

Biochemical J. **33**, 412 [1939]. — (50) M. Stephenson: Bacterial metabolism, London 1930. — (51) M. Guggenheim: Die biogenen Amine, S. 12, Berlin 1924. — (52) K. Hirai, Biochem. Z. **287**, 1 [1933]. — (53) A. H. Eggerth, J. Bacteriol. **37**, 205 [1939]. — (54) A. I. Vitkanen u. Laine, Enzymologia **3**, 266 [1937]. — (55) H. A. Heinsen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 1 [1936]. — (56) E. Werle u. Hermann, Biochem. Z. **291**, 105 [1937]; E. Werle u. Krautrus, ebenda **298**, 315 [1938]; E. Werle u. Mennicken, ebenda **291**, 325 [1937]. — (57) P. Holte u. Jantsch, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **159**, 684 [1937]; P. Holte, Heise u. Spreyer, ebenda **188**, 377 [1937]; **188**, 580 [1938]; P. Holte, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **251**, 226 [1937]. — (58) K. Okunaki, Bot. Magazine **51**, 270 [1937]. — (59) F. Knoop, Klin. Wschr. **17**, 1309 [1938]. — (60) W. Graßmann u. Boyerle, Biochem. Z. **293**, 220 [1938]. — (61) L. H. Stickland, Bio-

chemica J. **28**, 1746 [1934], **29**, 288, 889, 896 [1935]. — (62) D. D. Woods, ebenda **30**, 1934 [1936]; D. D. Woods u. Clifton, ebenda **31**, 1774 [1937], **32**, 345 [1938]. — (63) W. Kucholaty u. Hoogerheide, ebenda **32**, 437, 949 [1938]. — (64) E. Maschmann, Biochem. Z. **295**, 1, 351, 391, 400 [1938], **297**, 284 [1938]. — (65) Vel. z. B. H. G. Wells: Die chem. Anschauungen über Immunitätsvorgänge, Jena 1932. — (66) Literatur bei C. Oppenheimer: Die Fermente u. ihre Wirkungen, Suppl. S. 948, Den Haag 1937. — (67) K. G. Demby u. Walburn, Biochem. Z. **188**, 505 [1923]. — (68) R. Borghi, Giorn. batteriol. **11**, 1 [1933]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **235**, 60 [1934]. — (69) F. Kögl u. Erxleben, ebenda **258**, 57 [1939]; F. Kögl, Klin. Wschr. **18**, 801 [1939]; s. s. diese Zschr. **52**, 212, 464 [1939]. — (70) H. v. Euler u. Günther, Naturwiss. **27**, 214 [1939]. — (71) T. Wohlfrit, Klin. Wschr. **18**, 1369 [1937].

(Eingr. 30. Juni 1939)

Die Abhängigkeit des Kationenaustausches und der Quellung bei Montmorillonit von der Vorerhitzung (Auszug)*

Von Prof. Dr. U. HOFMANN und Dr. JO. ENDELL, Chemisches Institut der Universität Rostock

Unter den Tonmineralien zeichnet sich der Montmorillonit, das Mineral der Bentonite, besonders aus. Seine charakteristischen Eigenschaften sind das ungewöhnliche Vermögen der innerkristallinen Quellung — bei der die Montmorillonitkristalle unter Änderung der Gitterdimension in Richtung der c-Achse (Schichtebenenabstand) je nach dem Wasserdampfdruck der Umgebung Wasser aufnehmen bzw. abgeben (1) —, die starke sichtbare Quellung, die manche Bentonite mit Wasser geben und die die Grundlage zu deren technischer Anwendung bildet, sowie das ungewöhnlich hohe Kationenaustauschvermögen (S-Wert), das bis zu 100 mval/100 g Ton beträgt.

Hofmann, Endell u. Wilm (2) hatten an einem Montmorillonit gefunden, daß diese Eigenschaften durch Erhitzen auf 600° zerstört werden. Das Vermögen der innerkristallinen Quellung ging verloren und die Summe der austauschbaren Kationen auf den niedrigen Wert von 6 mval zurück. Auch die sichtbare Quellung zeigte nur noch normal niedrige Werte.

Es wurde nun an mehreren Bentoniten die Abhängigkeit der charakteristischen Eigenschaften des Montmorillonits von

der Temperatur der vorausgegangenen Erhitzung untersucht. Als natürliche Bentonite dienten dazu ein sehr reiner deutscher Montmorillonit, der Ca-Bentonit von Geisenheim, der nur geringfügig mit Quarz verunreinigt ist und dessen S-Wert sich aus 60 mval Ca⁺⁺ und 39 mval Mg⁺⁺ zusammensetzt, sowie der amerikanische Na-Bentonit von Wyoming (etwa 30 mval Na⁺ neben Ca⁺⁺ und Mg⁺⁺ in 100 g Ton), der etwa 10% feinen Quarz enthält. Weiter wurden aus dem deutschen Bentonit durch vollständigen Austausch aller Kationen gegen Ca⁺⁺ bzw. Na⁺ einseitig komplexbelegte Tone hergestellt, die im folgenden mit „Ca-Bentonit“ bzw. „Na-Bentonit“ bezeichnet werden. — Zum Vergleich diente die parallele Untersuchung eines glimmerartigen, also nicht innerkristallin quellenden Tonminerals, des Glimmers von Sárospatak, der bei Maegdefrau u. Hofmann (3) beschrieben ist.

Das Verhalten des Glimmers ist wegen des Fehlens der innerkristallinen Quellung übersichtlicher.

Sein Kationenaustauschvermögen (s. Abb.) sinkt durch die Erhitzung bei 700° mit 9—10 mval/100 g Ton auf etwa die Hälfte des Wertes des nur auf 100° oder nicht erhitzten Tones (17—18 mval bzw. 21 mval).

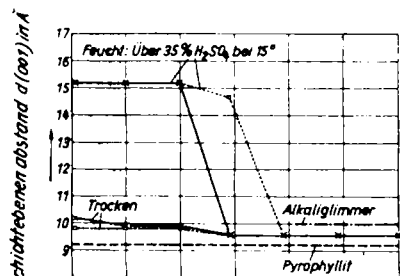
Auch die Abnahme durch die Erhitzung auf 400° (auf 13 mval) ist schon beträchtlich. Bis zu dieser Temperatur zeigt der Glimmer im Röntgenbild keine Veränderung, so daß eine Änderung der Struktur wenig wahrscheinlich ist. Da auch andere Veränderungen, wie Kornvergrößerung und Sinterung, nicht beobachtet wurden, kann man eine qualitative Veränderung der Kristalloberfläche durch das Erhitzen vermuten, durch die die ursprünglich austauschbaren Kationen eine festere Bindung eingehen, so daß sie nicht mehr dissoziieren und damit nicht mehr ausgetauscht werden können.

Die Wasseraufnahme aus flüssigem Wasser [gemessen im Enslin-Gerät; s. (5)] und die aus der Luft (gemessen an der Gewichtszunahme über 35% iger Schwefelsäure) nehmen, wie die Abbildungen zeigen, durch das Erhitzen gleichfalls ab. Nur der Enslin-Wert steigt anfänglich etwas an, was die beiden Na-Bentonite in verstärktem Maße zeigen.

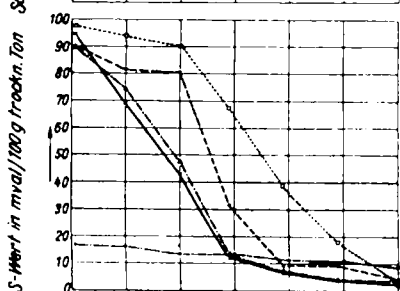
Die Änderung der Wasseraufnahme mit der Vorerhitzungstemperatur folgt der Änderung des S-Wertes nur in groben Zügen.

Die Bentonite verlieren, wie die Schichtebenenabstände der vorerhitzten Tone im trockenen und im feuchten Zustand (s. Abb.) erkennen lassen, das Vermögen der innerkristallinen Quellung in dem schmalen Temperaturbereich zwischen 300 und 400° bzw. der Bentonit von Wyoming in einem um 100° höher liegenden Temperaturabschnitt. Dieser Bentonit zeigt auch insofern eine Eigentümlichkeit, als vor dem völligen Verschwinden der innerkristallinen Quellung diese zunächst vermindert wird: Das Gitter ließ sich über 35% iger Schwefelsäure bei dem auf 390° erhitzten Ton nur noch bis 14,7 Å aufweiten, während sonst bei allen Bentoniten, die auf die entsprechende Temperatur von 300° oder darunter erhitzt worden waren, eine Aufweitung bis 15,2 Å erfolgte.

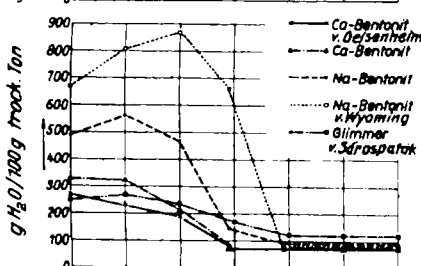
Der Verlauf der Entwässerung, die in einer Hochtemperaturwaage vorgenommen wurde, gab gute Übereinstimmung mit den von Keppeler und Mehmel beschriebenen Entwässerungskurven. Er ließ die Möglichkeit zu, daß der plötzliche Verlust des Vermögens der innerkristallinen Quellung dadurch verursacht ist, daß in diesem Temperaturbereich die letzten Reste des zwischen den Schichtebenen befindlichen



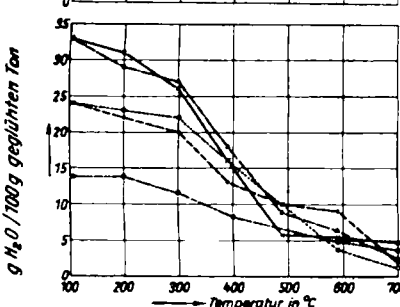
Änderung des Vermögens der innerkristallinen Quellung mit der Temperatur der Vorerhitzung.



Änderung des Kationenaustausches.



Änderung der maximalen Wasseraufnahme im Enslin-Gerät.



Änderung der Wasseraufnahme über 35% iger Schwefelsäure.

* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beihft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 85“ und hat einen Umfang von 10 Seiten, einschl. 15 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 8. Januar 1940 Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstraße 37. — Bestellschein im Anzeigenteil.

molekularen Wassers ausgetrieben werden, die bis dahin die Schichtebenen und die zwischen diesen sitzenden Kationen gleichsam schützend überzogen und dadurch einen Wiedereintritt des Quellungswassers ermöglichten.

Nach dem Verlust der Quellungsfähigkeit beträgt der Schichtebenenabstand bei allen Bentoniten 9,6 Å, also mehr als bei dem ähnlich gebauten Pyrophyllit (9,2 Å), was durch die Anwesenheit von Kationen zwischen den Schichtebenen des Montmorillonits (Marshall, Noll) verursacht sein könnte, wie ja auch Glimmer wie Muskowit und Biotit einen höheren Schichtebenenabstand von 10 Å aufweisen. — Sonst läßt außer einer Verschiebung der (hk)-Interferenzen (4), die auf eine geringe Weitung des Gitters in Richtung der a- und b-Achse hinweist, das Röntgenbild keine weiteren Veränderungen erkennen. Insbes. treten keine (hkl)-Interferenzen auf, so daß auch die in starrem Abstand zueinander befindlichen Schichtebenen des nicht mehr quellungsfähigen Montmorillonits nicht periodisch zueinander orientiert sein dürften, wie dieses Maegdefrau u. Hofmann für den innerkristallin quellenden Montmorillonit nachwiesen (4).

Nach Erhitzen auf 390° besitzen die Bentonite (mit Ausnahme des Bentonits von Wyoming) noch das Konstitutionswasser, zeigen aber keine innerkristalline Quellung mehr. Sie entsprechen also Glimmern, aber ohne periodische Ordnung der Schichtebenen zueinander.

Das Kationenaustauschvermögen ist zunächst und auch noch nach dem Erhitzen auf 100° bei allen vier Bentoniten mit 90–100 mval/100 g Ton ungefähr gleich. Dagegen verhalten sie sich bei höheren Temperaturen recht verschieden: Bei den Ca-Bentoniten ist nach einer Erhitzung auf 300° der S-Wert schon etwa auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken, während die Abnahme bei den Na-Bentoniten noch gering ist (s. Abb.). Da bis zu dieser Temperatur die innerkristalline Quellung erhalten bleibt, spricht die bedeutende Abnahme des S-Wertes bei den Ca-Bentoniten sehr dafür, daß die Austauschbarkeit der Kationen durch das Erhitzen infolge Bildung einer festeren Bindung an die Oberfläche zurückgehen kann. Die Na-Bentonite zeigen dann, daß die einen Austausch zulassende Bindung für Na-Ionen temperaturbeständiger ist als für Ca-Ionen.

Mit dem Verlust der Fähigkeit der innerkristallinen Quellung nimmt bei allen Bentoniten der S-Wert deutlich ab: bei den Ca-Bentoniten bis auf 13, beim Na-Bentonit auf 32 und beim Wyoming-Bentonit zunächst nur auf 39 mval, bis schließlich nach Erhitzung auf 700° bei allen Bentoniten der S-Wert auf weniger als 5 mval gesunken ist. Der Zusammenhang zwischen der Änderung der innerkristallinen Quellung und der des Kationenaustausches wird aber offensichtlich überdeckt durch die Abnahme der Austauschfähigkeit schon bei Vorerhitzungstemperaturen, bei denen das Vermögen der innerkristallinen Quellung noch keine Änderung erleidet.

Die Wasseraufnahme aus flüssigem Wasser (Enslin-Wert) zeigt für die niedrig erhitzten Tone die bekannte Überlegenheit der Na-Bentonite über die Ca-Bentonite (s. Abb.). Bei den Na-Bentoniten steigt sogar die Wasseraufnahmefähigkeit durch das Erhitzen zunächst noch an.

Die Änderung des Enslin-Wertes und die des S-Wertes zeigen eine gewisse Parallelität, die besonders deutlich bei den Ca-Bentoniten ist. Bei den Na-Bentoniten entspricht die anfängliche Zunahme des Enslin-Wertes einer recht geringen Abnahme des S-Wertes. Bei Erhitzungstemperaturen über 300° nehmen beide Werte stark ab, um ab 500° niedrige Werte zu erreichen.

Bemerkenswert ist die starke Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit dem Fortfall der innerkristallinen Quellung. Dabei ist zu beachten, daß die Verringerung der Wasseraufnahmefähigkeit nicht dem Betrag an Wasser entspricht, der innerkristallin gebunden sein kann, wie z. B. die Rechnung am Wyoming-Bentonit zeigt: Es kann beim auf 390° erhitzten Wyoming-Bentonit, der unter Wasser einen Schichtebenenabstand von 21 Å zeigt, höchstens ein sehr kleiner Teil der 670 g des im Enslin-Gerät aufgenommenen Wassers innerkristallin gebunden sein. Weiter gibt der nicht innerkristallin quellende Glimmer von Sárospatak nach dem Erhitzen auf 100° etwa die gleiche Wasseraufnahme wie der Ca-Bentonit von Geisenheim. Sehr wahrscheinlich wird also auch bei den Bentoniten bei der sichtbaren Quellung der größte Teil des aufgenommenen Wassers zwischen den Kristallen eingelagert werden.

Die Wasseraufnahme der erhitzten Tone aus der Luft über 35%iger Schwefelsäure ($p_{H_2O} = 8,6$ mm), bei der in der Abbildung zu berücksichtigen ist, daß hier wegen der größeren Genauigkeit auf gegläute Substanz bezogen wurde, die Werte also das Hydroxylwasser mit einschließen, zeigt gerade umgekehrte Verhältnisse wie die Enslin-Werte. Die Ca-Bentonite sind hier den Na-Bentoniten überlegen.

Diese schon von Kuroi beobachtete Umkehrung der Verhältnisse bei Ca- und Na-Bentoniten bei steigender Wasseraufnahme kann ihre Ursache darin haben, daß bei niedrigem Wassergehalt der Tone, wie er sich bei der Wasseraufnahme über 35%iger Schwefelsäure einstellt, noch keine beträchtliche Dissoziation der Kationen erfolgt, daß vielmehr die Hydratation der Oberfläche und der in ihr liegenden Kationen ausschlaggebend wird. Diese ist dann beim Ca-Ton größer als beim Na-Ton. Bei einem Angebot von flüssigem Wasser, wie im Enslin-Gerät, wird eine Dissoziation der austauschbaren Kationen eintreten und ausschlaggebend sein, und diese ist bei den Na-Ionen größer als bei den Ca-Ionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Generalinspektor für das deutsche Straßenwesen sei für die Bereitstellung von Mitteln herzlichst gedankt. Herrn Prof. K. Endell sind wir für Unterstützung und Herrn Dr.-Ing. E. Maegdefrau für Beratung und Durchsicht zu besonderem Dank verpflichtet.

Schrifttum.

- (1) U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **86**, 340 [1933]. — (2) U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, diese Ztschr. **47**, 539 [1934]. — (3) E. Maegdefrau, U. Hofmann, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **86**, 31 [1937]. — (4) E. Maegdefrau, U. Hofmann, ebenda **86**, 293 [1937]. — (5) K. Endell, W. Loos, H. Meischner, V. Berg, Veröff. Inst. dtch. Forschungs- u. Bodenmechanik, Berlin 1938, Heft 5.

Weitere Literatur in der Originalarbeit.

[A. 95.]

(Eingeg. 7. November 1939.)

ZUSCHRIFTEN

Eine Explosion im Laboratorium beim Destillieren von regeneriertem Isopropylalkohol.

Auf folgenschwere Explosionen bei Verwendung von peroxydhaltigem Äther wird öfter hingewiesen¹⁾. Dadurch gewarnt, beobachtet der Chemiker i. allg. die zur Vermeidung derartiger Unglücksfälle nötigen Vorsichtsmaßnahmen. Ein bedauerlicher Vorfall in unserem Laboratorium zeigt, daß Peroxydexplosionen leider nicht nur beim Arbeiten mit Äther, sondern auch in Fällen auftreten können, in denen mit dem Vorhandensein von explosiven Stoffen nicht gerechnet wird.

500–750 cm³ regenerierter Isopropylalkohol aus unserer Chemikaliensammlung (der mit Äther nie in Berührung gekommen war; seine Herkunft ist weiter unten angegeben) wurden zwecks Reinigung unter Verwendung einer ~30 cm langen Widmer-Kolonne fraktioniert destilliert, unter Erhitzung des Siedekolbens auf dem Babobloch mit kleiner Flamme. Die Destillation nahm einen vollkommen normalen Verlauf und war bereits mehrere Stunden im Gang. Als der Destillationsrückstand noch 50–100 cm³

betrug, beobachtete der beaufsichtigende Laborant ein Schäumen und Zischen im Siedekolben und wollte den Brenner entfernen. In diesem Augenblick erfolgte eine überaus heftige, weithin hörbare Detonation, die gläserne Destillationsapparatur wurde vollständig zertrümmert, einzelne Teile in staubfeines Pulver verwandelt. Die weggeschleuderten größeren Glasrümpfer verletzten den Laboranten an beiden Augen, im Gesicht, an Hals und Brust. Die schweren Augenverletzungen machten mehrere Operationen und eine monatelange Spitalbehandlung erforderlich. Die Wucht der umhergeschossenen Glasstücke war so groß, daß mehrere Meter vom eigentlichen Explosionsort entfernt stehende, dickwandige Glasflaschen, sowie Fensterscheiben splitterfrei durchschossen wurden. Der Dreifuß, auf dem erhitzt worden war, schlug tiefe Einkerbungen in den Laboratoriumstisch.

Zunächst schien die Ursache des Unglückes völlig unklar. Die große Heftigkeit, mit der die Explosion erfolgt war, erinnerte an Peroxydexplosionen. Tatsächlich ergab die Prüfung eines Restes in der Flasche, welcher der Isopropylalkohol entnommen worden war, deutlich die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Peroxyden; der Nachweis wurde mit Titanisulfatlösung und Jorissens Reagens (Vanadinsäure) erbracht. Auch der unangenehm stechende Geruch bestätigte diesen Befund.

Wie ist das Auftreten von Peroxyden zu erklären? Gewisse Anhaltspunkte ergibt die Vorgeschichte des Isopropylalkohols.

¹⁾ Z. B. diese Ztschr. **44**, 896 [1931]. Chemiker-Ztg. **62**, 781, 912 [1938]; **62**, 243 [1928]; **51**, 981 [1927].