

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 8 · Seite 181-200 · 21. April 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

Die silicatischen Tonminerale (Auszug)*

Von Dr. K. JASMUND, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Göttingen

Die Zahl der Arbeiten über Tonminerale steigt seit Jahren. Dies hat im wesentlichen zwei Gründe: 1) Die Untersuchungsverfahren für diese feinstkristallinen Teilchen wurden ständig vervollkommen. 2) In den letzten Jahren begann man die vielfältige technische Verwendbarkeit dieser Minerale wissenschaftlich zu fundieren. Das Ergebnis ist vielversprechend.

Ehe man sich mit der technischen Anwendung beschäftigt, ist es zweckmäßig, die Tonminerale in ihrer reinen Form kennenzulernen und ihre Eigenschaften an reinem Material zu studieren. Baustein für Baustein ist zusammengetragen worden und erst in allerjüngster Zeit hat sich das Bild abgerundet. Die letzte größere deutsche Zusammenfassung ist bereits im Jahre 1937 erschienen. Durch den Krieg und auch in der Nachkriegszeit war die wissenschaftliche Tonforschung in Deutschland ziemlich ins Hintertreffen gekommen. Erst in den letzten Jahren ist der Kontakt mit den ausländischen Forschungsstellen wiederhergestellt worden. Es sind inzwischen so viele wissenschaftliche Ergebnisse erhalten worden, daß eine neue Zusammenfassung erforderlich erschien*). Von den rein chemischen Untersuchungsmethoden der früher für amorph gehaltenen Tonsubstanz zu den modernen physikalisch-chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden ist ein weiter Weg, der auch heute noch nicht zu Ende gegangen ist. Alle diese Methoden (optische, elektronenoptische, röntgenographische, Entwässerungsmethoden einschl. der Differentialthermoanalyse und Anfärbemethoden) sind mit Erfolg erst in den letzten zwanzig Jahren angewendet worden. Einen neuen, bedeutenden Impuls erhielt die Tonforschung natürlich mit der Anwendung des Röntgenlichts, da wegen der kolloidalen Größe des überwiegenden Anteils der Teilchen eine optische Untersuchung im Polarisationsmikroskop nur unvollständig sein kann. Außer dem Nachweis der einzelnen Tonminerale in Sedimentgesteinen, besonders in Tonen, Kaolinen, Bentoniten usw. wurde die Beugung des Röntgenlichts auch zur Klärung des strukturellen Aufbaus herangezogen. Es gelang, die von L. Pauling vorgeschlagenen Strukturen für Kaolinit, Pyrophyllit, Talk, Glimmer in den Grundzügen zu bestätigen. In diesem Bauplan ist eine abwechselnde Folge von Tetraeder- und Oktaederschichten vorgesehen, die sich zu mehr oder weniger in sich abgesättigten Schichtpaketen zusammensetzen. Die Schichtpakete der Kaolinit-Minerale – aus je einer SiO_4 -Tetraeder- und einer Al-O-OH-Oktaederschicht bestehend – sind elektrisch neutral. Charakteristisch für die einzelnen Tonminerale mit Kaolinit-Struktur ist die Orientierung von aufeinanderfolgenden Schichtpaketen. Das Schichtpaket der Montmorillonit-Minerale und der unvollständige Glimmer, z. B. Illit, bei welchen die Oktaederschicht beidseitig von einer Tetraederschicht umgeben ist, sind nicht mehr in sich abgesättigt, weil Substitutionen von Ionen verschiedener Wertigkeit die Neutralität aufheben. Zusätzliche Ionen können deshalb zwischen den Schichtpaketen festgehalten und bei Anwesenheit von Wasser gegen andere ausgetauscht werden. Durch die Vergrößerung der wirksamen Oberfläche wird der „Basenaustausch“ (Kationenaustausch) wesentlich erhöht, eine Erscheinung, die für die Technik und für die Landwirtschaft eine große Rolle spielt.

*) Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst als Beilage Nr. 60 zur „Angewandten Chemie“ und hat einen Umfang von etwa 128 Druckseiten und 39 Bildern. Preis voraussichtlich etwa 12.— DM. Vorbestellungen sind zu richten an den Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. (Bestellschein im Anzeigenteil Seite [50]).

Dieser innerkristalline Kationenaustausch ist an die Anwesenheit von Wassermolekülen gebunden, die zwischen die Schichtpakete dringen und diese bei einigen dieser Minerale auseinanderziehen. Eine solche röntgenographisch leicht zu verfolgende innerkristalline Quellung tritt bei den Mineralen der Kaolinit-Gruppe nicht auf. Wohl quillt auch ein Kaolinit-Ton, doch röhrt das Quellen von Wasserfilmen her, die die Teilchen als Ganzes einhüllen und voneinander trennen, nicht aber in sie hineindringen und demnach keine Aufblätterung bis zu den Schichtpaketen bewirken. Natürlich können auch beim Kaolinit einige Ionen locker gebunden und ausgetauscht werden, z. B. an den Enden der zerrissenen Teilchen oder dipolare OH-Ionen an der Sauerstoff-Begrenzungsschicht dieser Blättchen. Dieses unterschiedliche Verhalten bei der Ionenanlagerung und der Quellung wirkt sich natürlich auch auf andere Eigenschaften aus, so z. B. auf die technisch wichtigen Eigenschaften der Thixotropie, der Viscosität und der Plastizität. Das thixotrope Verhalten der Spülflüssigkeit bei Tiefbohrungen ist an die Anwesenheit von Tonmineralen besonders von Montmorillonit gebunden. Durch Beimengung von Salzen mit geeigneten Kationen und Anionen und durch Mischen von Material aus verschiedenen Tonmineralen, z. B. Zumischen von geringen Mengen Montmorillonits zu einem Kaolinit-Ton kann man z. B. die plastischen Eigenschaften in mehr oder weniger weiten Grenzen verändern. Aber nicht nur Ionen und Wassermolekülen können angelagert bzw. zwischengelagert werden, sondern auch organische Flüssigkeiten und verhältnismäßig große organische Moleküle (z. B. Albumine). So ist z. B. die Einlagerung von Glycerin zwischen den Schichtpaketen für den röntgenographischen Nachweis des Montmorillonits vorteilhaft, weil die Schichtpakete im ganzen Präparat einen einheitlichen Abstand bekommen und damit die charakteristische erste Basislinie scharf wird. Sie rückt außerdem in ein Gebiet, wo die Basislinien der anderen Tonminerale, die im Gegensatz hierzu bei Änderung des Flüssigkeitsgehaltes der Probe ihre Lage beibehalten, nicht mehr stören. Für den röntgenographischen Nachweis dieser Minerale eignen sich die Basislinien ganz vorzüglich. Sie werden durch Texturaufnahmen von Präparathäutchen – aus parallel gelagerten, sedimentierten Blättchen bestehend – besonders deutlich erhalten. Auf die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit von Kaolinit- und Montmorillonit-Teilchen gegenüber organischen Färbemitteln, z. B. Benzidin, beruhen die Anfärbemethoden, welche in vielen Fällen als grobes Unterscheidungsmerkmal zwischen Montmorillonit und den restlichen Tonmineralen dienen können. Da der Montmorillonit weitgehend die basischen Verunreinigungen in Mineralölen binden kann, findet er, als Hauptbestandteil der Bentoniterden, bei der Raffinerie des Erdöls Verwendung. Ein anderes, faseriges Tonmineral, der sogenannte Attapulgit, bewirkt sogar eine Trennung der aromatischen und aliphatischen Bestandteile. In vielen Sedimentgesteinen und den meisten Böden findet man als Hauptbestandteil glimmer-ähnliche Tonminerale, die sich vom

eigentlichen Glimmer durch einen Unterschluß an Kalium-Ionen und einen Überschluß an Wasser (OH^- -Ionen) unterscheiden. Sie sind häufig von kolloidaler Größenordnung, zeigen nicht die Erscheinung der innerkristallinen Quellung und haben einen geringen Kationenaustausch. Anders verhält sich der Vermiculit, dessen Basenaustauschfähigkeit die des Montmorillonits noch übertrifft. Ist ein Teilchen nicht aus denselben Schichtpaketen zusammengesetzt, sondern wechseln Lagen verschiedener Zusammensetzung und Dicke gleichförmig oder ungleichförmig miteinander ab, so spricht man von Tonmineralen oder Aggregaten mit Wechsellegerungsstruktur. In Böden und nicht ausgereiften Tonen dürften sie wegen der meist noch nicht abgeschlossenen Verwitterung von Glimmern usw. am ehesten zu finden sein. Ihr Nachweis ist schwierig.

Es ist hier nicht der Platz, die bisher bekannten Tonminerale zu beschreiben, d. h. näher auf Vorkommen, Entwässerung, Ausbildung und optische Eigenschaften, Gitterbau, Synthese, Basenaustausch, Quellung, Thixotropie usw. einzugehen. Im einzelnen ist dies in der vorgenannten Zusammenstellung*) geschehen, in der auch die Daten zusammengetragen sind. Hierbei wurden folgende Minerale berücksichtigt und in nachstehender Weise unterteilt:

I. Kaolinit-Gruppe

Nakrit
Dickit
Kaolinit
„Fireclay“ Mineral
Halloysit
Metahalloysit

Antigorit
Chrysotil
Cronstedtit
Chlorit

III. Pyrophyllit und Glimmer-

ähnliche Minerale

Hydrophyllit
Vermiculit
Hydromuskovit
Hydrobiotit
Glaukonit
Celadonit
Illit

II. Montmorillonit-Gruppe

Montmorillonit
Beidellite
Nontronit
Hectorit
Saponit
Saukunit

Attapulgit

IV. Tonminerale mit Wechsellegerungsstruktur.

Anauxit
Faratsihit
Bravaisit
Vermiculitglimmer
Amesit.

Nicht alle diese Minerale sind bisher in Tonen und Böden gefunden worden. Bei einer Deutung ihrer Eigenschaften aus der Struktur fügen sie sich aber zwangsläufig ein und tragen so zum besseren Verständnis bei.

Eintrag am 14. Januar 1950. [A 241]

Die Ionenoptik des Massenspektrometers

Von Prof. Dr. W. WALCHER, Physikalisches Institut der Universität Marburg-L.

Die „geometrisch-optische“ Betrachtung und der Vergleich mit lichtoptischen Spektrometern führt zum einfachen Verständnis der Vorgänge und Bauprinzipien sowie der Fehlerquellen beim Massenspektrometer. Es werden insbes. die Dispersion im magnetischen und elektrischen Feld, die Doppelfokussierung, der Einfluß eines magnetischen Streufeldes und Bildfehler 2. Ordnung beim magnetischen Sektorfeld besprochen.

H. Neuert hat kürzlich in dieser Zeitschrift¹⁾ die Bedeutung des Massenspektrometers für die chemische und physikalische Forschung ausführlich aufgezeigt; er ist dabei auf die Wirkungsweise des Geräts nur kurz eingegangen. Die folgenden Ausführungen sollen einmal deutlich herausarbeiten, daß zwischen einem lichtoptischen Spektrometer und einem Massenspektrometer keinerlei Unterschied besteht, wenn man sich zur Beschreibung der Bahnen geladener Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern eine „geometrisch-optische“ Betrachtungsweise zu eigen macht, wie sie für sogenannte Sektorfelder – und solche werden heute bei Massenspektrometern hauptsächlich verwendet²⁾ – zuerst von R. Herzog³⁾ angegeben worden ist. Eine konsequente Durchführung dieses Gedankens wird selbst moderne doppelfokussierende Massenspektrographen in ihrer Wirkungsweise einfach durchschauen lassen.

1. Geometrische Optik magnetischer Sektorfelder

Wir betrachten zunächst einmal einen Halbraum (vgl. Bild 1), in dem senkrecht zur Zeichenebene ein homogenes magne-

tisches Feld B herrscht. An der Stelle M trete ein Träger der Ladung q (Elementarladung) und der Masse m_0 mit der Geschwindigkeit v_0 senkrecht zur Begrenzung MN in das Magnetfeld ein; wir wollen ihn „Normalträger“ nennen. Er beschreibt dort einen Kreis mit dem Radius $R = m_0 v_0 / qB$, der bei N wieder auf die Begrenzung MN trifft. Startet bei M ein zweiter Träger unter dem Winkel α gegen die Richtung des ersten, so läßt sich seine Kreis-Bahn mit den Bezeichnungen des Bildes 1 relativ zur Bahn des Normalträgers unter Vernachlässigung von Gliedern, die von zweiter Ordnung klein sind, durch die Gleichung beschreiben

$$(1) \quad \xi = R \alpha \sin \varphi = R \alpha \sin(s/R)$$

wenn man die Bogenlänge s längs der „Bahn des Normalträgers“, die wir aus später ersichtlichen Gründen von jetzt ab „optische Achse“ nennen wollen, einführt. Dieser zweite Träger trifft nicht genau im Punkte N wieder auf die Feldbegrenzung, sondern hat von N einen Abstand $R \cdot \alpha^2$, der, wenn α von erster Ordnung klein ist, von zweiter Ordnung klein wird. Man erkennt also aus Bild 1: Ein vom Punkte M (Objektpunkt) mit der kleinen Öffnung α ausgehendes Trägerbündel wird in erster Näherung im Punkt N gesammelt, N ist also für ein sogenanntes „paraxiales“ Bündel der Bildpunkt von M. Bei dieser Abbildung treten, analog wie bei Zylinderlinsen, Fehler zweiter Ordnung auf.

Man kann diesen Sachverhalt noch etwas anders veranschaulichen, indem man nach Gl. (1) die Größe ξ als Funktion der Bogenlänge s auf der optischen Achse darstellt, was in Bild 2 geschehen ist. In dieser Darstellung wird die Kreisbahn MPN zur Abszissenachse, also unsere optische Achse zu einer Geraden „gestreckt“. Die anderen Bahnen unseres paraxialen Bündels (z. B. MP'N) werden in dieser Darstellung zu Sinuskurven, die bei $s = 0$ (Punkt M) und bei $s = R \cdot \pi$ (Punkt N) die Abszissenachse schneiden; bei $s = R \cdot \pi/2$ erreichen sie ein Maximum mit achsenparalleler Tangente.

Entsprechend sind auch in Bild 1 die Trägerbahnen bei $\varphi = \pi/2$ (in erster Näherung!) parallel. Lassen wir nun das konstante Feld B nur den Sektor POQ mit dem Zentriwinkel Φ_1 erfüllen, bei PO und QO das Feld nach außen sprunghaft auf Null abfallen, so wird ein in dieses Sektorfeld eintretendes Parallelbündel II innerhalb des Sektorfeldes genau so wie vorher

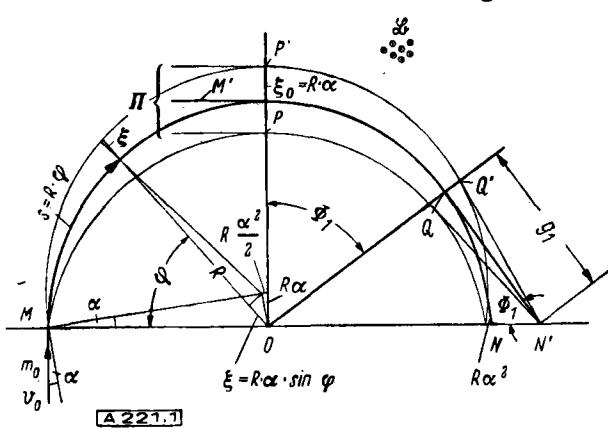


Bild 1

Trägerbahnen im homogenen Magnetfeld. Oberhalb der Gerade MN herrscht ein konstantes Magnetfeld B senkrecht zur Zeichenebene

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 369 [1949].

²⁾ Z. B. A. O. Nier, Rev. Scient. Instr. 11, 212 [1940]; W. Paul, Z. Physik 124, 244 [1948]; E. W. Becker, E. Dörrenburg u. W. Walcher, Z. angew. Physik, im Druck. ³⁾ R. Herzog, Z. Physik 89, 447 [1934].