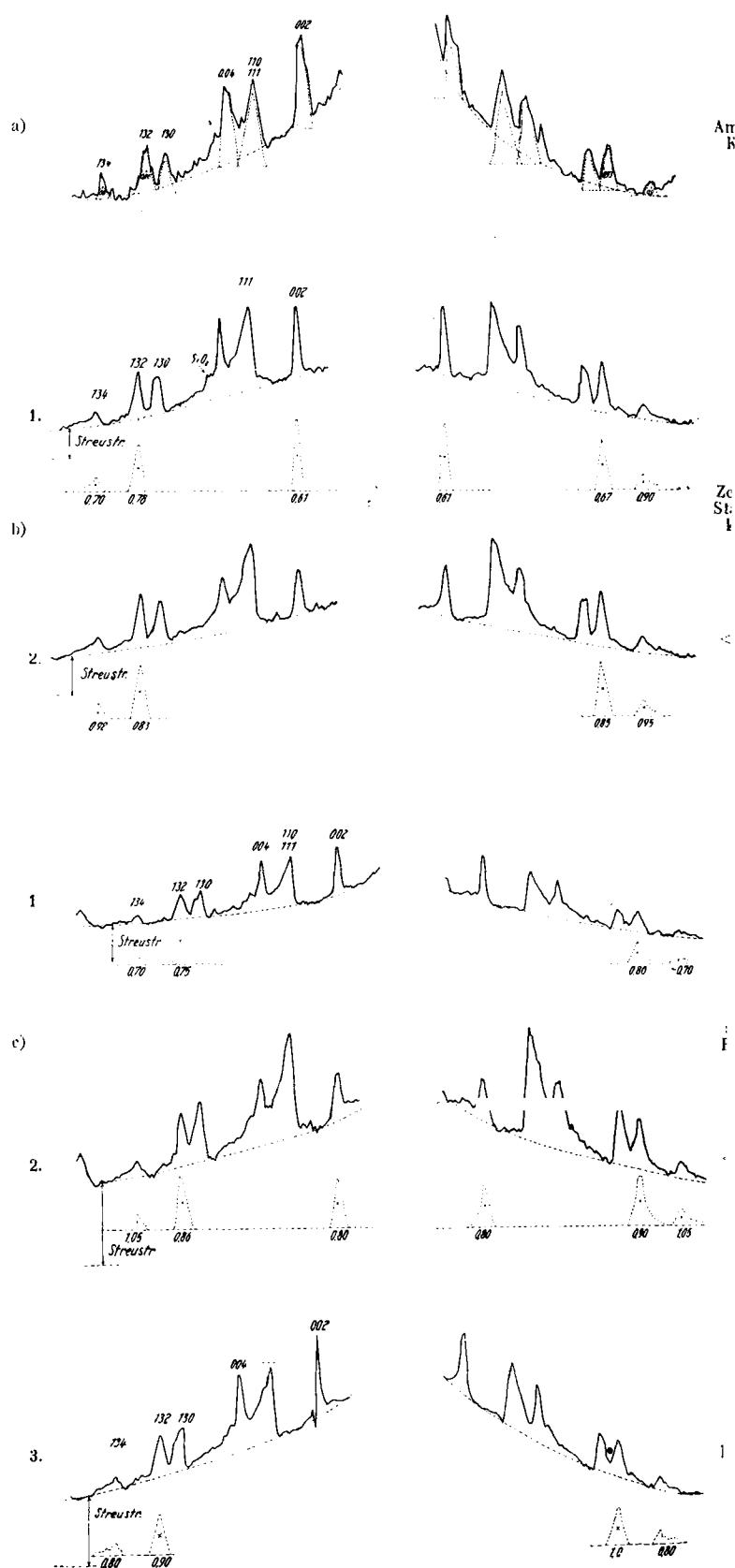


Abb. 11. Photometerkurven von keramischen Tonen (Tonmineral: Kaolinit) mit geringster, guter und höchster Plastizität.

<sup>49)</sup> Vgl. U. Hofmann, diese Ztschr. 44, 841 [1931]. W. Lemcke u. U. Hofmann, ebenda 47, 37 [1934].

<sup>50)</sup> J. Stark, Phys.-techn. Untersuchung keramischer Kaoline, Leipzig 1922.

Die ersten Untersuchungen der Kristallgröße von Kaolin mit Röntgenstrahlen<sup>51)</sup> schienen auch eine Zunahme der Interferenzbreiten — entsprechend einer Abnahme der Kristallgröße mit steigender Plastizität der Kaoline — zu zeigen. Die genauere Untersuchung an Präparaten, die entsprechend dem Absorptionsvermögen mit Collodium oder Collolith verdünnt waren, ergab aber, daß die Unterschiede in der Interferenzbreite unterhalb der Fehlergrenze bleiben, so daß ein einwandfreier Unterschied zwischen unplastischen Kaolinen (Amberger Kaolin Nr. 34) und hochplastischen keramischen Tonen (Wildsteiner Blauton Nr. 7) nicht festzustellen ist. Die Photometerkurven in Abb. 11 zeigen auch die außerordentliche Ähnlichkeit der Röntgenbilder.

### Textur

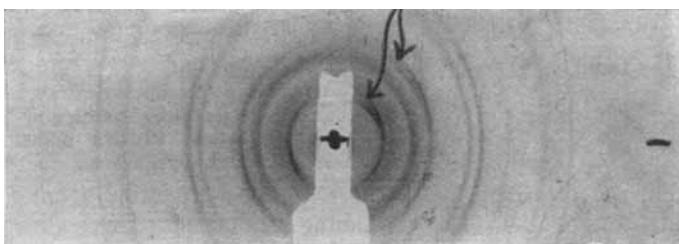


Abb. 12. Textur der (002)- und (004)-Interferenz bei Zettlitzer Kaolin.

Solche Photometerkurven erhält man, indem man den Röntgenfilm längs der Äquatorlinie in einem von einer genau konstant gehaltenen Lichtquelle ausgehenden und durch einen etwa  $\frac{1}{20}$  mm breiten Spalt abgeblendeten Lichtstrahl fortbewegt und zu jeder Filmstellung die Lichtdurchlässigkeit mit Hilfe einer Photozelle mißt. Diese Lichtdurchlässigkeit steht in bestimmter Beziehung zur Schwärzung und damit zu der auf den Film aufgestrahlten Intensität der abgebeugten Röntgenstrahlung. Man trägt als Ordinate die Schwärzung, als Abszisse die Filmstellung auf und erhält einen Kurvenzug, aus dem sich deutlich die Interferenzen als annähernd gleichschenklige Dreiecke herausheben und so der Intensitäts- oder Halbwertsbreiten-Messung zugänglich sind.

Bei allen Aufnahmen war es außerordentlich schwierig, die (002)- und (004)-Interferenz texturfrei zu erhalten. Diese Textur (Abb. 12) ist in derselben Weise wie bei grobkristallinen Graphiten durch eine Ordnung der ausgeprägte Plättchen darstellenden Teilchen beim Einfüllen in das Röhrchen zur Röntgenaufnahme zu erklären<sup>52)</sup>. Sie beweist umgekehrt die plättchenartige anisodimensionale Gestalt der Kaolinkristalle<sup>53)</sup>, auch in der feinsten Fraktion. Aus einigen texturfreien Aufnahmen läßt sich die Dicke der Kaolinkristalle zu etwa 200 Å und darüber schätzen. Die Ausdehnung in den Plättchenebenen (a- und b-Achse des monoklinen Gitters) ist dann noch wesentlich größer.

Die röntgenoptische Teilchengrößenbestimmung erfaßt nur das Gebiet unterhalb 200 Å. Die optischen Messungen setzen erst über 5000 Å ein. Die Unterschiede in der Kristallgröße könnten also bei den Kaolinen gerade in dem mit beiden Methoden nicht erforschbaren Gebiet liegen. Die Menge der insgesamt sorbierbaren Basen — höchstens 15 Milliäquiv./100g Trockensubstanz — ist nicht so groß, daß sie eine Kristalloberfläche verlangte, die Kristallgrößen unter 200 Å entspricht. Es ist also möglich, daß doch die Größe der Kaolinkristalle für die Plastizität verantwortlich ist und daß sie nur innerhalb des

<sup>51)</sup> Ber. Dtsch. keram. Ges. 14, 421 [1933]. Nach dem Verfahren von v. Laue, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 64, 115 [1926], und R. Brill, vgl. Kolloid-Ztschr. 55, 164 [1931]. Es wurde mit divergentem Licht und Vollzylinderpräparaten gearbeitet, die infolge der Verdünnung mit Collodium im Verhältnis 1:1 als nicht absorbierend betrachtet werden konnten.

<sup>52)</sup> F. Ebert, Dissertation, Greifswald 1925.

<sup>53)</sup> Diese plättchenförmige Gestalt der feinsten Kaolinteilchen ist auch von Le Chatelier (l. c.) und anderen Forschern aus optischen Beobachtungen vermutet worden.

Gebietes liegt, das weder optisch noch röntgenographisch meßbar ist.

Eine gewisse Stütze kann man hierfür darin finden, daß bei der Sedimentanalyse der Kaoline nach Peptisieren mit Lithiumcarbonat<sup>54)</sup> die Menge der Teilchen unter 2 μ mit der Plastizität zunimmt (Abb. 13). Hierbei ist interessant, daß diese feinsten Teilchen jeweils identische Röntgenbilder mit dem rohen Kaolin zeigen (Abb. 11). Auch die allerfeinsten Zentrifugate, z. B. bei Wildsteiner Blauton (vgl. Abb. 11 c, 3), geben noch identische Interferenzbilder, enthalten also einwandfrei Kaolinitkristalle. Eine mechanische Trennung in Kaolinit und amorphen Allophananteil ist also einwandfrei nicht erfolgt, weder beim Sedimentieren, noch beim Zentrifugieren.

Der Nachweis von Kaolinitkristallen in den feinsten Fraktionen des Kaelins schließt nicht aus, daß diesem nicht noch röntgenoptisch unsichtbare amorphe Allophansubstanz beigegeben ist. Eine solche Beimengung sollte die Streustrahlung gegenüber der Interferenzintensität stark erhöhen.

Ein gutes Maß für die Streustrahlung haben wir erhalten, indem wir bei  $\vartheta = 25^\circ$  die Höhe der Streustrahlungskurve über der Schleierschwärzung des Filmes in der absoluten Schwärzung S proportionalem Maßstab maßen, und dividierten durch die Intensität der Interferenz (132), die in  $\text{cm}^2$  durch Planimetrierung erhalten wurde.

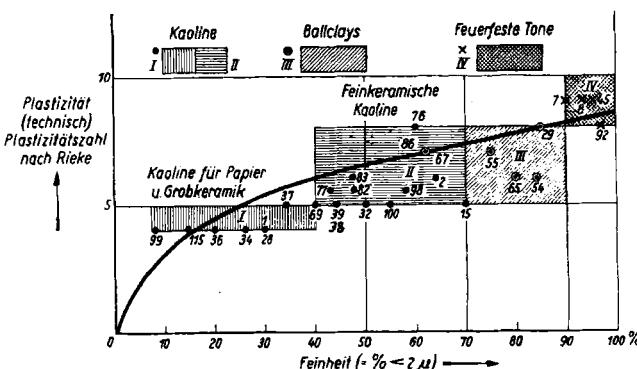


Abb. 13. Plastizität und Feinheit keramischer Tone.

Tabelle 1 zeigt, daß bei Zettlitzer Kaolin und bei Wildsteiner Blauton die feinsten Teilchen keine intensivere Streustrahlung geben als das Rohprodukt, daß also eine Anreiche-

Tabelle 1. Relative Intensität der Streustrahlung zur Intensität der (132) Interferenz.

Zettlitzer Standard-Kaolin	{	roh . . . . .	0,87
		< 2 μ . . . . .	0,90
Wildsteiner Blauton	{	roh . . . . .	1,94
		< 2 μ . . . . .	1,84
		feinstes Zentrifugat .	1,90

rung an amorpher Materie in den feinsten Teilchen nicht gefunden wird. Wildsteiner Blauton zeigt höhere Streustrahlung als Zettlitzer Kaolin. Dies kann aber auch durch größere Kristalloberfläche bedingt sein.

Das Problem des Allophangehaltes in den keramischen Kaolinen ist somit zwar noch nicht eindeutig geklärt, wir halten es aber für wahrscheinlicher, daß die Plastizität und die Sorptionsfähigkeit der Kaoline nicht auf einer beigemengten Fremdstanz beruhen, sondern Eigenschaften der Oberfläche der Kaolinitkristalle sind.

### Ort des Basenaustauschs am Kristallgitter.

Es ist nun von Interesse, an welchen Stellen des Kristallgitters der Basenaustausch der Tone erfolgt. Bei den Zeolithen können wir nach den Untersuchungen von Taylor, Schiebold und anderen vermuten, daß der Basen-

<sup>54)</sup> Über die Methoden vgl. Ber. Dtsch. keram. Ges. 14, 424 [1933].

Tabelle 2. Kennzeichen der zur Zeit näher bekannten kristallisierten Tonminerale.

Nr.	Vorkommen in	Kristallgitter $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis	Wasserabgabe mit der Temperatur	Basenaustauschfähigkeit (S-Wert nach Hissink) in Milläquivalent je 100 g Trockensubstanz
1	Keramischen Tonen	Kaolinit 1 : 2	Hauptmenge geht fort mit dem Gittereinsturz bei ca. $450^\circ$	3—15
2	Bentoniten, Bleicherden	Montmorillonit zeigte eindimensionale Quellung des Gitters, die bis $550^\circ$ rever- sibel ist 1 : 4	Das gelöste Wasser geht stetig fort bis etwa $200^\circ$ das Kristallwasser (ca. 5%) erst von $550^\circ$ an	60—80
3	Halloysitgemengen von Djebel Debar, Algier	Halloysit geht bei $50^\circ$ in Kaolinit über 1 : 2	a) bei ca. $50^\circ$ b) bei ca. $450^\circ$ (Kaolinitzerfall)	ca. 6 (?) (bezieht sich auf das Halloysit- Algier-Gemenge)
4	einigen Fullererde, Tonböden, Tonmergeln	unbekannt 2 u. 3 nahe verwandt, geht aber bei $50^\circ$ nicht in Kaolinit über und quillt nicht	unbekannt	wahrscheinlich 20—30 unsicher, da einigermaßen wohldefinierte Proben bishe- nicht zu erhalten waren

austausch sich innerhalb des Kristallgitters abspielt, da das Innere durch Gitterkanäle für nicht zu große Ionen zugänglich ist<sup>55</sup>.

Bei den Montmorillonit-Tonen legt der Zusammenhang des Basenaustausches mit der Quellung des Kristallgitters die Annahme nahe, daß die austauschfähigen Basen nicht nur an der äußeren Kristalloberfläche gebunden sind, sondern auch innerhalb des Kristalls an den Schichtebenen selbst. So könnten die Basen die H-Atome der Hydroxylgruppen der Aluminiumhydroxyd-Schichtebenen ersetzen, die durch das Sechsringnetz der darüber bzw. darunter liegenden SiO-Schichtebenen erreichbar sind (Abb. 1). Für diese Bindung innerhalb des Kristalls spricht, daß nur die quellfähigen Montmorillonit-Tone die abnorm hohen Werte der Sorptionskapazität T geben. Erhitzt man Montmorillonit auf  $600^\circ$ , so daß die Quellfähigkeit verloren geht, so sinkt der T-Wert auf 6, also auf den üblichen Wert, den auch Halloysit und die wenig sorptionsfähigen Kaoline besitzen. Gegen eine Bindung der austauschfähigen Basen innerhalb des Kristallgitters spricht, daß die röntgenoptisch sichtbare Quellung gleichartig erfolgt, wenn fast alle Basen durch H ersetzt sind, wie wenn sie durch Na oder Ca ersetzt sind, während die sichtbare Quellung mit Wasser ganz verschieden verläuft. Na-Bentonit hat unter Wasser ein etwa 20mal so großes Sedimentvolumen wie Ca-Bentonit und ein 30mal so großes wie H-Bentonit<sup>56</sup>). Beide Vorgänge scheinen nebeneinander zu verlaufen: die innerkristalline Quellung unabhängig von der Basenbelegung, die zwischenkristalline Quellung direkt von ihr abhängig als Folge des von den gebundenen Ionen angezogenen Hydratationswassers (Schwammwassers). Die absolute Menge der gebundenen Basen läßt die Frage nicht entscheiden: Die Menge der Basen erscheint sehr groß bei der Annahme, daß alle Basen an der Kristalloberfläche gebunden sind — da sich auch bei Bleicherden keine Interferenzverbreiterung nachweisen läßt, die Kristallgröße also etwa  $200 \text{ \AA}$  beträgt —, und sie erscheint sehr klein, wenn alle H-Ionen des Kristallgitters reaktionsfähig sein sollten.

Bei den Kaolinen muß jedenfalls die Bindung der austauschfähigen Basen an der Kristalloberfläche erfolgen.

<sup>55</sup>) Vgl. E. Schiebold, Kristallstruktur der Silikate II, Berlin 1933; siehe auch W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, Leipzig 1929, S. 404 ff.

<sup>56</sup>) Dieser äußerlich sichtbaren Quellung geht auch die Tixotropie parallel, vgl. H. Freundlich, O. Schmidt u. G. Lindau, Kolloidchem. Beih. 36, 43 [1932].

gen, da das Gitterinnere bei Zimmertemperatur absolut unzugänglich ist. Diese Bindung an der Oberfläche eines Tonkristalls kann man sich etwa so vorstellen, wie es Abb. 14 zeigt.

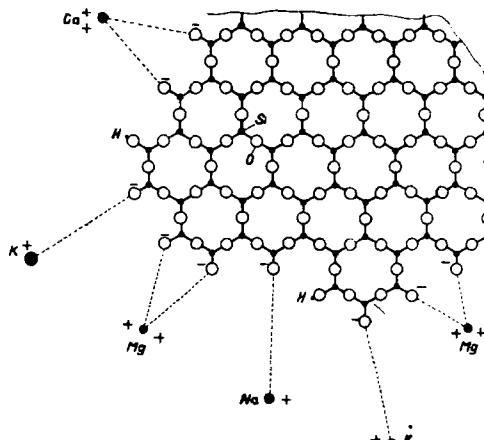


Abb. 14. Schematische Darstellung der Bindung der austauschfähigen Basen an den Rändern einer Si-O-Schichtebene eines Tonkristalls.

Das Bild stellt eine Ecke einer Si-O-Schichtebene eines Tonkristalls in Vertikalprojektion dar. Die Si-Atome sind nach drei Richtungen über O-Atome zu dem Sechsringnetz verknüpft. Die vierte Valenz der Si-Atome bindet nach oben die Al-Hydroxyd-Schichtebene (vgl. die Bilder der Kristallstruktur des Kaolinit und Montmorillonits Abb. 1). In der Kristalloberfläche an den Rändern der Schichtebene sind die Si-O-Bindungen abgeschnitten. Die nur noch mit einer Valenz an die Si-Schichtebene gebundenen O-Atome binden („adsorbieren“) als negativ einwertige O-Ionen Kationen wie H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup> dissoziieren beim Eintragen des Tons in Wasser verschieden stark (Na zehnmal so stark wie Ca) in die umgebende Flüssigkeit; dies wird schematisch durch den großen Abstand von der Schichtebene zum Ausdruck gebracht. Die H-Atome dissoziieren nur in sehr geringem Maß (geringe Säurestärke der „Tonsäure“); dies wird durch ihre Lage dicht an den O-Atomen zum Ausdruck gebracht.

Der Darstellung liegt zugrunde, daß die an die Oberfläche gebundenen Basen zumindest zum Teil an die SiO-Schichtebenen gebunden sind, was durchaus wahrscheinlich ist. Nach den Ergebnissen von S. Mattson<sup>57</sup>) über Gehalt an austauschfähigen Kationen und SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis des Tons ist es durchaus wahrscheinlich, daß die Kationen an den Rändern

<sup>57</sup>) Vgl. Sante Mattson, Soil Science 28, 179 [1929].

der Si-O-Schichtebenen gebunden werden, und daß die — nur bei hohem Säuregehalt des Elektrolyten — an der Oberfläche gebundenen Anionen an den Rändern der Aluminiumhydroxyd-Schichtebenen gebunden werden.

Die Darstellung zeigt, daß wir bei aller Vorsicht heute doch schon imstande sind, das chemische Verhalten der aktiven Oberflächen mit der Kristallstruktur der Kolloidteilchen in Verbindung zu bringen und dafür klare, nur wenig schematisierte Darstellungen zu geben.

Wir hoffen, daß die Fortsetzung unserer Untersuchungen dazu beitragen wird, ein zunehmend klareres Bild über das Wesen des Tons und seiner Eigenschaften zu gewinnen.

#### Zusammenfassung.

1. Die durch die röntgenographischen und kolloid-chemischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse

über die heute einigermaßen bekannten Tonminerale zeigt die Tabelle 2 auf S. 546.

2. Der über die Montmorillonit-Zusammensetzung ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4$ ) hinaus vorhandene  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in manchen Bentoniten kristallisiert je nach dem geologischen Alter, bei den jüngeren tertiären Bentoniten (Tomești, Rumänien) als Hochcristobalit, bei älteren silurischen Ordovician-Bentoniten (Wyoming, U.S.A.) als Quarz aus.

3. Die Menge und Art der austauschfähigen Basen beeinflussen das plastische Verhalten der Kaoline, wie die Standfestigkeit von Bodentonen.

4. Die Aktivierung der Bleicherden beruht auf den Austausch der Basen gegen Wasserstoff. Die so gebildete „Tonsäure“ bewirkt die Bleichung.

Verfasser danken Fr. E. Buchholz für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen und der Photometrierungen. [A. 82.]

## Fortschritte der physiologischen Chemie seit 1929.

### III. Vitamine\*).

#### B-Vitamine

(Eingeg. 29. Mai 1934.)

Von Priv.-Doz. Dr. TH. WAGNER-JAUREGG, Kaiser Wilhelm-Institut f. medizin. Forschung, Abtlg. Chemie, Heidelberg.

Die Entwicklung der biologischen Erforschung dieser Gruppe wasserlöslicher Vitamine ist gekennzeichnet durch eine immer weitere Aufteilung in Einzelfaktoren, so daß man gegenwärtig bereits sechs B-Vitamine ( $\text{B}_1$ ,  $\text{B}_2$  usw.) unterscheidet. Die Prüfung im Tauben- und Rattenversuch hat gezeigt, daß nicht alle diese Stoffe für beide Tierarten Vitamine darstellen; beispielsweise benötigen nur Tauben, nicht dagegen Ratten das Vitamin  $\text{B}_3$ . Man zählt zu dieser Klasse von Vitaminen übrigens auch einige Ernährungsfaktoren (Y-Faktor, antianämische Faktoren, H-Vitamin, Physin usw.), welche mit den eigentlichen B-Vitaminen die Wasserlöslichkeit und das hauptsächlichste Vorkommen in Hefe und Leber gemein haben. Neben spezifischen Ausfallserscheinungen erzeugt ihr Fehlen in der Nahrung in manchen Fällen als gemeinsames Symptom Wachstumsstillstand. Ob alle in der Literatur beschriebenen Faktoren tatsächlich existieren, erscheint noch fraglich<sup>1)</sup>; andererseits besteht die Möglichkeit, daß wir heute noch gar nicht alle Vertreter dieser Vitamingruppe kennen. Hier sollen nur die biologisch und chemisch genauer untersuchten Vitamine  $\text{B}_1$ ,  $\text{B}_2$  und  $\text{B}_4$  behandelt werden<sup>1a)</sup>.

#### Vitamin $\text{B}_1$ .

##### Antiberiberi- oder antineuritisches Vitamin<sup>1b)</sup>.

Chemische Zusammensetzung. Im Jahre 1926 stellten B. C. P. Jansen und W. F. Donath dieses Vitamin aus Reiskleie in Form von Kristallen dar, denen

\*) Bereits erschienen sind die Abschnitte I. Naturstoffe, vgl. diese Ztschr. 47, 247, 271, 286, 290, 294, 315, 318, 351 [1934]; II. Enzyme, ebenda 47, 447, 451, 475, 491, 515 [1934], und III. Vitamine, ebenda 47, 523 [1934].

<sup>1)</sup> Siehe dazu z. B.: R. C. Lewis, Journ. Nutrition 6, 559 [1930].

<sup>1a)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der neueren Forschungsergebnisse findet man in den Artikeln von A. Winterstein u. C. Funk in G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, 4. Bd., S. 1067 (1933), Verlag J. Springer, Berlin; und A. Winterstein u. K. Schön in W. Weichardt, Ergebnisse der Hygiene, Bakteriologie usw., XIV. Bd., S. 454 (1933), Verlag J. Springer, Berlin.

<sup>1b)</sup> In der japanischen Literatur auch als Oryzanin bezeichnet.

sie die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  zuschrieben. Nach B. C. P. Jansen, H. W. Kinnersley, R. A. Peters und V. Reader<sup>2)</sup> entsprach von einem derartigen Präparat einer  $\text{B}_1$ -Einheit im Taubenversuch eine Tagesdosis von 9  $\gamma$ , im Rattenversuch eine solche von 5  $\gamma$  (peroral). 1932 machten A. Windaus, R. Tschesche, H. Ruhkopf, F. Laquer und F. Schultz<sup>3)</sup> die unerwartete Feststellung, daß im Molekül dieses Vitamins außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auch noch Schwefel enthalten ist und daß es die Summenformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$  besitzt. Wie Tabelle 1 zeigt, stimmen die Analysen von Präparaten anderer Autoren teils auf Formeln, die ein  $\text{H}_2\text{O}$  mehr enthalten (Hydrat?), teils deuten sie auf einen Minder- bzw. Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff hin. Auch bezüglich der biologischen Wirksamkeit bestehen geringe Unterschiede.

Tabelle 1.

Autoren	Ausgangsmaterial (Ausbeute an Vit.- $\text{B}_1$ -Hydrochlorid)	Summenformel	Einer Tauben-Einheit entsprechen:
1. A. Windaus u. Mitarbeiter . .	70—80 mg aus 100 kg Brauereihefe	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$ (+ $\text{H}_2\text{O}$ )	1,4—3,3 $\gamma$
2. S. Ohdake <sup>4)</sup> . .	100—250 mg aus 20 kg mit $\text{B}_1$ gemästeter Pferdehefe	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ )	2,5 $\gamma$
3. A. G. van Veen <sup>5)</sup>		$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	
4. B. C. P. Jansen, J. P. Wibaut, P. J. Hubers u. P. W. Wiardi <sup>6)</sup>	Reiskleie	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	

<sup>2)</sup> Biochemical Journ. 24, 1824 [1930].

<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 204, 123 [1932]; Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Mathem. Phys. Kl. 1932, 342. R. Tschesche, Chem.-Ztg. 56, 166 [1932].

<sup>4)</sup> Proceed. Imp. Acad., Tokyo 10, 95 [1934]; Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 10, 71 [1934].

<sup>5)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 1178 [1930]; 50, 610 [1931]; 51, 265, 279 [1932]. Chem. Ztrbl. 1931, I, 1126. Ztschr. physiol. Chem. 208, 125 [1932].

<sup>6)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52, 366 [1933].