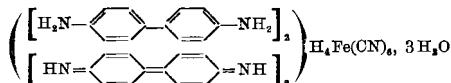


Über die Prüfung auf Montmorillonit mit Benzidin

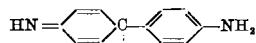
Von Dr. JOACHIM ENDELL, RENATE ZORN und Prof. Dr. U. HOFMANN
Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock

Von *Sterling, B. Hendricks u. L. T. Alexander*¹⁾ wurde kürzlich vorgeschlagen, zum Nachweis von Montmorillonit insbes. in Böden die Blaufärbung bei Zugabe von Benzidin zu verwenden. Der Nachweis sollte auch bei Anwesenheit anderer Tonmineralien gelingen, doch muß beigemengte organische Substanz vorher mit H_2O_2 zerstört werden.

Die Blaufärbung von Benzidin beruht auf einer Oxydation zur merichinoiden Form bzw. zum Semichinon. Sie erfolgt z. B. durch Ferrisalze und Ferricyankalium. Im letzten Fall ist die Struktur des Reaktionsproduktes von *Barzilowski*²⁾ und durch *W. Schlenk*³⁾ aufgeklärt worden. Sie läßt sich durch folgende merichinoiden Formulierung beschreiben.



Nach den Untersuchungen von *Weitz*⁴⁾ und den magnetischen Messungen von *Katz*⁵⁾ und von *Michaelis*⁶⁾ an verschiedenen ähnlichen Verbindungen ist diese Formulierung wahrscheinlich in dem Sinne zu ergänzen, daß jedes der vier Benzidinmoleküle zu einem Semichinonmolekül oxydiert wird.



Die Blaufärbung beruht also auf einer Oxydation. Die Reaktion erfolgt darum auch nach *Hendricks* in entsprechender Weise mit Montmorillonit und ähnlichen aromatischen Aminen wie z. B. p-Phenyldiamin, o-Phenyldiamin, 2,7-Diamino-Fluoren u. a. m.

Der Nachweis von Montmorillonit ist wegen der großen Bedeutung dieses Minerals für die Tone und Böden sehr wichtig. Die obige Reaktion erweckt aber beträchtliche Bedenken, da es von vornherein nicht wahrscheinlich ist, daß der Montmorillonit durch eine für ihn spezifische oxydierende Wirkung ausgezeichnet sein sollte. Wir haben daher die Reaktion an einer großen Reihe uns zur Verfügung stehender Tone und Tonmineralien geprüft. Diese Kontrolle schien um so nötiger, da bereits an mehreren Stellen auch in der deutschen Literatur die Benzidinreaktion zum Nachweis von Montmorillonit empfohlen worden ist⁷⁾.

Es wurden insgesamt über 150 Tone und rein herauspräparierte Tonmineralien untersucht, und zwar:

Montmorillonittonne aus Deutschland, Italien, Rumänien, Polen, Frankreich, England und den USA.

Kaolinittone aus Deutschland, Italien, Frankreich, Algier, Rußland, England, USA., Brasilien, Java, Japan und China.

Glimmer und glimmerartige Tonmineralien aus Deutschland, Ungarn, USA.

Attapulgittone aus den USA.

Die Tone wurden sowohl in unbehandeltem Zustande als auch nach Reinigung von organischer Substanz durch Behandeln mit 3%igem H_2O_2 und Abdampfen des H_2O_2 bei unter 100° untersucht.

Zur Reaktion wurde 1 g Ton mit 5 cm³ einer kalt gesättigten Lösung von reinem Benzidin aufgeschüttelt und dann mehrere Stunden stehengelassen.

Die folgenden Tabellen geben nur eine typische Auswahl wieder.

Tab. 1 zeigt eine Reihe von Tonen mit positiver Reaktion. Neben Montmorillonittonen wie Bentoniten, aktivierten Bleicherden und Nontronit geben die Blaufärbung auch Kaoline wie Zettlitzer Osmokaolin, Zettlitzer Standardkaolin, Schönhaider Kapselerde und das glimmerartige Tonmineral im Ton von Sarospatak. In diesem Ton hatten die sorgfältigsten Röntgenuntersuchungen, unterstützt durch Aufteilung durch Sedimentation, keinen Montmorillonit nachweisen können. Auch die feinsten Anteile wie die Fraktionen < 0,3 μ des Zettlitzer Kaolins und des Glimmers von Sarospatak lassen im Röntgenbild und in der elektronen-mikroskopischen Aufnahme nur Kaolinit und glimmerartiges Tonmineral erkennen. Nun

könnte man noch sagen, daß diese Nachweismethoden nicht genügend empfindlich seien, während die Blaufärbung schon 1% Montmorillonit erkennen läßt, wie dies die Mischungen von deutschem Bentonit von Geisenheim und Quarz zeigen (Tab. 1 unten).

Tabelle 1.
Positive Reaktion von Tonen und Tonmineralien mit Benzidin.

Ton bzw. Tonmineral	Röntgenbefund	Färbung mit Benzidin
Deutscher Ca-Bentonit von Geisenheim	Montmorillonit und Spuren gr. Quarz	blau
Poln. Bentonit von Annopol	Montmorillonit	blau
USA.-Bentonit von Wyoming	Montmorillonit und 12% feiner Quarz	blau
Italienischer Bentonit von der Insel Ponza	Montmorillonit und Cristobalit (Opal)	blau
Rumänischer Bentonit von Tomesti	Montmorillonit und Cristobalit (Opal)	blau
Aktivierte Bleicherde, Clarit	Montmorillonit und Spuren gr. Quarz	blau
Nontronit von Andreasberg, Grube „Roter Bär“	Nontronit mit Quarz	grün
Zettlitzer Osmokaolin	Kaolinit	hellblau
Zettlitzer Standard-Kaolin	Kaolinit und wenig glimmerartiges Tonmineral	hellblau
Schönhaider Kapselerde	Kaolinit mit grobem Quarz	sehr schwach blau
Ton von Sárospatak	Glimmerartiges Tonmineral mit Spuren Quarz und Calcit	schwach blau
Dörentruper Sand Nr. 12 99% Dörentruper Sand, 1% Deutscher Bentonit	Quarz	keine Färbung
95% Dörentruper Sand 5% Deutscher Bentonit	Quarz	sehr schwach hellblau
90% Dörentruper Sand, 10% Deutscher Bentonit	Quarz mit Montmorillonit	hellblau
		blau

Tabelle 2.
Negative Reaktion von Tonen und Tonmineralien mit Benzidin.

Ton bzw. Tonmineral	Röntgenbefund	Färbung mit Benzidin
Montmorillonit von Unterrupsroth	Montmorillonit	keine Färbung ^{a)}
Montmorillonit v. Montmorillonit	Montmorillonit und Kaolinit	keine Färbung ^{a)}
Montmorillonit von Dollmar	Montmorillonit	nach Stunden ganz schwach bläulich
Polnischer Bentonit von Chmielnik	Montmorillonit und Spuren grober Quarz	nach Stunden ganz schwach bläulich
Montmorillonit von Hector in Kalifornien	Hectorit ^{**}	ganz schwach bläulich
Amberger Kaolin Halloysit von Djebel ^{***} , Algier	Kaolinit Halloysit	ganz schwach bläulich keine Färbung
Terra rossa 12 aus Brasilien Glaukonit von New Jersey, USA.	Kaolinit mit Eisenoxyden Glaukonit	keine Färbung nach Stunden schwache Färbung
Dörentruper Sand Nr. 12	Quarz	keine Färbung

^{a)} Auch diese Tone färbten sich nach Tagen bläulich.

^{**} Hectorit ist von *H. Stree* u. *U. Hofmann* als Name für diesen statt Aluminium Magnesium enthaltenden Montmorillonit vorgeschlagen worden (Z. anorgan. allg. Chem. 247, 65 [1941]).

^{***} Der Halloysit wurde nach der Behandlung mit H_2O_2 sorgfältig ausgewaschen und nicht bei erhöhter Temperatur getrocknet, um die Umwandlung in Metahalloysit zu vermeiden.

Tab. 2 zeigt aber, daß auch Montmorillonit in vielen Fällen die Reaktion nicht gibt. *Hendricks* hatte schon darauf hingewiesen, daß der Magnesium enthaltende Montmorillonit von Hector sich nicht blau färbt. Es zeigt sich aber, daß dies nicht eine Ausnahme ist, die auf die abweichende chemische Natur zurückgeführt werden könnte. Die normalen Montmorillonittonen in ihrer Zusammensetzung entsprechenden und überwiegend Aluminium enthaltenden Montmorillonite von Montmorillon, Unterrupsroth und der von *H. Jung*⁸⁾ beschriebene Montmorillonit von Dollmar⁹⁾ geben keine Blaufärbung oder nur eine äußerst schwache Färbung, wie sie auch der Amberger Kaolin zeigt und wie sie bei Osmokaolin, Zettlitzer Standard-Kaolin und Schönhaider Kapselerde viel deutlicher war. Besonders sind auch die beiden polnischen Bentonite zu beachten; während der Bentonit von Annopol sofort die Blaufärbung zeigt, fällt bei dem Bentonit von Chmielnik¹⁰⁾ die Reaktion praktisch negativ aus. Beide sind vorwiegend Aluminium enthaltende Montmorillonite.

¹⁾ J. Soc. Agron. 1940, 455.

²⁾ Chemiker-Ztg. 29, 299 [1905]; J. russ. physik.-chem. Ges. [russ.] 37, 337 [1905].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 363, 313 [1908].

⁴⁾ Diese Ztschr. 38, 1110 [1925]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34, 538 [1928].

⁵⁾ Z. Physik 87, 238 [1933/1934].

⁶⁾ Chem. Reviews 18, 243 [1935]; J. Amer. chem. Soc. 60, 202, 214, 1667, 1678 [1938].

⁷⁾ A. Jakob, diese Ztschr. 54, 14 [1941]; Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 21/22, 621, 666 [1940].

⁸⁾ Diese Probe verdanken wir Herrn P. Schachtschabel, Jena. Es handelt sich vermutlich um den von Jung beschriebenen gelben Montmorillonit.

⁹⁾ Der Name gibt den Sitz der Handelfirma an.

Über die Ursache der Reaktion läßt sich zurzeit nichts sagen. Bei der Blaufärbung wird nur der Ton angefärbt, nicht die Lösung, während Ferrichlorid mit Benzidin bei starker Verdünnung eine kollidale Farbstofflösung gibt. Es ist also nur das adsorbierte Benzidin zur Semichinonform oxydiert worden, oder es wird der Semichinonfarbstoff quantitativ adsorbiert. Da Ferrisalze und Kaliumferricyanid Benzidin sofort blau färben, lag es nahe, daran zu denken, daß reaktionsfähig gebundene Ferri-Ionen im Ton die Ursache sein könnten. Dagegen spricht, wie schon *Hendricks* zeigte, daß Ferrihydroxyd und auch Eisenoxyde in Böden, wie sie die Terra rossa in großen Mengen enthält, die Reaktion nicht geben. Jedenfalls verdient die weitere Erforschung der von *Hendricks* gefundenen Reaktion zweifellos Interesse. Als ein geeignetes Mittel zum Nachweis von Montmorillonit kann man sie aber nicht ansehen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch Beschaffung von Röntgenapparaten unterstützt. Herrn *E. Gruner* in Fa. Erbslöh & Co., Geisenheim, sind wir für Beschaffung und vergleichende Untersuchung eines Teils des Materials zu Dank verpflichtet.

Eingeg. 14. Mai 1941. [A. 56.]

ZUSCHRIFTEN

Zur Frage der Farblackbildung an Bleicherden

In seiner Zuschrift¹⁾ spricht *E. Erdheim* die Vermutung aus, daß „Farblacke auch bei der Anfärbung der hochaktiven Bleicherden entstehen und daß vielleicht auch im Falle der Sudanfarbstoffe von einer Farblackbildung die Rede sein kann“.

Tabelle 1.

Adsorptiv	Adsorbens		
	Tonsil	Floridin	Al ₂ O ₃
Fluorenazo-phenol*	grauviolett	grauviolett	gelb
-m-kresol	violett	grauviolett	dunkler gelb
-o-kresol	violett	grauviolett	dunkler gelb
-p-kresol	lila	lila	braun
-brenzcatechin	graublau	mausgrau	orange
-resorcin	lila	lila	orange
-orcin	violett	violett	orange
-1,4,2-xylol	violett	violett	dunkelgelb
-thymol	violett	violett	gelb
-guajacol	hellblau	graublau	hellblau
-pyrogallol	graubraun	gelbraun	rostbraun
-phloroglucin	violett	grauviolett	orangerot
p-Nitranilin-azo-phenol	rotbraun	—	orangerot
-m-kresol	rotbraun	—	orangerot
-o-kresol	rotbraun	—	orangerot
-brenzcatechin	lilarot	—	weinrot
-resorcin	rostbraun	—	braun
m-Nitranilin-azo-brenzcatechin	lilarot	—	rotorange
4-Nitro-naphthalinazophenol	dunkelviolett	—	braunorange

* Bielenberg, Goldhahn u. Pluskal, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 878 [1940].

¹⁾ Diese Ztschr. 54, 218 [1941].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Preußische Akademie der Wissenschaften.

Gesamtsitzung vom 19. Juni 1941.

Prof. Dr. A. Kühn, Berlin-Dahlem, KWI. für Biologie: *Stoffe und chemische Vorgänge als Mittel und Ausdruck der Organdetermination*¹⁾.

Bei manchen niederen Tieren werden die Gliederung des Körpers und die Ausbildung der einzelnen Organe in hohem Maß durch die Außenbedingungen beeinflußt. So wird bei manchen Meereshydroiden durch die relative Lage zur Außenwelt bestimmt, „determiniert“, welche Zellen zur Hautschicht und welche zur Darmanlage werden, und die Determination läßt sich durch Zellverschiebungen willkürlich ändern.

Bei allen höheren Tieren werden die Hauptzüge der Entwicklung aber durch innere Bedingungen vorgezeichnet. Die ersten Sonderungsvorgänge in der Keimesentwicklung werden stets durch die Verteilung determinierter Stoffe bestimmt, die während des Wachstums und der Reifung der Eizelle in bestimmten Bezirken des Eiplasmas abgelagert werden und bei der regelmäßigen Aufteilung der Eizelle jeweils in bestimmte Embryonalzellen gelangen. Durch die in ihnen enthaltenen Stoffe wird das Entwicklungsverhalten der einzelnen Zellen bestimmt. Im äußersten Fall (z. B. bei den Ascidien) wird so die Ausbildung der Organanlagen und Gewebearten des Körpers der Larve durch ein Stoffmosaik im Ei schon fest vorherbestimmt. Isolierte Zellen liefern nur die Körperteile, welche sie

¹⁾ Vgl. A. Kühn, „Die Auslösung von Entwicklungsvorgängen durch Wirkstoffe“, diese Ztschr. 52, 309 [1939].

Dazu kann, obwohl zur Veröffentlichung noch nicht gedacht, folgendes beigesteuert werden: In einem ganz anderen Zusammenhang war ich gezwungen, die Adsorptionsfarben verschiedener Oxybenzolazofarbstoffe an gewissen Bleicherden wie Tonsil und Floridin und an Al₂O₃ (nach *Brockmann*) festzustellen. Nachstehend sind einige Ergebnisse zusammengestellt, die mit benzolischen Lösungen, enthaltend 0,01% Azofarbstoff, erhalten wurden. Dabei ist natürlich zu bedenken, daß nichts schwieriger ist, als Farben und Farbstoffungen zu bezeichnen.

Die Adsorptionsfarben an Floridin zeigten gegenüber Tonsil einen ausgesprochenen Stich ins Graue.

Bei den vorstehend aufgeführten Beispielen kann man sicherlich mit einer gewissen Berechtigung von einer Farblackbildung sprechen. Jedoch zeigen nun interessanterweise auch die den Azofarbstoffen zugrunde liegenden Oxybenzole bei ihrer Adsorption aus nichtwässriger Lösung an Bleicherden in vielen Fällen ebenfalls ganz charakteristische Anfärbungen, die man u. U. sogar zum qualitativen Nachweis einzelner Oxybenzole benutzen kann. Behandelt man z. B. die 1%ige benzolische Lösung nachstehender Oxybenzole entweder mit Tonsil oder Floridin, so treten dabei folgende Adsorptionsfarben auf:

Tabelle 2.

Adsorptiv	Adsorbens	
	Tonsil	Floridin
(Reines Benzol)	hellgelblichgrau	grau
Phenol	dunkelgrau	dunkelgrau
m-Kresol	dunkelgrau	grau
o-Kresol	grau	grau
p-Kresol	grau	grau
Brenzcatechin	schwarz	grau
Resorcin	rotbraun	braun
Carvacrol	grau	grau
Guajacol	rötlichbraun	rötlichbraun
1,2,4-Xylenol	hellgrau	—
1,4,2-Xylenol	grau	grau

Aus anderen nicht wässrigen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen werden die vorstehenden Oxybenzole wiederum, zum Teil mit anderen Adsorptionsfarben, herausgenommen. In manchen Fällen kann bei gewissen Farbstoffen offenbar eine Aufspaltung dahingehend eintreten, daß die Adsorptionsfarben der zugrunde liegenden Oxybenzole und der entsprechenden Azofarbstoffe vollkommen übereinstimmen.

Ob man jedoch bei der Adsorption der Oxybenzole durch Bleicherden und den dabei auftretenden Farbtönen ebenfalls mehr als zweifelhaft sein. Vielleicht handelt es sich bei allen diesen Erscheinungen um einen Vorgang, der dem als Metachromasie bezeichneten sehr ähnlich oder gar analog ist.

Ausführlichere Ergebnisse über derartige Anfärbungen, die u. U. auch gewisse praktische Bedeutung haben können, sollen zu gegebener Zeit veröffentlicht werden.

Dr. H. Goldhahn, Organisch-chemisches Institut der Bergakademie Freiberg, Sa.

auch im Verband gegeben hätten. Verlagert man die Stoffe im Ei durch Zentrifugieren, so werden sie in abnormer Weise auf die Embryonalzellen verteilt. Dann bilden die Zellen je nach ihrem Stoffgehalt Haut-, Darm-, Skelett- und Nervengewebe, aber in ganz abnormer Anordnung.

Meist werden aber nur die ersten Schritte der Embryonalentwicklung in der Eizelle vorgezeichnet oder „prädeterminiert“, und später werden neue innere Bedingungen durch die Wechselbeziehungen zwischen den Keimesteilen geschaffen. In gewissen Fällen übt ein prädeterminierter Keimesteil als „Organisator“ eine entscheidende Wirkung auf das Verhalten der benachbarten noch undeterminierten Keimesteile aus. Er „induziert“ in seiner Nachbarschaft bestimmte Organbildungen. Am besten bekannt ist die Induktionswirkung des Urdarmdachs der Amphibienkeime (Frosch- und Molchkeime). Überpflanzt man ein Stück dieses Keimesteils in einen anderen Keim, so ruft es in seiner Umgebung eine zusätzliche Embryonalanlage hervor. Die einzelnen Abschnitte dieses Organisators üben regional verschiedene Induktionen aus: Ein Stück vorderen Urdarmdachs induziert einen Kopf mit Gehirn, Nase, Augen, Gehörorgan, ein Stück hinteren Urdarmdachs induziert einen Schwanz mit Rückenmark, Muskulatur und Flossensaum. Die Induktion ist stofflicher Natur: Sie wird auch von abgetötetem Gewebe ausgeübt. Aus zerfallenden Zellen sehr verschiedener Organe, auch erwachsener Tiere, werden Stoffe mit spezifischen Induktionsauswirkungen frei, welche denen der hintereinanderliegenden Abschnitte des Urdarmdachs entsprechen. So enthalten Leber von Barsch, Kreuzotter und Meerschweinchen in erster Linie Stoffe, die Vorderkopforgane (Vorderhirn, Nase, Augen) induzieren; Niere vom Hähnchen liefert vorwiegend hinterkopfinduzierende, alkoholbehandelte Meerschweinchenniere rumpf- bzw. schwanzinduzierende Stoffe.