

## Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton.

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

A. d. anorganischen Laboratorium und dem Laboratorium für bauwissenschaftliche 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 völliger Peptisierung z. B. mit Lithiumcarbonat.

## Röntgenographische Untersuchung.

Am besten bekannt ist das Mineral Kaolinit —  $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  — der wesentliche Mineralbestandteil der Kaoline. Die Kristallstruktur ist durch J. W. Gruner<sup>1)</sup> ermittelt worden, vgl. Abb. 1.

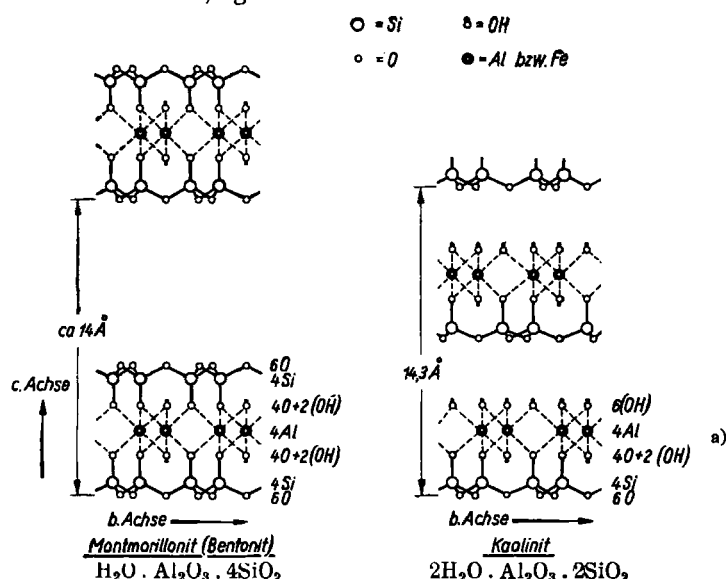


Abb. 1. Kristallstruktur von Montmorillonit und Kaolinit, schematisch. Die Schichtebenenpakete sind im Schnitt längs der b- und c-Achse dargestellt. Bei Montmorillonit entspricht der Abstand der Schichtpakete etwa dem lufttrockenen Zustand.

Die Interferenzen des Kaolinites — 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 Tönen gefunden: in unplastischen Kaolinen, feinkeramischen Kaolinen, Ballclays und in hochplastischen feuerfesten Tönen. Der Kaolinit ist das wesentliche Mineral aller dieser Töne.

Nächst verwandt sind dem Kaolinit die seltenen Mineralien 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 Aluminiumsilicateschichtebenen übereinander im Kristallgitter. Nach Nagelschmidt<sup>5)</sup> besteht der Pholerit von Neurode aus Dickit.

Der Montmorillonit —  $\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$  — ist der wesentliche Mineralbestandteil der Bentonite<sup>6)</sup> und, wie wir zeigen können, der Fullererden 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 Aluminiumhydroxidschichtebene 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).

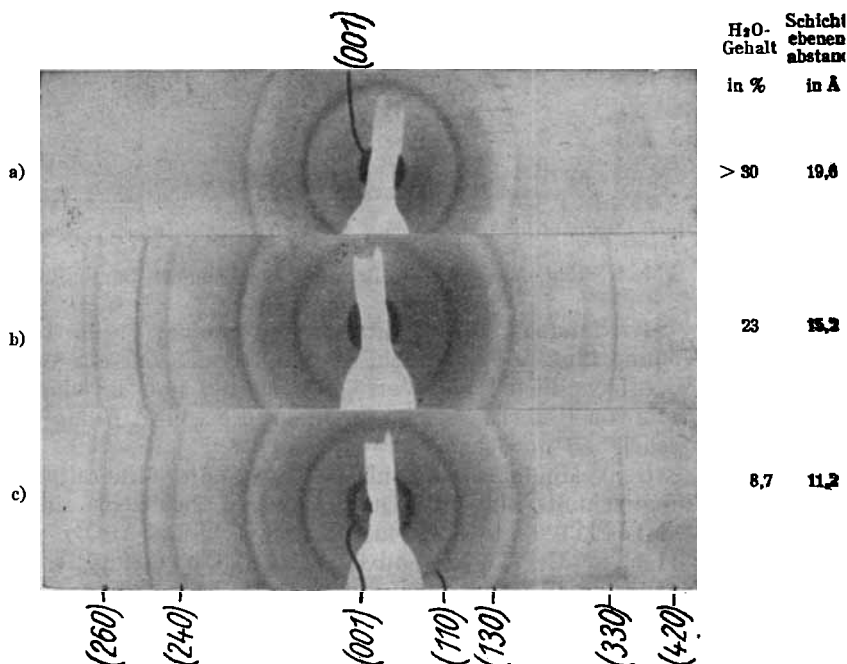


Abb. 2. Röntgenbild der Quellung von Montmorillonit.

<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. Csaldn, 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° fast kein Wasser abgibt, und dann bei 450° beim Zusammenbruch des Kristallgitters praktisch das ganze Kristallwasser ( $14\% = 2\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ver-

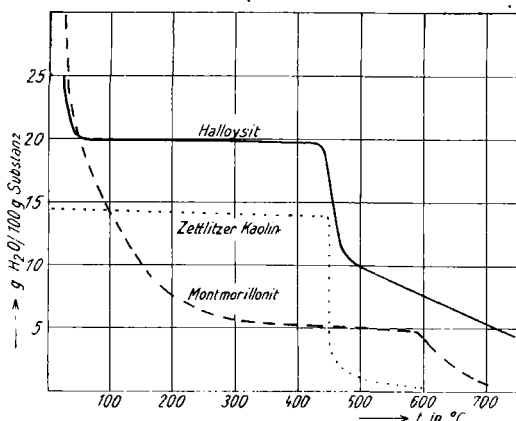


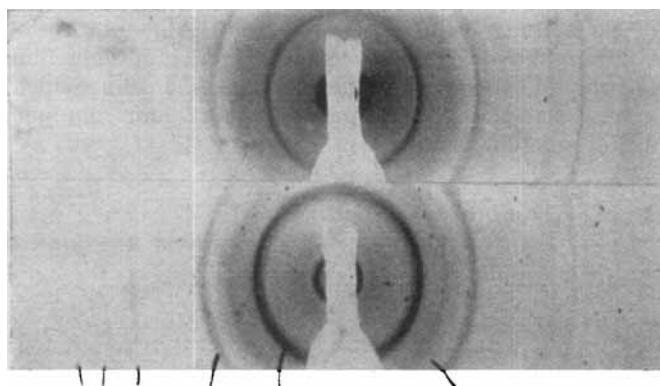
Abb. 3. Thermische Entwässerungskurven von Kaolinit, Montmorillonit und Halloysit.

liert, wird das am Kristallgitter gelöste Quellwasser des Montmorillonits schon bei niedriger Temperatur allmählich abgegeben. Bis etwa 550° kann dieses Wasser reversibel wieder aufgenommen werden. Erst wenn von 550° 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.

Beidellit

Bentonit von Tomesti = Montmorillonit und Opal



Hoch-Cristobalit-Interferenzen, Tief-Cristobalit-Interferenzen

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

Wir fanden reinen Montmorillonit in einer Probe von Montmorillon 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) —  $n\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  —, Putnam-Colloid und Lufkin-Colloid, von denen uns die Herren H. Jenny und L. D. Baver 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. Baver u. G. M. Horner, Soil Science **36**, 329 [1933]; der Beidellit stammt von C. S. Ross. Auf Grund von Erhitzungskurven halten Orcey u. Cailière (Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 774 [1933]) den Beidellit für eine mechanische Mischung von Kaolinit und Montmoril-

Der amerikanische Bentonit (Ordovician Bentonit von Wyoming<sup>13)</sup>) besteht aus Montmorillonit, der meist mit feinstem Quarz vermennt 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 beigemischt ist, der nach den Untersuchungen von Levin und Ott<sup>16)</sup> meist die Interferenzen des Hochcristobalits manchmal neben wenig Tiefcristobalit zeigt. Diese Cristobalit-Beimischung erklärt den hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt dieses Bentonits.

Die innige Beimischung 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 Baver aus Columbia (Missouri) sandte, fanden wir neben Montmorillonit und feinem Quarz etwas Hochcristobalit.

Eine Fullererde aus Florida (XXF) enthielt gleichfalls 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 (Silicasteinen, Steingutscherben usw.) sehr oft beobachtete Hochcristobalitform stets bei 230° 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 Bentonit, 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° stabile Form, Tief-Cristobalit die unterhalb 230° 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. Salmang, Die Keramik, Berlin 1933, S. 9.

<sup>18)</sup> K. Preclik, 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 Langenisarhofen fanden wir als Tonsubstanz (neben Kalkstein und Quarz) Montmorillonit.

Seinerzeit haben wir schon das Vorkommen von Montmorillonit in einem Basaltton bei Dietesheim und in tropischen Tonen aus Java beschrieben, 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.

Ein wesentlich selteneres Tonmineral ist der Halloysit. Nach den erwähnten amerikanischen Forschern kommt er in Bodenkolloiden vor. Nagelschmidt<sup>20)</sup> fand ihn als wesentlichen Bestandteil der feinsten Schlammfraktion in einem marinen mitteloligozänen Ton von Mallis in Südmecklenburg.

Uns standen zwei verhältnismäßig reine Proben zur Verfügung, die eine aus Djebel Debar in Algier, die wir Herrn Fichter aus Digoïn verdanken, und die andere aus Miechowitz in Oberschlesien.

Halloysit besitzt bekanntlich nach dem Trocknen bei 100° etwa die Zusammensetzung des Kaolinites  $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Untersuchung der Wasserabgabe mit steigender Temperatur (Abb. 3) ergab, daß bis 50° etwa eine allmähliche Entwässerung erfolgt, daß dann der Wassergehalt konstant bleibt, bis zwischen 400 und 500°, 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 entscheidenden Unterschied zeigt aber die Lage der innersten Interferenz. Diese Interferenz kann infolge ihres kleinen Glanzwinkels ( $\vartheta = 4,35^\circ$  bei  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) ebenso wie die entsprechende Interferenz des Montmorillonits nur bei sehr sorgfältiger Abschirmung des Primärstrahls aufgenommen werden. Sie ist daher bei allen bisher beschriebenen Röntgenaufnahmen von Halloysit nicht gefunden worden. Die Lage dieser inneren Interferenz läßt sich durch Zugabe von Wasser nicht verändern. Der Halloysit besitzt also kein Quellvermögen.

Nach Trocknen bei 50° oder über konzentrierter Schwefelsäure gibt der Halloysit das Röntgenbild Abbildung 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 Å gegenüber 7,12 Å und höheren Wassergehalt. Die Wasserabgabe bei 50° 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. geol. Ges. 85, 706 [1933].

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

<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 Interferenzen auf Grund eines rhombischen Elementarkörpers angegeben. Über die Kristallstrukturbestimmung werden wir in Kürze an anderer Stelle berichten.

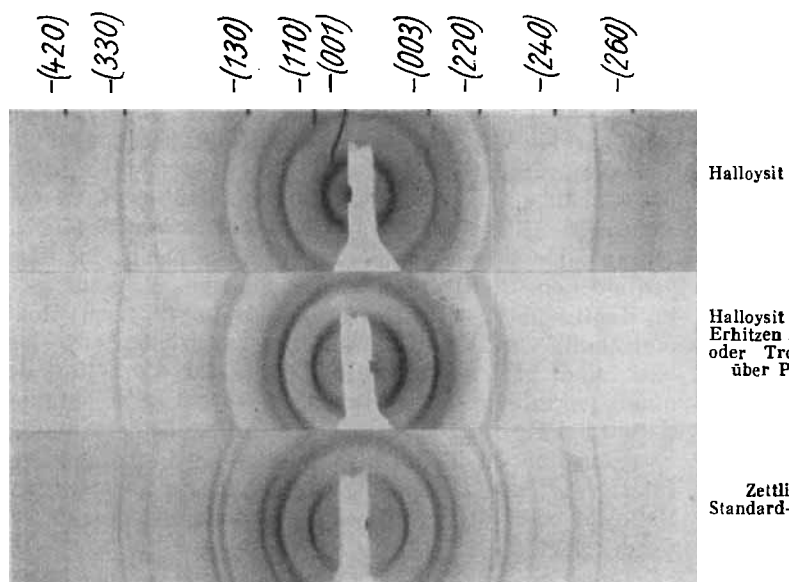


Abb. 5. Röntgenbilder von Halloysit und Kaolinit.

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 Interesse sein.

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

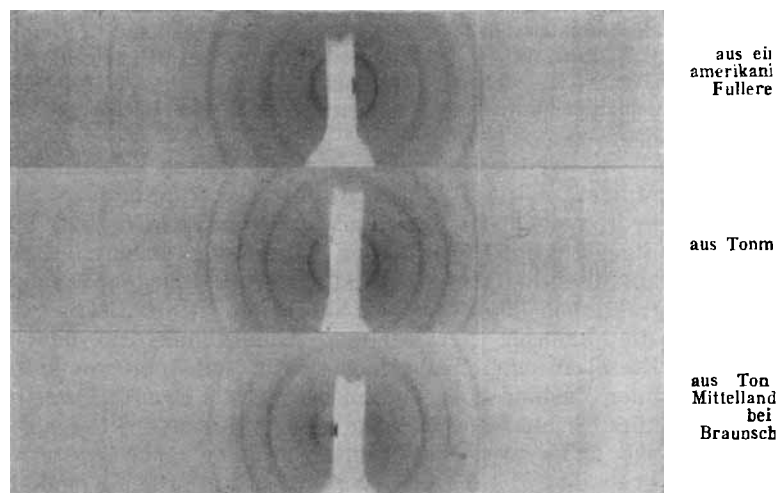


Abb. 6. Röntgenbilder der feinsten Fraktionen ( $< 2\mu$ ) von Tonen.

bei 50° in Kaolin übergeht, also niemals höheren Temperaturen ausgesetzt worden sein kann.

Außer diesen drei röntgenoptisch eindeutig charakterisierten Mineralien gibt es sicher noch weitere. So fanden wir eine amerikanische Fullererde (Abb. 6a), die bei zunächst großer Ähnlichkeit sich von Montmorillonit 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]; Tschermarks 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 Gemeinschaftsarbeit 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 einzig 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 Tonmineralien 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 feingemahlten Zustand ein zwar geringes, aber sicher meßbares Basenaustauschvermögen.

Es ist fraglich, wie weit neben diesen kristallisierten Mineralien noch wirklich amorphe Aluminiumsiliciumhydroxydgel in den Tonböden vorkommen und deren Eigenschaften beeinflussen. Die hohe Streuschwärzung auf den Röntgenbildern aller dieser feinsten Schlammfraktionen 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 Mittellandkanal 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, l. c.

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

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

kristallin sind und meistens als Hauptbestandteil den Hoheristobalit 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 Kolloidelektrolyten 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>).

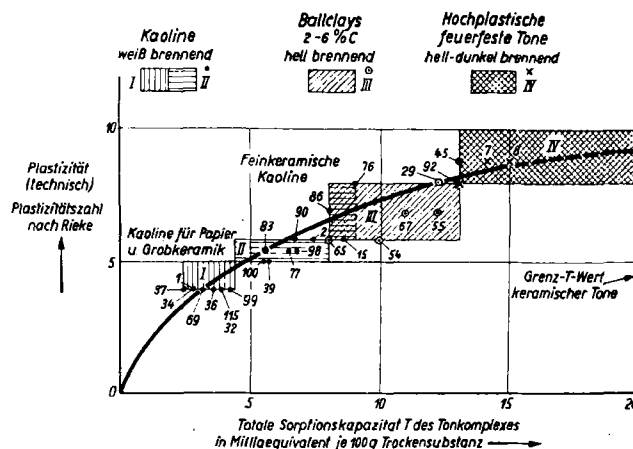


Abb. 7. Totale Sorptionskapazität T und Plastizität keramischer Tone.

(Die Nummern sind identisch mit den Nummern der Kaoline in unserer früheren Arbeit, Ber. Dtsch. keram. Ges. 14, 407 [1933].)

Wie die Kurve, Abb. 7, zeigt, steigt bei allen untersuchten keramischen Tönen die Plastizität mit dem T-Wert an. Bei durchaus verständlicher Streuung im Einzelfall (hier wirken ja auch alle Beimengungen an Humus, feinem Quarz usw. mit), ordnen sich die Tone deutlich in den Gruppen der Papierkaoline, feinkeramischen Kaoline, Ballclays und feuerfesten Tone.

<sup>31)</sup> Wo. Pauli u. E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien 1929.

<sup>32)</sup> Vgl. F. Allen, diese Ztschr. 47, 441 [1934].

<sup>33)</sup> K. Endell u. P. Vageler, Ber. Dtsch. keram. Ges. 13, 377 [1932].

<sup>34)</sup> Für die Zeolithe und Permutite hat dies n. a. auch schon E. Biesalski ausgesprochen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160, 107 [1927].

<sup>35)</sup> Die analytische Bestimmung von S und T: vgl. unsere früheren Veröffentlichungen, Ber. Dtsch. keram. Ges. 13, 377 [1932]; 14, 407 [1933]; Sprechsaal f. Keramik und bes. F. Allen, Landwirtschaftl. Versuchstechn. 115, Heft 3—6 [1933].

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,

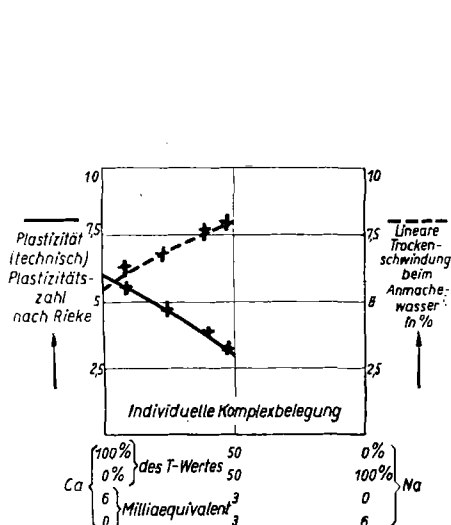


Abb. 8. Einfluß der Natur der austauschfähigen Basen auf Plastizität und Trockenschwindung bei *Spergauer Kaolin* ( $T = 8$ ) Nr. 15.

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  $\rho'$  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 *Beltons*, der unter dem Meer liegt, besonders hoch ist. Offenbar sind so

<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.

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 austauschfähig

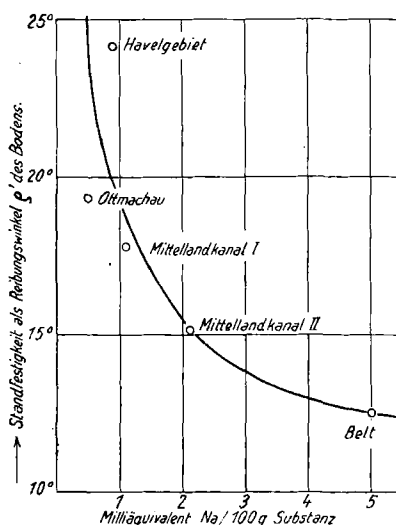


Abb. 9. Standfestigkeit von Tonböden und Abhängigkeit vom Gehalt an austauschfähigen Na-Ionen.

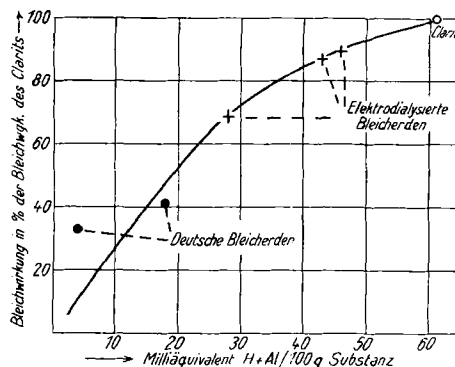


Abb. 10. Bleichwirkung von elektrodialysierten und mit HCl aktivierten *Bleicherden* (*Clarit*).

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 aktivierten *Bleicherde* (*Clarit*) angegeben. Die Abszisse gibt die Menge der austauschfähig gebundenen Wasserstoffionen zuzüglich der ähnlich wirkenden Aluminiumionen in Milliäquiv./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>40)</sup> Vgl. *O. Eckart* u. *A. Würzmler*, *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 Allophans.

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 wurde bestimmt durch die Menge des bei kombinierter Anwendung von Salzsäure und Natriumcarbonatlösung löslichen Tonanteils<sup>44)</sup> und aus der Differenz von Kaolingegehalt, die aus dem beim Kaolinerfall 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.

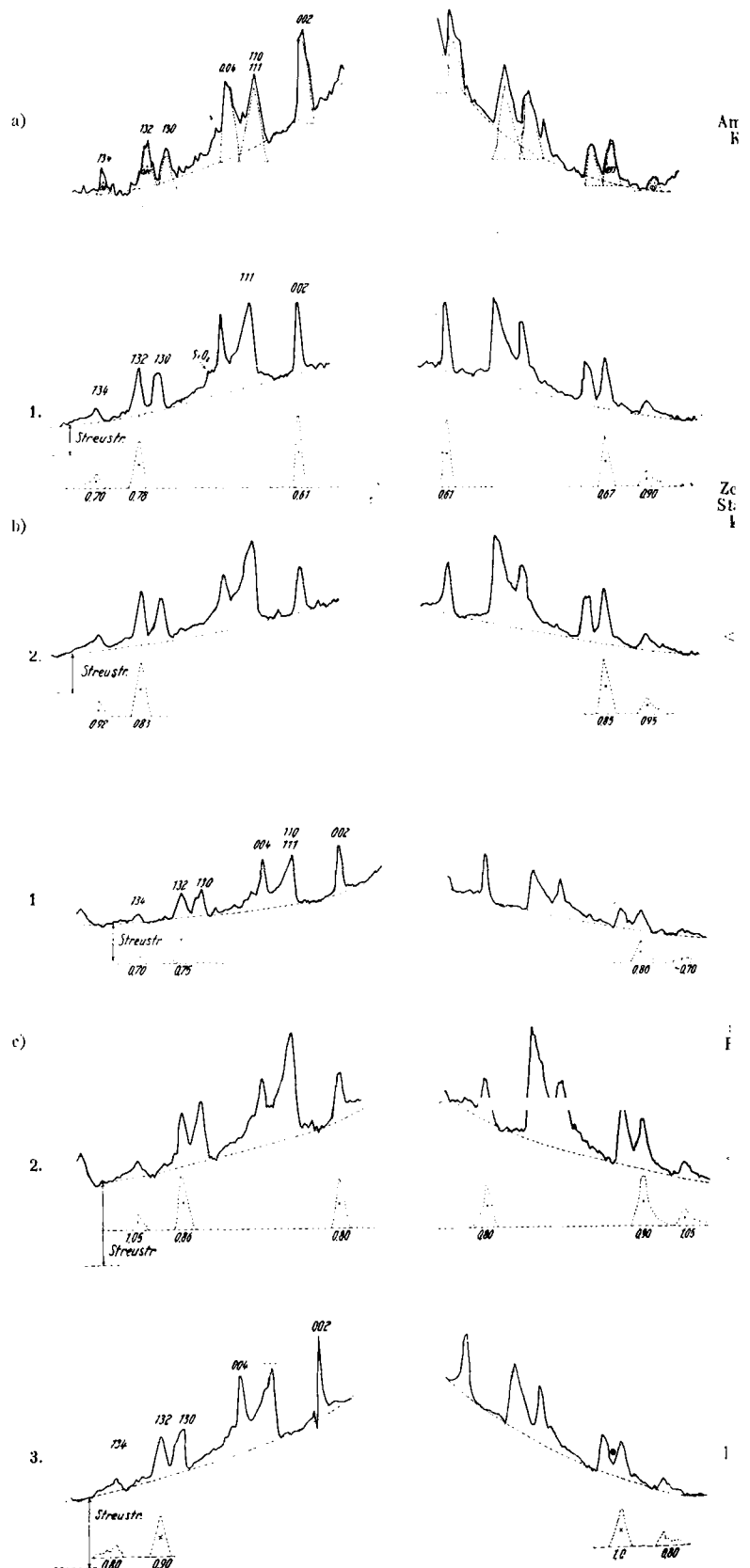
Diese Gründe, die zur Einführung der Allophanbeimengung führten, sind nicht zwingend. Auch reiner Kaolinit wird durch Salzsäure angegriffen, nur in geringerem Maß als die hochplastischen Tone<sup>46)</sup>. Es ist möglich, daß hier nur ein Korngrößeneffekt vorliegt. Ebenso ist der Entwässerungsvorgang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

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.





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

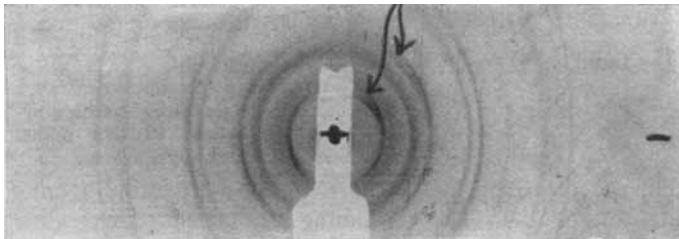


Abb. 12. Textur der (002)- und (004)-Interferenz bei Zettlitzer Kaolin.

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 abgelenkten 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 ausgeprägten 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 erforschten 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

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  $2 \mu$  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 Kaolins schließt nicht aus, daß diesem nicht noch röntgenoptisch unsichtbare amorphe Allophansubstanz beigemischt ist. Eine solche Beimengung sollte die **Streustrahlung** gegenüber der Interferenzintensität stark erhöhen.

Ein gutes Maß für die Streustrahlung haben wir erhalten, indem wir bei  $\theta = 25^\circ$  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.

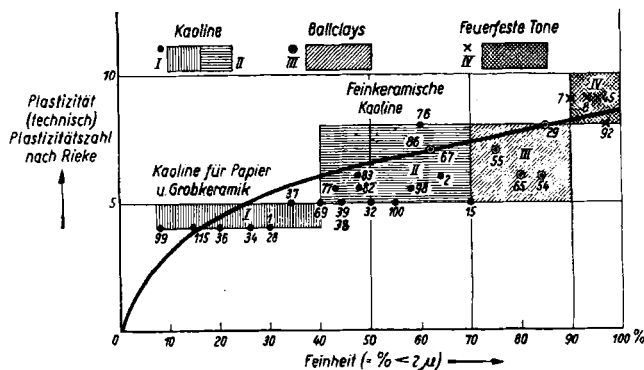


Abb. 13. Plastizität und Feinheit keramischer Tone.

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

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

Zettlitzer Standard-Kaolin	roh . . . . .	0,87
	< $2 \mu$ . . . . .	0,90
Wildsteiner Blauton	roh . . . . .	1,94
	< $2 \mu$ . . . . .	1,84
	feinstes Zentrifugat . . . . .	1,90

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 beigemischten 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>51)</sup> Ber. Dtsch. keram. Ges. 14, 421 [1933]. Nach dem Verfahren von v. Laue, Ztschr. Kristallogr. 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 nicht absorbierend betrachtet werden konnten.

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

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

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

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

Nr.	Vorkommen in	Kristallgitter Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub> -Verhältnis	Wasserabgabe mit der Temperatur	Basenaustauschfähigkeit (S-Wert nach Hissink) in Milliäquivalent je 100 g Trockensubstanz
1	Keramischen Tonen	Kaolinit 1 : 2	Hauptmenge geht fort mit dem Gittereinsturz bei ca. 450°	3—15
2	Bentoniten, Bleicherden	Montmorillonit zeigt eindimensionale Quellung des Gitters, die bis 550° rever- sibel ist 1 : 4	Das gelöste Wasser geht stetig fort bis etwa 200° das Kristallwasser (ca. 50%) erst von 550° an	60—80
3	Halloysitgemengen von Djebel Debar, Algier	Halloysit geht bei 50° in Kaolinit über 1 : 2	a) bei ca. 50° b) bei ca. 450° (Kaolinitzerfall)	ca. 6 (?) (bezieht sich auf das Halloysit- Algier-Gemenge)
4	einigen Fullererden, Tonböden, Tonmergeln	unbekannt 2 u. 3 nahe verwandt, geht aber bei 50° nicht in Kaolinit über und quillt nicht	unbekannt	wahrscheinlich 20—30 unsicher, da einigermaßen wohldefinierte Proben bisher 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 Zusammen-  
hang des Basenaustausches mit der Quellung des Kristall-  
gitters die Annahme nahe, daß die austauschfähigen  
Basen nicht nur an der äußeren Kristalloberfläche ge-  
bunden 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 er-  
reichbar 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 Montmorillo-  
nit auf 600°, 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 rönt-  
genoptisch 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 Sedimentier-  
volumen 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 gebun-  
denen Ionen angezogenen Hydrationswassers (Schwarm-  
wassers). Die absolute Menge der gebundenen Basen läßt  
die Frage nicht entscheiden: Die Menge der Basen er-  
scheint 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 Å° beträgt —, und  
sie erscheint sehr klein, wenn alle H-Ionen des Kristall-  
gitters reaktionsfähig sein sollten.

Bei den Kaolinen muß jedenfalls die Bindung der  
austauschfähigen Basen an der Kristalloberfläche erfol-

<sup>55)</sup> Vgl. E. Schiebold, Kristallstruktur der Silikate II, Ber-  
lin 1933; siehe auch W. Eitel, Physikalische Chemie der Sili-  
kate, 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.

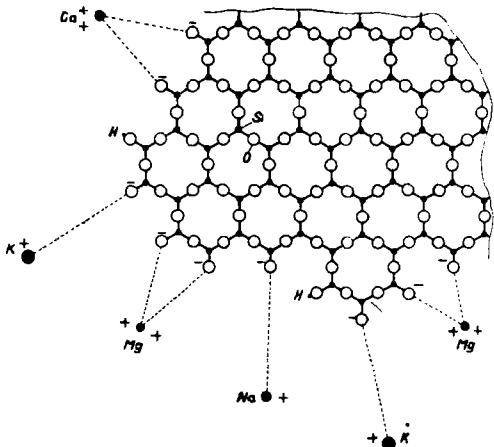


Abb. 14. Schematische Darstellung der Bindung der austausch-  
fähigen Basen an den Rändern einer Si-O-Schichtebene eines  
Tonkristalls.

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  
Kaolinites und Montmorillonites Abb. 1). In der Kristalloberfläche  
an den Rändern der Schichtebene sind die Si-O-Bindungen ab-  
geschnitten. 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>++</sup>, Ca<sup>++</sup>; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup> und Ca<sup>++</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 Aus-  
druck gebracht.

Der Darstellung liegt zugrunde, daß die an die Oberfläche  
gebundenen Basen zumindest zum Teil an die SiO-Schicht-  
ebenen gebunden sind, was durchaus wahrscheinlich ist. Nach  
den Ergebnissen von S. Mattson<sup>57)</sup> über Gehalt an austausch-  
fähigen 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 Tonmineralien 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 (Tomesti, Rumänien) als Hochcrystalit, 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 Frl. *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  $\text{B}_2$ . 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  $\text{B}_6$  behandelt werden<sup>2a)</sup>.

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

##### Antiberiberi- oder antineuritische 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  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$  zuschrieben. Nach *B. C. P. Jansen*, *H. W. Kinnerley*, *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. <i>A. Windaus</i> 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. <i>S. Ohdake</i> <sup>4)</sup> ..	100—250 mg aus 20 kg mit $\text{B}_1$ gemästeter Preßhefe Reiskleie	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ )	2,5 $\gamma$
3. <i>A. G. van Veen</i> <sup>5)</sup>		$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	
4. <i>B. C. P. Jansen</i> , <i>J. P. Wibaut</i> , <i>P. J. Hubers</i> u. <i>P. W. Wiardi</i> <sup>6)</sup>	Reiskleie, Hefe	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	

<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].