

Selten sind Verstärkungen so einigermaßen übersichtlich zu deuten, wie diese. Sicher können wir ganz allgemein bei der Verstärkung durch „Synergie“ Feldveränderungen der Katalysatoratome durch die Verstärker annehmen, zeigen doch zahlreiche Beispiele, von denen nur einige in dieser Zusammenstellung besprochen wurden, daß enge Beziehungen zwischen dem Zustande der Katalysatoratome und der katalytischen Wirkung bestehen. Aber ein auch nur qualitativ einigermaßen befriedigender Einblick in diese Beziehungen ist in den allermeisten Fällen noch keinesfalls möglich. Von der Aufstellung quantitativer Zusammenhänge sind wir besonders auf dem Gebiet der Mischkatalysatoren noch außerordentlich weit entfernt.

Die wenigen ausgewählten Beispiele dieser Zusammenfassung zeigen, daß die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Atombau und heterogener Katalyse noch in den Anfängen steht; man befindet sich im Zustande des Material sammelns nach bestimmten systematischen Gesichtspunkten,

z. B. Beziehungen zwischen Bautyp, Atomabständen, Bindungszustand der Elektronen usw. und katalytischen Eigenschaften, wobei sich in einzelnen Fällen vielleicht schon wertvolle Einblicke und Ansätze zu einer Deutung ergeben. Bei der besonderen Bedeutung, die der Katalyse und Mischkatalyse in ihren Anwendungen zukommt, ist jeder verwertbare Versuch und jeder Hinweis wichtig. Von dem Ziel, die Wirkung von Katalysatoren und Mischkatalysatoren eindeutig auf die Eigenschaften der beteiligten Atome zurückführen zu können, um so auf wissenschaftlicher Grundlage den heute herrschenden Zustand der Empirie überwinden zu können, ist man noch sehr weit entfernt; um dieses Ziel zu erreichen, werden nicht nur weitere umfangreiche systematische experimentelle Arbeiten erforderlich sein, sondern auch ganz wesentlich tiefere Erkenntnisse sowohl auf dem Gebiet des Atombaus als auch über den Mechanismus der chemischen Reaktionen und der Katalyse.

Eingeg. 14. Dezember 1943. [A. 2.]

Neuere Untersuchungen von Reaktionen in wasserhaltigen Silicat-Systemen

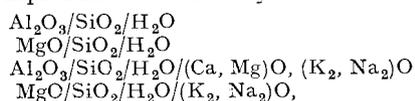
Von Dozent Dr. habil. W. NOLL, I.G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen

Während wasserfreie Silicat-Systeme binärer, ternärer, z. T. auch quaternärer Zusammensetzung schon weitgehend bekannt sind, sind selbst die einfacheren wasserhaltigen Silicat-Systeme noch verhältnismäßig wenig untersucht worden¹⁾. Dies erscheint um so erstaunlicher, als ihnen zahlreiche, auch natürlich vorkommende Verbindungen angehören, wie z. B. die Tonminerale, Magnesiumhydrosilicate (Chrysotil u. a.), die eine erhebliche technische Bedeutung besitzen.

Der tiefere Grund für das Fehlen systematischer Kenntnisse auf diesem Gebiet ist zweifellos nicht in methodischen Schwierigkeiten als vielmehr darin zu sehen, daß die Reaktionsprodukte in wasserhaltigen Silicat-Systemen meist sehr feinkristallin, z. T. submikroskopisch feinkörnig sind und so lange schwer oder nicht identifizierbar blieben, wie man auf das Lichtmikroskop als einziges Hilfsmittel zur Phasenanalyse angewiesen war. Aus dem gleichen Grunde haben auch die als Minerale bekannten Hydrosilicate lange Zeit ein unklares Kapitel der Mineralchemie dargestellt, das erst in neuerer Zeit, vorwiegend durch röntgenographische Methoden, erschlossen wurde²⁾. Durch den Ausbau unserer Kenntnisse dieser Verbindungen und die Anwendung röntgenographischer Methoden ist eine erfolgreiche Bearbeitung wasserhaltiger Silicat-Systeme möglich geworden. Außerdem hat sich in jüngster Zeit für die Erkennung der Reaktionsprodukte hydrothermaler Silicat-Reaktionen die Elektronenmikroskopie als sehr wertvolle Methode erwiesen³⁾.

Vf. hat vor einer Reihe von Jahren mit dem Studium von hydrothermalen Reaktionen in zunächst möglichst einfachen Silicat-Systemen begonnen. Später haben W. Jander und U. Hofmann mit Mitarbeitern entsprechende Arbeiten aufgenommen. Das Ziel dieser ersten Arbeiten konnten nicht sofort vollständige Systemuntersuchungen, als zunächst ein Abtasten der hydrothermalen Reaktionen überhaupt und ganz besonders eine Sicherstellung der Bildungsweise und Natur einiger besonders markanter Reaktionsprodukte sein. Diese Arbeiten haben bereits so interessante Erkenntnisse gebracht, daß ein kurzer Überblick über den jüngsten Stand der Untersuchungen allgemeines Interesse verdienen dürfte.

Die Darstellung beschränkt sich auf Reaktionen und Reaktionsprodukte aus den Systemen



die Vf. größtenteils aus eigener Erfahrung bekannt sind. In diesen Untersuchungen wurde auch besonders die Natur der Reaktionsprodukte eingehend studiert.

In dem weiteren wichtigen System $\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ liegen die Verhältnisse recht kompliziert. W. Jander u. B. Franke haben in jüngster Zeit mit einer systematischen Bearbeitung dieses Systems begonnen⁴⁾.

Grundsätzliches zur Methodik.

Um die Kieselsäure in den genannten Systemen zur Reaktion zu veranlassen, ist es meist nötig, unter hydrothermalen Bedingungen, d. h. bei Temperaturen über 100° , zu arbeiten. Die Umsetzungen wurden also i. allg. in Autoklaven vorgenommen, indem die schwerlöslichen Komponenten der Systeme (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO und CaO) in Form von Oxyden oder Oxydhydraten in Wasser oder Lösungen der leichtlöslichen Komponenten erhitzt wurden. Nur in Mg-haltigen Systemen konnten Reaktionen zwischen Kieselsäure und Magnesiumoxyd schon beim Kochen beobachtet werden⁵⁾. Es entstehen dabei Gele, die eine röntgenographisch nachweisbare, wenn auch sehr unvollkommene Struktur haben. Sie bestehen in den untersuchten Fällen aus einzelnen Magnesiumhydrosilicat-Schichten, z. B. von Montmorillonit-Struktur, die jedoch sehr unregelmäßig gegeneinander orientiert sind. Eine regelmäßige Orientierung und Verwachsung der Schichten wird erst bei Steigerung der Temperaturen in hydrothermale Bereiche hinein erreicht. Eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zwischen Aluminiumoxyd und Kieselsäure gibt es nicht. Hier sind kristallisierte Neubildungen bei nach Stunden messenden Reaktionsdauern erst oberhalb etwa 250° nachweisbar.

Das Bestreben, möglichst eindeutige Verhältnisse zu schaffen, hat dazu veranlaßt, die oxydischen Ausgangskomponenten in sehr reiner Form zu verwenden. Die Reaktionsträgheit der Systeme ist der Grund dafür, daß möglichst reaktionsfähige Modifikationen gewählt werden. Bei den Aluminiumoxydhydraten fällt die Reaktionsfähigkeit in der Reihenfolge der Stabilität der Hydrate Böhmit-Bayerit-Hydrargillit. Auch im Verhalten frischer und getrockneter Kieselgele machen sich bereits Unterschiede bemerkbar. Gemeinsame Gelfällungen der schwerlöslichen Oxydhydrate stellen wohl ein Optimum der Reaktionsfähigkeit wie Homogenität dar. Im übrigen ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Fall zu Fall auch bei den verschiedenen Systemzusammensetzungen verschieden. Kaolin bildet sich schon in etwa 1 h bei 300° , Kalifeldspat dagegen bei der gleichen Temperatur erst in etwa 150 h.

Bei den im folgenden verwerteten Versuchen ist die Erhitzung statisch, oft auch nach der hydrothermalen Abschreckungsmethode, vorgenommen worden. Die aus den schwerlöslichen Oxydhydraten bestehende feste Phase ruhte entweder im Pt- oder Ag-Tiegel des Autoklaven, in dem sie mit der wäßrigen Lösung überschichtet war⁶⁾, oder wurde darin bewegt⁷⁾. Die Reaktionen spielen sich also in heterogenen Systemen an der Phasengrenzfläche fest/flüssig bei unterkritischen, an der Phasengrenzfläche fest/gasförmig bei überkritischen Temperaturen ab. Zweifellos sind die Reaktionsbedingungen derart, daß Abweichungen von den Gleichgewichten, die sich im Idealfall bei der Kristallisation der gesättigten Lösungen der Komponenten ergeben würden, zu erwarten sind. Nach unseren Erfahrungen entstehen in der Tat mitunter instabile Verbindungen, jedoch meist in verhältnismäßig kleinen Anteilen. Sie sind i. allg. im Röntgendiagramm überhaupt nicht, erst im Elektronenmikroskop bei einer „Korn-

¹⁾ Eine Zusammenstellung der älteren Arbeiten siehe bei G. W. Morey u. E. Ingerson, Econ. Geol. 32, No. 5, 607 [1937].

²⁾ In Deutschland besonders durch U. Hofmann, C. W. Correns u. Mitarbeiter. Vgl. z. B. U. Hofmann, diese Ztschr. 55, 283 [1942].

³⁾ W. Noll, Kolloid-Z. 107, 181 [1944].

⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 247, 161 [1941].

⁵⁾ H. Strese u. U. Hofmann, ebenda 247, 65 [1941].

⁶⁾ Versuchsbedingungen von Vf. u. H. Strese u. U. Hofmann.

⁷⁾ W. Jander, I. Wührer, Z. anorg. allg. Chem. 235, 273 [1938].

für-Korn“-Analyse erfaßbar. Auch in der Feststellung derartiger Feinheiten des Reaktionsablaufes stellt das Elektronenmikroskop eine wertvolle Ergänzung der röntgenographischen Analyse dar.

Die zum Zweck des „Einfrierens“ der Gleichgewichte öfter angewandte Abschreckmethode hat sich als nicht unbedingt notwendige Sicherheitsmaßnahme erwiesen. Eine Verschiebung der Gleichgewichte beim langsameren Abkühlen konnte nicht beobachtet werden. Ebenso liegt kein zwingender Grund vor, gelegentlich bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung beobachtete verrundete Konturen von Kriställchen als Korrosionserscheinungen infolge von Gleichgewichtsverschiebungen beim Abkühlen zu deuten.

Im allg. ist bisher die Abhängigkeit der Reaktionen vom Wasserdampfdruck noch wenig studiert worden. Der Füllungsgrad der Autoklaven wurde so gewählt, daß unterhalb der kritischen Temperatur stets noch flüssige Phase vorhanden war.

Die Reproduzierbarkeit der Synthesen ist wiederholt, auch bei starker Verlängerung der Reaktionsdauern, in Stichproben geprüft und erwiesen worden. Gelegentlich konnte beobachtet werden, daß zunächst intermediär verhältnismäßig haltbare metastabile Verbindungen auftreten, die sich erst bei länger fortgesetztem Erhitzen in die stabilen Endprodukte umwandeln (z. B. K-Magnesium-Montmorillonit in Kalium-Magnesium-Glimmer⁵⁾).

Für die Identifizierung der Reaktionsprodukte ist als grundlegende Methode immer die röntgenographische Untersuchung benutzt worden. Nächst wichtig und unentbehrlich verspricht die Elektronenmikroskopie zu werden. Zwar ist ihr diagnostischer Wert beim augenblicklichen Stand der Entwicklung noch insofern beschränkt, als sie vorwiegend beschreibenden Charakter hat (Morphologie, Habitus, Aggregationsformen). Die Identifizierung von Teilchen im Elektronenmikroskop ist zwar durch Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen grundsätzlich möglich, es ist auch bereits gelungen, den Elektronenstrahl so weit auszublenken, daß mit Hilfe von „Feinstrahlen“ Aufnahmen von Einzelteilchen bis herab zu äußerstenfalls 1μ Dmr. gemacht werden können⁸⁾. Die in den Reaktionsprodukten der hydrothermalen Silicat-Synthesen nachgewiesenen Primärteilchen sind jedoch größtenteils kleiner als 1μ , so daß sie einzeln noch nicht erfaßt werden können. Doch hat bereits die rein phänomenologische Auswertung der elektronenmikroskopischen Bilder wertvolle Ergebnisse gebracht.

Andere Methoden, die zusätzlich herangezogen werden können, haben sekundäre Bedeutung. Lichtoptisch kann die „mittlere“ Lichtbrechung der Sekundärteilchen ermittelt werden, die Aufnahme von Entwässerungskurven kann in Anbetracht des häufig charakteristischen Verlaufes der Wasserabgabe wertvolle Hinweise geben. Die chemische Analyse hat hingegen mit Rücksicht auf die Unmöglichkeit einer Phasentrennung nur bei nachweislich einphasigen Produkten Wert.

Reaktionen im System $Al_2O_3/SiO_2/H_2O$.

Tab. 1 gibt nach Untersuchungen des Verf.⁹⁾ einen Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm des Gesamtsystemes, umfassend die Reaktionen auf der $Al_2O_3-SiO_2$ -Linie bei konstantem Füllungsgrad zwischen 250 und 500°. Der Füllungsgrad wurde auf 0,35 eingestellt, d. h. die Wasserdampfdrucke entsprechen unterhalb der kritischen Temperatur denen des gesättigten Wasserdampfes.

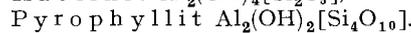
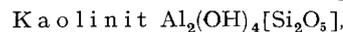
Tabelle 1.

Temp °C. (Druck atü)	Mol-Verh. $Al_2O_3 : SiO_2$ ($H_2O = \text{const}$)					
	1 : 0	> 1 : 2	1 : 2	1 : 4	< 1 : 4	0 : 1
500° (530—540)	Korund		Pyroph. +			
400° (300)			Pyroph. + Böhmit + Kaolinit (?)	Pyro- phyll.	Pyrophyllit + SiO_2	
350° (168)	Böhmit	Kaolinit + Böhmit	Kaolinit	Kaolinit + SiO_2		SiO_2 (amorph)
300° (87)						
250° (41)						

⁸⁾ M. v. Ardenne, E. Schiebold u. F. Günster, Z. Physik **119**, 352 [1942].

⁹⁾ Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. (Abh.) Abt. A **70**, 65 [1935].

Das Bild ist verhältnismäßig einfach. Als wichtigste Neubildungen treten nur zwei Verbindungen auf:



Reiner Kaolinit entsteht beim Molverhältnis $Al_2O_3/2 SiO_2$ unterhalb 400°, reiner Pyrophyllit beim Molverhältnis $Al_2O_3/4 SiO_2$ oberhalb 400°. Abgesehen von zwei bei 500° im Bereich der Zusammensetzung $Al_2O_3/2 SiO_2$ bis Al_2O_3 auftretenden, nicht genau identifizierten Verbindungen (darunter eine sillimanit-ähnliche Phase) erscheinen im übrigen neben den beiden genannten Hydrosilicaten nur Böhmit auf der Tonerde-Seite einerseits, amorphe Kieselsäure andererseits.

Böhmit, $Al_2O_3 \cdot H_2O$, ist das hydrothermal stabile Tonerdehydrat bis 400°. Bei 500° entsteht bereits wasserfreie Tonerde in Form des Korunds.

Auf der Kieselsäure-Seite ist selbst bis 500° keine Kristallisation zu beobachten und damit der Unterschied in den Kristallisationstendenzen zwischen Kieselsäure- und Tonerdehydraten unter hydrothermalen Bedingungen gleich auffällig wie bei Normaltemperaturen, bei denen bekanntlich Tonerde-Gele außerordentlich rasch, Kieselsäure-Gele sehr langsam altern¹⁰⁾. Kieselsäure scheint hydrothermal nur in Gegenwart von Alkali, Kalk⁴⁾ oder von ausgesprochenen Mineralisatoren zur Kristallisation zu bringen zu sein.

Bei tieferen Temperaturen als 250° läßt die Reaktionsgeschwindigkeit rasch nach. Während z. B. Kaolinit aus Bayerit und Kieselgel bei 300° glatt in 1 h entsteht, wurde bei 220° erst in 111 h das Kaolinit-Diagramm erhalten.

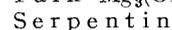
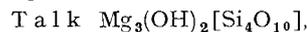
Reaktionen im System $MgO/SiO_2/H_2O$.

Von W. Jander u. I. Wührer⁷⁾ und W. Jander u. R. Fett¹¹⁾, z. T. auch dem Vf., ist aus diesem System ein Ausschnitt untersucht worden, der auf der Linie $MgO-SiO_2$ bei Temperaturen zwischen 200 und 500° und konstantem Füllungsgrad aufbaut.

Tabelle 2.

Temp.	Mol-Verh. MgO/SiO_2				
	> 3/2	3/2	3/2—3/4	3/4	< 3/4
500°	Serpentin + MgO	Serpentin	Serpentin + Talk	Talk	Talk + SiO_2
400°					
300°					
200°					

Auch dieses Bild ist einfach. Es sind nur zwei silicatische Neubildungen zu verzeichnen:



In reiner Form entstehen beide Verbindungen bei der ihrem MgO/SiO_2 -Verhältnis entsprechenden Ausgangszusammensetzung; bei MgO -Reichtum Serpentin neben MgO , bei SiO_2 -Reichtum Talk neben amorpher Kieselsäure.

Die Umsetzung zu Talk verläuft auch bei niederen Temperaturen, z. B. 300°, glatt, wenn man von reaktionsfähigen Komponenten, z. B. Gelfällungen aus Magnesiumchlorid-, Wasserglas-Lösungen und Natronlauge ausgeht. Werden reaktionsträgere Ausgangskomponenten eingesetzt, wie wasserfreies MgO oder gealterte Kieselsäure, so bilden sich nach Beobachtungen des Vf. bei etwa 300° und Reaktionsdauern von wenigen Stunden unvollkommene, talk-artige Strukturen. Die Röntgenbilder gleichen z. T. denen von beim Kochen erhaltenen Gelen⁵⁾, in denen das Fehlen der (hkl)-Interferenzen auf geringen Ordnungsgrad der Schichten nach den a- und b-Achsen hindeutet. Durch Steigerung der Erhitzungsdauer auf 330 h konnte jedoch auch hier der Ordnungsgrad der Talkstruktur erreicht werden.

Die Verbindung Serpentin der Bruttozusammensetzung $3 MgO, 2 SiO_2, 2 H_2O$ ist in Form von zwei ihrem Habitus nach verschiedenen Mineralen bekannt: dem faserigen Chrysotil (Chrysotil-Asbest) und dem blättrigen Antigorit. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der unter den eben genannten Bedingungen hergestellten Serpentine hat ergeben, daß sie faserigen Habitus besitzen und demgemäß als Chrysotil zu bezeichnen sind.

Als Antigorit sprachen H. Strese u. U. Hofmann⁵⁾ Präparate an, die beim Erhitzen von schwach kali-haltigen $MgO-SiO_2$ -Gelen bei 300° erhalten wurden. Im elektronen-

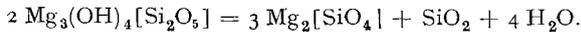
¹⁰⁾ Dagegen ist in gemeinsamen Gelfällungen von Tonerde- und Kieselsäurehydraten die Alterungsgeschwindigkeit der Tonerdehydrate sehr gering. Derartige Adsorptionsverbindungen halten sich jahrelang in amorphem Zustand.

¹¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **242**, 145 [1939].

mikroskopischen Bild zeigen diese Präparate deutlich blättchenförmigen Habitus³⁾.

Röntgenographisch ist nach Beobachtungen, die von *I. W. Gruner*¹²⁾ sowie von *U. Hofmann* gemeinsam mit *Vf.* gemacht wurden, eine Unterscheidung zwischen Chrysotil und Antigorit nicht eindeutig möglich. Typischer Faser-Chrysotil und blättriger Antigorit zeigen ähnliche, teils linienreichere, teils linienärmere Röntgenbilder. Die Zuordnung der Faserstruktur $Mg_6(OH)_6[Si_4O_{11}] \cdot H_2O$ zum Chrysotil, die der Blattstruktur $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ zum Antigorit ist also nicht generell richtig. Zwischen den Band- und den Blattstrukturen sind offenbar Übergänge möglich, da die $[Si_2O_5]$ -Netze durch einen Kondensationsprozeß aus $[Si_4O_{11}]$ -Bändern zusammengesetzt werden können. *B. E. Warren* u. *W. L. Bragg* schrieben dem Chrysotil ursprünglich Bandstruktur zu¹³⁾. Sie vermuteten jedoch früher bereits, daß die Bänder dieser Struktur auch breiter sein können, als der Zusammensetzung $[Si_4O_{11}]$ entspricht. *B. E. Warren* u. *K. W. Hering* vertreten neuerdings sogar die Ansicht, daß eine Schichtgitterstruktur besser als eine Bandstruktur dem Interferenzbild des Chrysotiles gerecht wird¹⁴⁾.

Bei niederen Wasserdampfdrücken entsteht an Stelle von Serpentin ein wasserfreies Silicat, Forsterit $Mg_2[SiO_4]$, neben SiO_2 :



Die Grenzdruckkurve der Existenzfelder beider Verbindungen beim Molverhältnis $3 MgO/2 SiO_2$ hat nach orientierenden Untersuchungen von *Jander* u. *Wuhrer* ungefähr den in Abb. 1 gezeigten Verlauf.

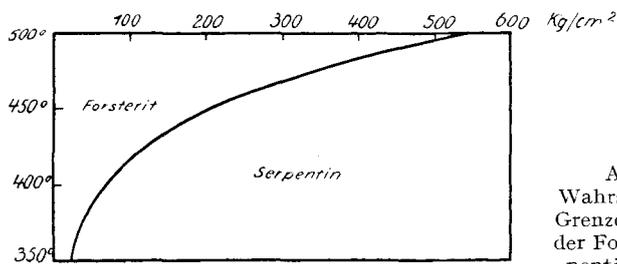


Abb. 1.
Wahrscheinliche Grenzdruckkurve der Forsterit/Serpentin-Bildung.

In Gegenwart von F-Ionen konnte die Bildung fluorhaltiger Verbindungen vom Typ des *Chondrodites* $2 Mg_2[SiO_4] \cdot Mg(OH, F)_2$ und des *Humites* $3 Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH, F)_2$ festgestellt werden¹⁵⁾.

Reaktionen aus den Systemen $Al_2O_3/SiO_2/H_2O/(Ca, Mg)O, (K, Na)_2O$.

In diesen Vierstoffsystemen sind vom *Vf.* einige Reaktionen untersucht worden, die in Rücksicht auf die entstandenen Produkte besonderes Interesse verdienen (300°, Füllungsgrad 0,35, Reaktionszeit 8—24 h)¹⁵⁾

Bei steigender Zugabe von Alkalien bzw. Erdalkalien zu Mischungen der Zusammensetzung $Al_2O_3/4 SiO_2$ entstehen steigende Mengen von Montmorillonit neben Kaolinit (und amorpher Kieselsäure). Etwa bei Zusätzen von 0,2 Mol $(Ca, Mg)O$ bzw. $(K, Na)_2O$ je Mol Al_2O_3 liegt das Optimum für die Bildung des Montmorillonits $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]n H_2O$. Bei weiterer Steigerung der Zusätze führt nur MgO immer wieder zu Montmorillonit, in den übrigen Fällen entstehen neue Verbindungen: bei Na -Zusatz *Analcim* $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$, bei K -Zusatz zunächst *Kaliglimmer* $KAl_2(OH)_2[(AlSi_3)O_{10}]$, dann *Kalifeldspat* $K[AlSi_3O_8]$. Die bei erhöhtem Ca -Zusatz auftretenden Verbindungen sind noch unbekannt.

In Systemen solcher Zusammensetzung, daß bei alkalischer Reaktion Montmorillonit oder Kali-Glimmer oder Kalifeldspat

Tabelle 3

		$(Ca, Mg)O, (K, Na)_2O/Al_2O_3/SiO_2$				
		0—0,2 : 1 : 4	0,2 : 1 : 4	0,37 : 1 : 2	1 : 1 : 4	
300° MgO	alkal. Lösg.	Kaolinit (>) + Montmor. (<)				Montmor.
300° CaO	alkal. Lösg.	Kaolinit (>) + Montmor. (<)				(?)
300° Na_2O	alkal. Lösg.	Kaolinit (>) + Montmor. (<)				Analcim
300° K_2O	alkal. Lösg. saure Lösg.	Kaolinit (>) + Montmor. (<) Kaolinit				K-Glimmer Kaolinit Kalifeldspat + ? Kaolinit
400° K_2O	alkal. Lösg. saure Lösg.	0 : 1 : 4 Pyrophyllit				K-Glimmer Pyrophyllit ²⁾

1) In reinem Zustand bei $Al_2O_3/6 SiO_2$.

2) Neben Böhmit und Kaolinit.

¹²⁾ Amer. Mineralogist 22, 97 [1937].

¹³⁾ Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 76, 291 [1930].

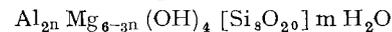
¹⁴⁾ Physic. Rev. (2), 59, 925 [1941].

¹⁵⁾ Chem. d. Erde 10, 129 [1936].

entstehen, bildet sich bei saurer Reaktion bei 300° Kaolinit (analog bei 400° an Stelle von Kaliglimmer-Pyrophyllit), d. h. das gleiche Produkt wie in alkalifreien Systemen.

Die aus natürlichen Vorkommen beschriebenen Montmorillonite enthalten stets kleine Mengen Alkalien oder Erdalkalien in austauschfähiger Form. Die Alkali- und Erdalkalien-Ionen sind wahrscheinlich an der Oberfläche, insbes. an den Schichtflächen der Aluminiumsilicat-Schichtpakete gebunden, die wie bei den Glimmern infolge teilweiser Substitution von Si durch Al negative Überschußladungen tragen. Auch die synthetisch gewonnenen Montmorillonite haben die zugesetzten Alkalien und Erdalkalien aufgenommen. Untersuchungen über ihre Austauschbarkeit stehen noch aus. Unbeschadet dessen ist es jedoch möglich, die synthetischen Montmorillonite ebenso wie die natürlichen in Na -, K -, Ca - und Mg -Montmorillonite zu gruppieren.

Die die Montmorillonit-Bildung begünstigende Sonderstellung der Magnesium-Ionen ist dadurch bedingt, daß Magnesium als einziges der zugesetzten Ionen infolge seiner Ionengröße nicht nur wie Alkalien und Ca oberflächlich von den Montmorillonit-Kristallen gebunden, sondern außerdem unter Ersatz von 2 Al durch 2 Mg und Unterbringung eines weiteren Mg in den freien oktaedrischen Lücken der $Al_2(OH)_2$ -Schicht in das Gitter selbst aufgenommen werden kann. Diese Substituierbarkeit von 2 Al durch 3 Mg im Montmorillonit-Gitter ließ sich beweisen durch Synthese von Magnesium-Aluminium-Montmorilloniten, die Glieder einer Mischkristallreihe der allgemeinen Zusammensetzung



sind. Die reinen Endglieder dieser Reihe sind einerseits bei $n = 2$, d. h. in Mg -freien Systemen, Pyrophyllit, bei $n = 0$, d. h. in Al -freien Systemen Talk.

Ein ideal reiner Aluminium- und Magnesiummontmorillonit (der Pyrophyllit- bzw. Talk-Zusammensetzung entsprechend) scheint sich direkt nicht zu bilden. Die Gegenwart von Alkali- und Erdalkali-Ionen ist offenbar für die Entstehung des Montmorillonit-Gitters notwendig. Es ist wahrscheinlich, daß diese Ionen durch Belegung der Oberfläche der Silicat-Schichten vermöge ihrer Hydratisierbarkeit die Voraussetzung für die Bildung des quellfähigen Montmorillonit-Gitters schaffen. Aus dem gleichen Grunde ist auch anzunehmen, daß mindestens ein kleiner Teil des in die synthetischen Mischkristalle von Aluminium- und Magnesiummontmorilloniten eingeführten Magnesiums die gleiche Rolle wie etwa $Alkali$ spielt und an der Oberfläche der Silicat-Schichten gebunden wird¹⁶⁾.

Einmal gebildet, ist jedoch das Montmorillonit-Gitter auch bei Entzug der Alkalien und Erdalkalien auffallend stabil. Dies beweisen die Vorgänge bei der Säureaktivierung montmorillonithaltiger Bleicherden, bei denen Alkalien und Erdalkalien verdrängt und durch H -Ionen ersetzt werden.

Reaktionen aus den Systemen $MgO/SiO_2/H_2O/(K, Na)_2O$.

Einige Reaktionen aus diesen Systemen sind von *H. Stweve* u. *U. Hofmann*⁵⁾ sowie dem *Vf.* bearbeitet worden. Die Untersuchungen der erstgenannten Autoren führen im Bereich der molaren Zusammensetzung $3 MgO/4 SiO_2$, 0—6,9 K_2O zu folgendem Bild:

Tabelle 4.

t (p)	n =	eingestelltes Mol.-Verh. n $K_2O/3 MgO/4 SiO_2$					
		0,05	0,07	0,22	0,55	1,72	3,44
350° (168 atü)		Glimmernied. Ordg.		Glimmer höh. Ordg.			Gl. h. O. + Kali- Verbdgn.
300° (87 atü)		metastabil: Montmorillonite					
250° (41 atü)		stabil: Glimmer niederer u. höherer Ordnung					
200° (16 atü)							

Es treten also bei der gezeigten Zusammensetzung in weitem Bereich des Kali-Zusatzes nur Kali-Magnesium-Glimmer als stabile Verbindungen auf, die je nach dem Grad der Vollkommenheit der Gitterstruktur als Glimmer niederer bzw. höherer Ordnung bezeichnet werden. Bei mittleren Kalikonzentrationen und niedrigen Temperaturen wird K -Magnesium-Montmorillonit als metastabiles Produkt verzeichnet, das bei längerem Erhitzen schließlich auch in Glimmer übergeht.

¹⁶⁾ Nach einem von *U. Hofmann* u. *K. Maegdefrau* gemachten Vorschlag wird im folgenden in der Schreibweise zwischen den oberflächlich und den in die Silicat-Schichten des Montmorillonites gebundenen Ionen unterschieden, derart, daß die ersteren nur durch das Elementsymbol, die letzteren mit vollem Namen wiedergegeben werden; also z. B. Ca -Aluminiummontmorillonit, Na -Magnesiummontmorillonit.

Die Röntgendiagramme der synthetischen Kalium-Magnesium-Glimmer gleichen nach *Strese* u. *Hofmann* in ihrer Interferenzarmut und der Verwaschenheit mancher Interferenzen den Röntgenbildern, die die sog. glimmerartigen Tonminerale zeigen. Diese unterscheiden sich von den echten Glimmern im wesentlichen chemisch durch einen geringeren Alkali-Gehalt und durch ein kleineres Verhältnis von Al/Si. Beide Erscheinungen sind kausal miteinander verknüpft, da die Alkali-Ionen wie bei den echten Glimmern an Silicat-Schichten gebunden sind, deren negative Überschußladung und damit Aufnahmefähigkeit für Alkali-Ionen durch den Ersatz von Si durch Al bestimmt wird. Bei den synthetischen Kalium-Magnesium-Glimmern liegen insofern besonders interessante Verhältnisse vor, als sie im Gegensatz zu den natürlichen Alkali-Magnesiumglimmern völlig frei von Aluminium-Ionen sind. Es ist hier kaum anders denkbar, als daß die negative Überschußladung der Magnesiumsilicat-Schichten durch Ausfall von Mg-Ionen oder Ersatz von OH durch O-Ionen entsteht.

Die natürlichen glimmerartigen Tonminerale zeigen linienärmere Interferenzbilder als die eigentlichen Glimmer¹⁷⁾. Das Fehlen der hkl-Interferenzen deutet nach *Hofmann* auf einen geringeren Ordnungsgrad der Silicat-Schichten in den a- und b-Achsen hin. Diese Störungen wachsen mit fallendem Alkali-Gehalt. Die Erscheinungen bei den synthetischen Glimmern niedriger und höherer Ordnung stehen in weitgehender Analogie hierzu. Der Ordnungsgrad nimmt mit steigendem Alkali-Überschuß bei der Synthese sowie mit steigender Temperatur zu. Allerdings konnten *Strese* u. *Hofmann*⁵⁾ selbst bei 72stündigem Erhitzen auf 585° nicht den Interferenzreichtum und den Ordnungsgrad einer vollständigen Glimmer-Struktur erreichen.

Kalium-Ionen haben also in Mg-haltigen Systemen eine wesentlich andere Wirkung als in Al-haltigen Systemen. In den erstgenannten führen sie in einem weiten Konzentrationsbereich zu Glimmer-Bildung, in den letzteren nur in einem relativ schmalen Gebiet, bei niederen Konzentrationen hingegen zu Montmorillonit, bei höheren zu Kalifeldspat.

Im Gegensatz zu den K-Ionen rufen Na-Ionen auch in Mg-haltigen Systemen der Grundzusammensetzung 3 MgO/4 SiO₂ die Bildung von Montmorillonit als stabilem Endprodukt hervor, ebenso wie in Al-haltigen Systemen beim Mol-Verhältnis Al₂O₃/4 SiO₂. Der dabei entstehende Montmorillonit ist ein Na-Magnesiummontmorillonit und entspricht einer in der Natur vorkommenden Verbindung, die nach einem Vorkommen von Hector in Californien von *Hofmann* Hectorit genannt wird⁵⁾. Vf. erhielt Hectorit bei Zusätzen in ähnlicher Höhe wie in Al-haltigen Systemen, nämlich 0,3 Mol Na₂O/3 Mol MgO; *U. Hofmann* u. *H. Strese* sogar bei Zusätzen von 3,3 Mol Na₂O/3 Mol MgO. Dieser Montmorillonit bildet sich also offenbar in einem größeren Bereich der Na-Ionenkonzentration als Na-Aluminiummontmorillonit.

In ganz ausgesprochenem Maße begünstigt also in Mg-haltigen Systemen Kalium die Bildung von glimmerartigen Verbindungen, Natrium die Bildung von Montmorillonit.

Über einige Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionen in den untersuchten Mg- und Al-haltigen Systemen führen infolge der Austauschbarkeit von 2 Al durch 3 Mg in Sechserkoordination z. T. zu kristallchemisch verwandten Reaktionsprodukten. Die folgende Gegenüberstellung zeigt derartige Parallelen in Al- und Mg-haltigen Systemen:

Al-haltige Systeme	Mg-haltige Systeme
Kaolinit Al ₂ (OH) ₄ [Si ₂ O ₅]	Serpentin (Blattstruktur) Mg ₃ (OH) ₄ [Si ₂ O ₅]
Pyrophyllit Al ₂ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	Talk Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]
Aluminiummontmorillonite Al ₂ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀] _n H ₂ O als Grundzusammensetzung	Magnesiummontmorillonite Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀] _n H ₂ O als Grundzusammensetzung
Kalium-Aluminiumglimmer KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	Kalium-Magnesiumglimmer bzw. glimmerartige Verbindungen; Bautyp der Glimmer, genaue Zusammensetzung noch nicht bekannt.

Es fällt auf, daß unter den Reaktionsprodukten Hydrosilicate mit Schichtengitterstrukturen, in denen Al-OH- und Mg-OH-Schichten mit Si₂O₅-Netzen verknüpft sind, besonders häufig sind. Sie beherrschen in den alkali- und kalk-freien Systemen das Bild (Kaolinit, Pyrophyllit, Talk, Serpentin [Blattstruktur, die vielleicht auch für Chrysotil gilt, vgl. oben]).

Bei steigendem Alkali-Gehalt erscheinen zunächst ebenfalls noch Schichtengitterstrukturen, u. zw. Montmorillonite und Glimmer bzw. glimmerartige Verbindungen. In beiden werden die Alkali-Ionen an den Oberflächen der Aluminiumsilicat- bzw. Magnesiumsilicat-Schichten gebunden. Die Grenze der Aufnahmefähigkeit der Schichtengitterstrukturen für Alkali-Ionen wird in den echten Glimmern erreicht.

Bei noch weiter steigendem Alkali-Gehalt sind die Erscheinungen einerseits in Al- und andererseits in Mg-haltigen Systemen verschieden. In ersteren verschwinden die zweidimensionalen Schichtengitterstrukturen und machen Raumnetzstrukturen mit dreidimensional unendlicher Verknüpfung von SiO₄- und AlO₄-Tetraedern Platz, wie Kalifeldspat und Analcim. Die Aufnahme größerer Mengen von Alkali- und Ca-Ionen ist also hier nur in Raumnetzstrukturen möglich. In Mg-haltigen Systemen hingegen entstanden auch bei hohen Alkali-Zusätzen nur Schichtengitterstrukturen. Bis zu welcher Grenze die Alkalien dabei aufgenommen werden, ist noch nicht bekannt.

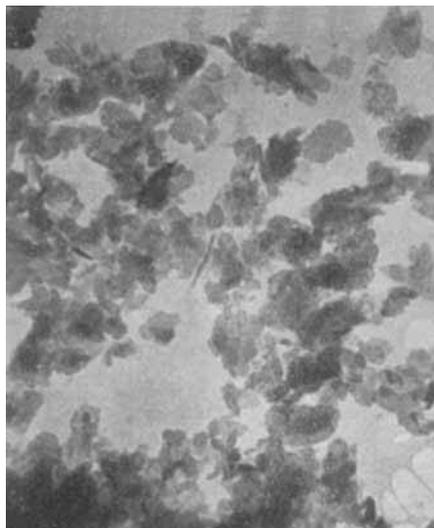
An sich sind diese Erscheinungen durchaus verständlich, weil die negative Aufladung der Raumnetze aus SiO₄-Tetraedern und damit ihre Aufnahmefähigkeit für Alkali-Ionen zwar durch den Eintritt von Al an Stelle von Si hervorgerufen wird, nicht aber von Mg, das Si nicht substituieren kann. In den Strukturen der hier beobachteten Neubildungen von Magnesiumhydrosilicaten tritt Mg durchweg in Form von Mg-OH-Schichten auf. In dieser Form ist es auch in den F-haltigen Humiten enthalten, die aus Schichten von Mg(OH, F)₂ und Olivin aufgebaut sind.

Fast alle hier als Reaktionsprodukte verzeichneten Verbindungen sind auch als Minerale aus natürlichen Vorkommen bekannt, weshalb diese als Vergleichsobjekte herangezogen werden konnten.

Die röntgenographische Untersuchung hat gezeigt, daß die Struktur der synthetischen Verbindungen i. allg. weitgehend mit derjenigen der natürlichen Minerale übereinstimmt.

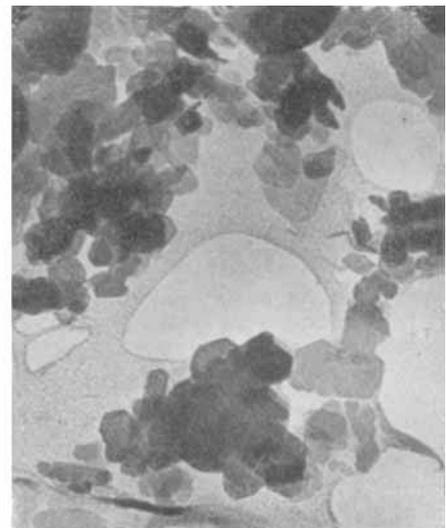
Die elektronenmikroskopische Untersuchung³⁾ erbringt sehr überzeugend den Beweis, daß die synthetischen Hydrosilicate auch den nach der Kristallstruktur zu erwartenden bzw. von den entsprechenden natürlichen Mineralen her bekannten Habitus haben. Die Primärkristalle der Hydrosilicate vom Schichtengittertyp stellen sich als mehr oder weniger dünne Blättchen dar, die teils die durch die Sechseckkonfiguration der [Si₂O₅]-Netze bedingte scharfkantige hexagonale Umgrenzung (z. B. Kaolinit), teils leistenartige Ausbildung (z. B. Pyrophyllit), teils auch mehr oder weniger verrundete Konturen aufweisen (z. B. Talk). Diese Unterschiede im Habitus können — Bestätigung durch eine größere Anzahl statistischer Untersuchungen vorausgesetzt —, vielleicht auch als diagnostisches Hilfsmittel benutzt werden:

Als Beispiele für die Erscheinungsweise zweier Verbindungen vom Schichtengittertyp führen wir die Aufnahme eines synthetischen Kaolinites und eines synthetischen Kalium-Aluminium-Glimmers an.



1 μ

Abb. 2. Kaolinit, synthetisch, elektronenoptisch.

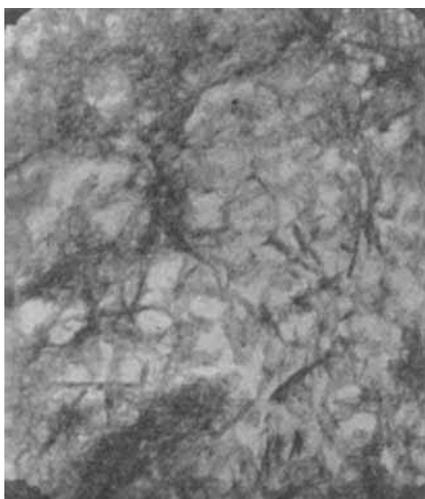


1 μ

Abb. 3. Kalium-Aluminiumglimmer, synthetisch, elektronenoptisch.

¹⁷⁾ E. Maedjeva, Sprechsaal Keram., Glas, Email 74, No. 39—42 [1941].

Bei der Deutung der Serpentin-Präparate hat das Elektronenmikroskop eindeutig entscheiden können, daß die im System $MgO \cdot SiO_2 / H_2O$ dargestellten Präparate Faserstruktur haben und demgemäß Chrysotil sind.



1 μ

Abb. 4. Chrysotil, synthetisch, elektronenoptisch.

Überaus charakteristisch ist auch das elektronenmikroskopische Bild aller synthetischen Montmorillonite, das die gleichen Eigentümlichkeiten wie das Bild von Montmorilloniten aus natürlichen Mineralparagenesen zeigt. Die Teilchen bestehen aus außerordentlich dünnen, unregelmäßig umgrenzten Blättchen, die so dünn sein können, daß sie sich kaum noch von der Folienunterlage abheben. Infolge teilweiser Überlagerung und damit verschieden starker Absorption der Elektronenstrahlen erscheinen die Blättchenaggregate fleckig und haben z. T. das Aussehen „wolkenartiger“ Gebilde. Kristallographisch umgrenzte Kriställchen lassen sich nur gelegentlich mit Hilfe der „Anfärbemethode“ durch schwere Ionen erkennen¹⁸⁾.

Die Verbindungen mit dreidimensional unendlichen SiO_4 -Tetraederverbänden (Kalifeldspat, Analcim) erscheinen in mehr isometrischen Kristallen, der letztere als einzige der synthetisch hergestellten Verbindungen in lichtmikroskopisch erfassbarer Korngröße (5—25 μ). Alle anderen hier verzeichneten Syntheseprodukte haben Teilchengrößen, deren größte Dmr. 0,5 bis 1 μ nicht überschreiten.

Unter den Hydrosilicaten vom Schichtengittertyp nimmt Montmorillonit insofern eine Sonderstellung ein, als die einzelnen Schichten seines Gitters nicht wie bei den anderen Verbindungen starr miteinander verbunden, sondern in der Richtung der Schichtennormalen beweglich sind (U. Hofmann²⁾). Ein- bzw. Austritt von Wasser oder kleineren organischen Molekeln zwischen die Schichten vergrößert oder verkleinert ihren Abstand voneinander. Diesen „innerkristallinen Quellvorgang“ zeigen die synthetischen Montmorillonite in gleicher Weise wie das natürliche Mineral¹⁹⁾.

Die Bestimmung der Lichtbrechung der im Lichtmikroskop erkennbaren Sekundärteilchen ergibt Werte, die fast stets in die Grenzen zwischen α und γ der natürlichen Minerale fallen. Da die Teilchen häufig blättchenförmig sind und dann bevorzugte Orientierungen einnehmen können, sind „mittlere“ Werte nicht unbedingt zu erwarten. Durch Parallel-Stellung und Verwachsung von Blättchen und Addition ihrer Doppelbrechung sind auch gewisse Doppelbrechungserscheinungen in den sonst quasiisotropen Sekundärteilchen mancher Präparate zu deuten.

Der Vorgang der Entwässerung beim Erhitzen ist bei synthetischem Kaolinit und Pyrophyllit⁹⁾ und bei synthetischem Serpentin und Talk⁷⁾ studiert worden. Er kann auch als analytisches Hilfsmittel zur Erkennung dieser Verbindungen in Substanzgemischen verwendet werden. Einen feineren Unterschied zeigt synthetischer Kaolinit in der Art der Wasserabgabe verglichen mit Zettlitzer Kaolinit insofern, als die sprunghafte Wasserabgabe bei um etwa 50° tieferen Temperaturen einsetzt²⁰⁾.

Hydrothermale Umwandlung von Silicaten.

Das Studium der hydrothermalen Umwandlung von Silicaten ist erheblich umständlicher und schwieriger als das der Reaktionen zwischen Oxyhydraten, da die Reaktionen sehr träge ablaufen und im Verlauf des Abbaues der Silicate Bedingungen entstehen können, die der Bildung instabiler Zwischenprodukte günstig sind und die Erreichung des Gleichgewichts verzögern. Wenn, wie es unsere Absicht war, zunächst möglichst die stabilen Endprodukte ermittelt werden sollen, so ist der zuvor besprochene Weg zweifellos richtig.

Unter statischen Bedingungen ist die hydrothermale Umbildung von Feldspäten und Feldspat-Vertretern (R. Schwarz u. G. Trageser²¹⁾) sowie von $Mg_2[SiO_4]$ und $Mg[SiO_3]$ (W. Jander u. Mitarb.^{7, 11)}) studiert worden. Als Endprodukte der Reaktionen erscheinen die gleichen Verbindungen wie in den entsprechenden oxyhydratischen Systemen, z. B. bei der Umwandlung von Kalifeldspat $K[AlSi_3O_8]$ in saurer Lösung Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ bzw. Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$; bei der Umwandlung von $Mg_2[SiO_4]$ und $Mg[SiO_3]$ Serpentin und Talk, bei $Mg_2[SiO_4]$ bevorzugt in saurer Lösung.

Der Hauptunterschied gegenüber den Reaktionen in oxyhydratischen Systemen der vorliegenden Art liegt in der Art des Abbaus der Silicate, der dem Aufbau der Neubildungen vorangeht. Im einzelnen sind diese Abbauprozesse noch recht unklar und wohl auch von Fall zu Fall sehr verschieden. R. Schwarz betont, daß die Zersetzung des Silicats auf dem Wege vollständiger Hydrolyse verlaufen muß, während Jander auf Grund gewisser Beobachtungen die Bildung amorpher Zwischenprodukte, z. B. von Kieselsäure-Gel, annimmt. Gleichgültig, wie die Prozesse im einzelnen ablaufen mögen, ist doch schon aus kristallchemischen Gründen sicher, daß immer dann, wenn das Gitter des Ausgangs-Silicats nicht durch eine Transformation in das des Umbildungsprodukts überführt werden kann (vgl. hierzu E. Schiebold²²⁾), zunächst eine vollständige oder doch wenigstens partielle hydrolytische Zerlegung stattfinden muß (z. B. bei der Überführung der Raumnetzstruktur $K[AlSi_3O_8]$ in das Schichtengitter des Kaolinites $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ oder der Inselstruktur des $Mg_2[SiO_4]$ in das Schichtengitter des Talks $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$). Lediglich in besonderen Fällen, in denen Transformationen des einen Gittertyps in den anderen möglich sind, ist denkbar, daß der Abbau ohne vollständige Zerstörung auch der SiO_4 -Tetraederverbände verläuft, wie z. B. bei der Umwandlung von $Mg[SiO_3]$ in Serpentin oder Talk, wenn die SiO_3 -Ketten sich zu $[Si_4O_{11}]$ -Bändern oder $[Si_2O_5]$ -Netzen kondensieren.

Höchst bedeutungsvoll für die Erkenntnis des Reaktionsablaufs ist die Erfassung von Zwischengliedern, die sich z. B. auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten der Silicat-Komponenten und infolgedessen Verschiebungen in der Zusammensetzung von Lösung und Bodenkörper ergeben können. Ein solches Zwischenglied ist z. B. Serpentin bei der Umbildung des $Mg_2[SiO_4]$ in Talk⁷⁾.

Auf jeden Fall zeigen die experimentellen Ergebnisse, daß im Verlauf dieser Abbaureaktionen schließlich Systeme erreicht werden, in denen die Neubildungen nach Maßgabe der in den oxyhydratischen Systemen festgestellten Reaktionen entstehen. Das Studium der letzteren läßt daher auch schon wichtige Schlüsse auf die Bildungsbedingungen der Verbindungen in natürlichen Mineralparagenesen zu²³⁾.

Die bisherigen, hier nur kurz skizzierten Ergebnisse lassen die weitere Bearbeitung des besprochenen Gebietes sehr interessant erscheinen. Das nächstliegende Ziel muß die vollständige Erfassung der Zustandsdiagramme der Systeme und das Studium des Reaktionsmechanismus sein. Dabei sind stets sehr sorgfältige Untersuchungen der Eigenschaften der synthetischen Verbindungen erforderlich. Mit Rücksicht darauf, daß viele der den Systemen angehörenden Verbindungen auch in der Natur vorkommen, sind von dem Ergebnis dieser Arbeiten weitere wichtige Schlüsse auf die natürlichen Bildungsbedingungen der Minerale zu erwarten. Wissenschaftlich und technisch gleich großes Interesse bietet die durch das bisherige Material schon erwiesene Möglichkeit, zahlreiche Hydrosilicate, die die Technik bereits seit langem in Form von mehr oder weniger reinen Naturprodukten verarbeitet, in reinem Zustand herzustellen und darüber hinaus Verbindungen zu synthetisieren, die die Natur überhaupt nicht geschaffen hat.

Eingeg. 30. Mai 1944. [A. 17.]

¹⁸⁾ W. Eitel u. O. E. R. Iozewski, Naturwiss. 28, 397 [1940].

¹⁹⁾ W. Noll, Sprechsaal Keram., Glas, Email 1937 No. 10—11.

²⁰⁾ W. Noll, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. B 45, 175 [1934].

²¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 215, 190 [1933]; 225, 142 [1935].

²²⁾ Ergebn. exakt. Naturwiss. 1932, 352 ff.

²³⁾ W. Noll, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. B, 48, 210 [1936].