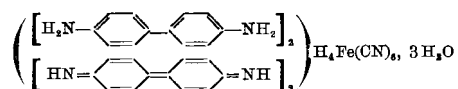


# Über die Prüfung auf Montmorillonit mit Benzidin

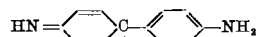
Von Dr. JOACHIM ENDELL, RENATE ZORN und Prof. Dr. U. HOFMANN  
Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock

Von Sterling, B. Hendricks u. L. T. Alexander<sup>1)</sup> 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 Tonminerale 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<sup>2)</sup> und durch W. Schlenk<sup>3)</sup> aufgeklärt worden. Sie läßt sich durch folgende merichinoide Formulierung beschreiben.



Nach den Untersuchungen von Weitz<sup>4)</sup> und den magnetischen Messungen von Katz<sup>5)</sup> und von Michaelis<sup>6)</sup> 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-Phenylendiamin, o-Phenylendiamin, 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 Tonminerale 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 ist<sup>7)</sup>.

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

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

Kaolinitone aus Deutschland, Italien, Frankreich, Algerien, Rußland, England, USA., Brasilien, Java, Japan und China.

Glimmer und glimmerartige Tonminerale aus Deutschland, Ungarn, USA.

Attapulgitone 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 cm<sup>3</sup> 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 Tönen 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 Sárospatak. 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  $\mu$  des Zettlitzer Kaolins und des Glimmers von Sárospatak 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 Tönen und Tonmineralen mit Benzidin.		
Ton bzw. Tonmineral	Röntgenbefund	Färbung mit Benzidin
Deutscher Ca-Bentonit von Geisenheim	Montmorillonit und Spuren gr. Quarz	blau
Poln. Bentonit von Annapol	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
Dörentruer Sand Nr. 12	Quarz	keine Färbung
99% Dörentruer Sand,	Quarz	sehr schwach hellblau
1% Deutscher Bentonit		
95% Dörentruer Sand	Quarz	hellblau
5% Deutscher Bentonit		
90% Dörentruer Sand,	Quarz mit Montmorillonit	blau
10% Deutscher Bentonit		

Tabelle 2.

Negative Reaktion von Tönen und Tonmineralen mit Benzidin.		
Ton bzw. Tonmineral	Röntgenbefund	Färbung mit Benzidin
Montmorillonit von Unterrupsroth	Montmorillonit	keine Färbung*)
Montmorillonit v. Montmorillon	Montmorillonit und Kaolinit	keine Färbung*)
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	Kaolinit	ganz schwach bläulich
Halloysit von Djebel***), Algier	Halloysit	keine Färbung
Terra rossa 12 aus Brasilien	Kaolinit mit Eisenoxiden	keine Färbung
Glaukonit von New Jersey, USA.	Glaukonit	nach Stunden schwache Färbung
Dörentruer Sand Nr. 12	Quarz	keine Färbung

\*) Auch diese Tone färbten sich nach Tagen bläulich.

\*\*) Hectorit ist von H. Strese 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<sup>8)</sup> beschriebene Montmorillonit von Dollmar<sup>9)</sup> 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 Annapol sofort die Blaufärbung zeigt, fällt bei dem Bentonit von Chmielnik<sup>10)</sup> die Reaktion praktisch negativ aus. Beide sind vorwiegend Aluminium enthaltende Montmorillonite.

\*) Chem. d. Erde **11**, 287 [1937].

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

12) Der Name gibt den Sitz der Handelsfirma an.

<sup>1)</sup> J. Soc. Agron. **1940**, 455.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. **29**, 292 [1905]; J. russ. physik.-chem. Ges. [russ.] **37**, 337 [1905].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **303**, 313 [1908].

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. **33**, 1110 [1925]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 538 [1928].

<sup>5)</sup> Z. Physik **87**, 238 [1933/1934].

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

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

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 kolloidale 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 Zuschrift<sup>1)</sup> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fluorenazo-phenol*)	grauviolett	grauviolett	gelb
-m-kresol	violett	grauviolett	dunkler gelb
-o-kresol	violett	grauviolett	dunkler gelb
-p-kresol	lila	lilarosa	braungelb
-brenzcatechin	graublau	mausgrau	orange gelb
-resorcin	lila	lilarosa	orangerot
-orcin	lila	lilarosa	orangerot
-1,4,2-xylenol	violett	violett	dunkelgelb
-thymol	violett	violett	dunkelgelb
-guajacol	hellblau	graublau	gelb
-pyrogallol	grau Braun	gelbbraun	hellbraun
-phloroglucin	violett	grauviolett	rostbraun
p-Nitranilin-azo-phenol	rotbraun	—	orangerot
-m-kresol	rotbraun	—	orangerot
-o-kresol	rotbraun	—	orangerot
-brenzcatechin	lilarot	—	weinrot
-resorcin	rotbraun	—	braun
m-Nitranilin-azo-brenzcatechin	lilabraun	—	rotorange
4-Nitro-naphthalinazophenol	dunkelviolett	—	braunorange

\*) *Bielenberg, Goldhahn u. Pluskal*, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 878 [1940].

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 54, 218 [1941].

Dazu kann, obwohl zur Veröffentlichung noch nicht gedacht, folgendes beigefügt werden: In einem ganz anderen Zusammenhang war ich gezwungen, die Adsorptionsfarben verschiedener Oxybenzolazofarbstoffe an gewissen Bleicherden wie Tonsil und Floridin und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 Farbabschattungen 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 an nicht-wässriger 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 Braun
m-Kresol	dunkelgrau	dunkelgrau Braun
o-Kresol	grau	grau
p-Kresol	grau Braun	grau Braun
Brenzcatechin	schwarz	graugrün
Resorcin	rot Braun	braun
Carvacrol	grau Braun	grau Braun
Guajacol	rötlich Braun	rötlich Braun
1,2,4-Xylenol	hellgrau Braun	—
1,4,2-Xylenol	grau Braun	grau Braun

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 von einer Farblackbildung sprechen kann, dürfte 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.*

## 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 Organodetermination<sup>1)</sup>*.

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 determinierender 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 Gewebesorten des Körpers der Larve durch ein Stoffmosaik im Ei schon fest vorherbestimmt. Isolierte Zellen liefern nur die Körperteile, welche sie

<sup>1)</sup> Vgl. A. Kühn, „Die Auslösung von Entwicklungsvorgängen durch Wirkstoffe“, diese Ztschr. 53, 309 [1939].

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 „präterminiert“, und später werden neue innere Bedingungen durch die Wechselbeziehungen zwischen den Keimteilen geschaffen. In gewissen Fällen übt ein präterminierter Keimteil als „Organisator“ eine entscheidende Wirkung auf das Verhalten der benachbarten noch undeterminierten Keimteile 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 Keimteils in einen anderen Keim, so ruft es in seiner Umgebung eine zusätzliche Embryonalanlage hervor. Die einzelnen Abschnitte dieses Organisations 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 Vorderkopfforgane (Vorderhirn, Nase, Augen) induzieren; Niere vom Häher liefert vorwiegend hinterkopfinduzierende, alkoholbehandelte Meerschweinchenrinne rumpf- bzw. schwanz-induzierende Stoffe.