

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

68. Jahrgang · Nr. 2 · Seite 53–80 · 21. Januar 1956

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Aus der Chemie der hochquellfähigen Tone (Bentonite)

Von Prof. Dr. ULRICH HOFMANN

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Nach einem Plenarvortrag anlässlich der GDCh-Vortragstagung am 15. Mai 1955 in Frankfurt/M.

Die hochquellfähigen Tone oder Bentonite enthalten als entscheidendes Tonmineral den Montmorillonit, der in vielen durch die chemische Zusammensetzung unterscheidbaren Varietäten auftritt. Allen gemeinsam ist, daß sie Schichtgitter bilden, die innerkristallin quellen können und im Zusammenhang damit ein sehr hohes Kationenaustausch-Vermögen besitzen. Innerkristalline Quellung und Kationenaustausch-Vermögen sind die Ursachen für die technische Anwendung dieser Mineralien im Gießereisand, in der Keramik, in der Bohrspülung und in der Bauindustrie, zur Stabilisierung von Wein und Bier und zur Herstellung von Isoliermitteln.

Einleitung

Alle Tone saugen im trockenen Zustand Wasser an. Manche vergrößern dabei ihr Volumen unter Quellung auf das Vielfache. Von diesem Verhalten leitet sich die sinnfällige Bezeichnung „hochquellfähige Tone“ her. Besser werden diese Tone durch den Namen „Bentonite“ charakterisiert. Ihr wesentliches Tonmineral ist der Montmorillonit.

Im Gegensatz zu der sauberen Erscheinung und der weißen Farbe der Kaoline sehen die Bentonite meist unansehnlich aus und sind schmutzig gefärbt. Während das Tonmineral der Kaoline, der Kaolinit im Elektronenmikroskop oft schöne sechseckige Kristallplättchen erkennen läßt (Bild 1), sind die Kristall-Lamellen des Montmorillonits (Bild 2) so dünn und so unregelmäßig begrenzt, daß sie selbst bei dieser Vergrößerung nur undeutlich sichtbar werden. Charakteristischer sind für den Montmorillonit die hautartigen Randgebilde und Falten an den unvollkommen aufgeteilten Klümpchen. Denn diese Erscheinungen sind eine Folge der Biegsamkeit der dünnen Kristall-Lamellen.

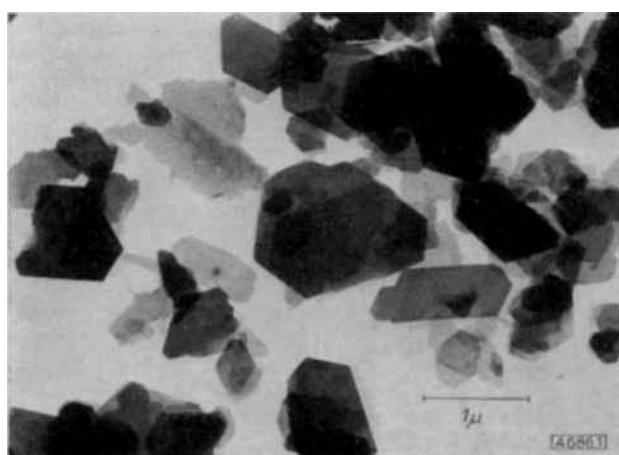


Bild 1

Elektronenbild eines Kaolins (China Clay) in n/100 NH₃ aufgeteilt (Siemens-Mikroskop, elektronenopt., Vergr.: 13000fach, Archiv Nr. 57/53)

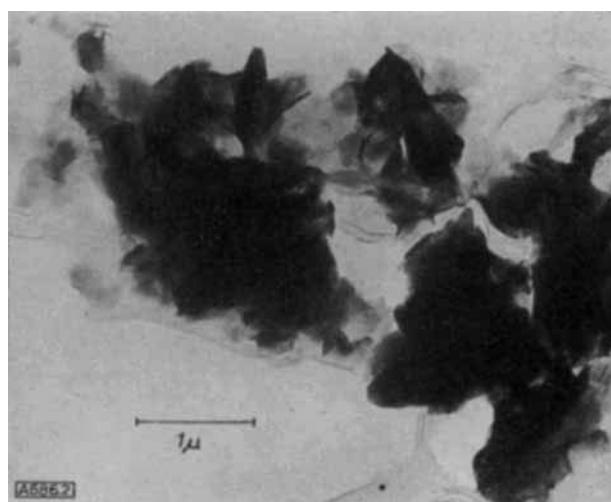


Bild 2

Elektronenbild des Montmorillonits von Geisenheim in n/100 NH₃ aufgeteilt (Siemens-Mikroskop, elektronenopt. Vergr.: 13000fach, Archiv Nr. 1751/54)

Der Anreiz zur Untersuchung dieser für Auge und Elektronenmikroskop wenig erfreulichen Tone liegt in den folgenden Gründen:

1.) Die Bentonite liefern bei geeigneter Auswahl und Behandlung nicht nur die höchst-quellfähigen, sondern auch die höchst plastischen Tone. Sie besitzen zugleich ein unter den Tonen ungewöhnlich hohes Kationenaustausch-Vermögen von etwa 100 mval pro 100 g Bentonit.

Wegen dieser Eigenschaften finden sie in ständig steigendem Maße Anwendung in der Technik. Die Produktion hochquellfähiger Bentonite dürfte allein in Westdeutschland im Jahre 1954 40000 t überschritten haben. Die wichtigsten Absatzgebiete sind die Verwendung für Gießereisand, Keramik, Bohrspülung, Baugrund und zur Eiweiß-Bindung.

2.) Der Montmorillonit besitzt die Fähigkeit zur innerkristallinen Quellung, indem er Wasser und viele andere Flüssigkeiten mit polaren Gruppen zwischen die Silicat-Schichten aufnimmt unter Änderung des Schichtabstandes. Diese innerkristalline Quellung verläuft in einem weiten Bereich reversibel.

Vor 25 Jahren wurde das erste Beispiel einer solchen innerkristallinen Quellung am Graphitoxyd von U. Hofmann und A. Frenzel¹⁾ entdeckt. Als Kurd Endell mich 1933 auf die Untersuchung der Minerale der Tone und Kaoline hinwies, hatten Ross²⁾, Hendricks³⁾ und Kelley⁴⁾ die Bedeutung der Bentonite und ihres Tonminerals Montmorillonit bereits erkannt. Durch Übertragung der am Graphitoxyd gewonnenen Erfahrungen gelang uns mit D. Wilm der Nachweis der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits und damit die Aufklärung der Grundzüge seiner Kristallstruktur⁵⁾. Diese innerkristalline Quellung in ihrer wechselseitigen Beziehung mit den austauschfähigen Kationen verleiht dem Montmorillonit die Eigenschaften, die zur technischen Anwendung der Bentonite führen.

Kristallstruktur des Montmorillonits und Art der Bindung der austauschfähigen Kationen

Bild 3 gibt eine etwas idealisierte Darstellung der Kristallstruktur des Montmorillonits. Je zwei Si-O-Tetraederschichten schließen eine Al-O-OH-Oktaederschicht

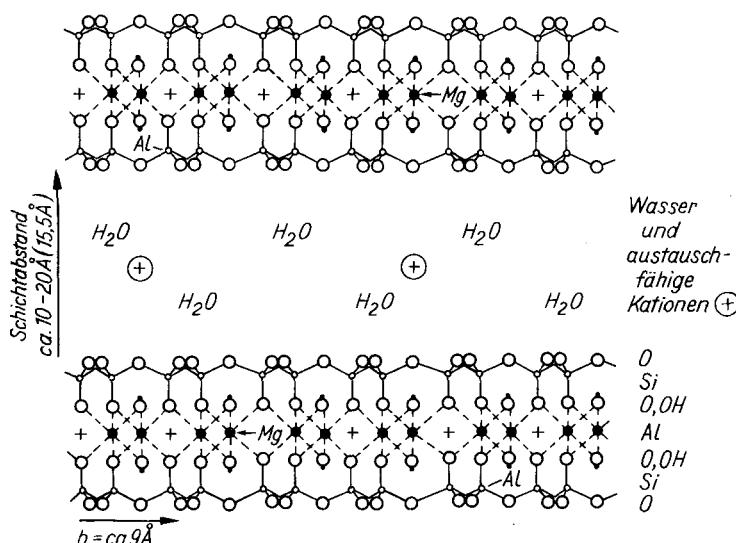


Bild 3

Silicat-Schichten des Montmorillonits mit den Wasserschichten und austauschfähigen Kationen in idealisierter Darstellung. Im dioktaedrischen Typ sind im wesentlichen nur die für Al angegebenen Punktlagen besetzt. In triktaedrischem Typ sind auch die durch + angegebenen Punktlagen besetzt (auch soweit durch die Beschriftung (Mg) verdeckt). Um das Mengenverhältnis der in der Zeichnung sichtbaren Ionen annähernd richtig wiederzugeben, mußte der Abstand der beiden austauschfähigen einwertigen Kationen im Vergleich zu groß gezeichnet werden.

symmetrisch ein. Dieses ganze Schichtpaket soll im folgenden als „Silicat-Schicht“ bezeichnet werden. Ihre Struktur entspricht insoweit der des Pyrophyllits mit der Strukturformel $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$.

Zwischen die Silicat-Schichten können Wasserschichten eintreten. Ihre Zahl bestimmt den Schichtabstand. Dieser kann im Zuge der innerkristallinen Quellung von 10 bis über 20 Å variieren. Im Bild beträgt er 15,5 Å und entspricht zwei Wasserschichten. Daß das Wasser in Schichten eingelagert wird, haben als erste Bradley, Grim und Clark⁶⁾ gezeigt. Sehr genau ist die Schichtstruktur des Quellungswassers von Hendricks und Jefferson sowie von

Mathieson und Walker⁷⁾ in dem verwandten Mineral Vermiculit durch Fourier-Analyse längs der Schichtebenen normalen festgelegt worden. Durch unregelmäßige Verteilung der Wasserschichten zwischen die Silicatschichten kann der mittlere Schichtabstand oftmals sehr viele Zwischenwerte für die Quellung ergeben⁸⁾. Über die Anordnung der Wassermoleküle in der Ebene jeder Wasserschicht ist noch keine endgültige Aussage möglich. Es muß sicher mit einer Beweglichkeit der Wassermoleküle gerechnet werden, die der im freien Wasser nahekommt, um der Kinetik des Kationenaustausches gerecht zu werden.

Zur Erklärung der Bindung der austauschfähigen Kationen haben Marshall⁹⁾ und Noll¹⁰⁾ vorgeschlagen, daß diese wie die Kalium-Ionen des Muskowits negative Ladungen der Silicat-Schicht neutralisieren. Diese negativen Ladungen können durch Ersatz eines Teiles der Si-Atome der Tetraederschichten durch Al-Atome oder durch einen Ersatz von Al durch Mg in der Oktaederschicht oder durch andere Gitterfehler hervorgerufen werden (vgl. Bild 3). Sicher ist, daß sich ein großer Teil der austauschfähigen Kationen zwischen den Silicat-Schichten befindet. Dadurch, daß diese Kationen über das Wasser der innerkristallinen Quellung für den Austausch zugänglich sind, erklärt sich der hohe Wert des Kationenaustauschvermögens im Gegensatz zu den Glimmern, bei denen die Kalium-Ionen zwischen den Silicat-Schichten in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur nicht ausgetauscht werden können, weil das innerkristalline Quellvermögen fehlt. Ob ein anderer Teil der austauschfähigen Kationen an den Außenrändern der Silicat-Schichten gebunden ist, ist fraglich. Bei der im Verhältnis zum Durchmesser sehr geringen Dicke der Silicat-Schichten kann ihr Anteil am gesamten Kationenaustausch-Vermögen nicht sehr groß sein.

Zur Erklärung des Kationenaustausches haben Edelman und Favejee¹¹⁾ auf der Struktur von Hofmann, Endell und Wilm aufbauend einen Vorschlag veröffentlicht, der ursprünglich vorsah, daß die Hälfte der Si-O-Tetraeder nach außen aus der Silicat-Schicht herausgedreht ist, und daß diese Tetraeder an der freien Spitze OH-Gruppen tragen. Die H-Ionen dieser OH-Gruppen sollten gegen Kationen austauschfähig sein. Die dadurch entstandenen Lücken in der Oktaederschicht sollten durch weitere OH-Gruppen ausgefüllt werden. Dieser Vorschlag ergibt für die Silicat-Schicht die Formel $\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2]$ und damit einen Gehalt an OH-Gruppen, der viel höher liegt als der bei vorsichtig getrocknetem Montmorillonit aus der Analyse folgende Gehalt¹²⁾ und ist nicht mit dem niedrigen Wert des Schichtabstandes eines trockenen, aber noch reversibel quellfähigen Montmorillonits von etwas unter 10 Å zu vereinen¹³⁾.

Auch die im Ultrarotspektrum gefundenen Banden¹⁴⁾ sind mit der Struktur von Hofmann und Mitarbeitern verträglich. Die Bande bei $2,95 \mu$ wird OH-Gruppen zugeschrieben, deren H-Atome eine Brückenbindung eingegangen sind („bonded OH“), wie es bei dem Quellungswasser der Fall ist. Die Bande bei $2,75 \mu$ („unbonded OH“) braucht nicht auf an Si gebundene OH-Gruppen zurückgeführt zu werden, sondern kann von den OH-Gruppen der Oktaederschicht unserer Struktur herrühren. Denn sie tritt z. B. auch bei Pyrophyllit¹⁵⁾ deutlich auf, bei dem die Annahme einer Struktur nach Edelman ganz abwegig wäre.

¹⁾ U. Hofmann u. A. Frenzel, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1248 [1930].
²⁾ C. S. Ross u. E. V. Shannon, J. Amer. ceram. Soc. 9, 77 [1926].

³⁾ St. B. Hendricks u. W. H. Fry, Soil Sci. 29, 457 [1930].
⁴⁾ W. P. Kelley, W. H. Dore u. S. M. Brown, Soil Sci. 37, 25 [1931].

⁵⁾ U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 86, 340 [1933].

⁶⁾ W. F. Bradley, R. E. Grim u. G. L. Clark, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 97, 216 [1937]; vgl. E. Maegdefrau u. U. Hofmann, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 98, 299 [1937].

⁷⁾ St. B. Hendricks u. M. E. Jefferson, Amer. Mineralogist 23, 851 [1938]; A. McL. Mathieson u. G. F. Walker, Amer. Mineralogist 39, 231 [1954].

⁸⁾ U. Hofmann u. A. Hausdorf, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 104, 265 [1942]; St. B. Hendricks u. E. Teller, J. chem. Physics 10, 147 [1942].

⁹⁾ C. E. Marshall, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 91, 433 [1935].

¹⁰⁾ W. Noll, Chem. d. Erde 10, 129 [1936].

¹¹⁾ C. H. Edelman u. J. Ch. L. Favejee, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 102, 417 [1940].

¹²⁾ U. Hofmann u. A. Hausdorf, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Nr. 35; C. S. Ross u. St. B. Hendricks, US-Geol. Surv. Prof. Paper 205 B, 23 [1945].

¹³⁾ U. Hofmann u. A. Hausdorf, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 104, 265 [1942].

¹⁴⁾ A. M. Buswell u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 59, 2603 [1937]; 63, 2554 [1941]. H. Scholze u. A. Dietzel, Naturwissenschaften 42, 342, 575 [1955].

¹⁵⁾ Bray u. Stevens, Hunt, Keller u. Pickett in P. F. Kerr: Reference Clay Min., Amer. Petrol. Inst., Res. Proj. 49 Rep. 8, 1951, S. 104, 121 u. 139.

Inzwischen hat *Edelman* seinen Vorschlag dahingehend abgeändert¹⁸⁾, daß die Zahl der OH-Gruppen (und damit der nach außen gedrehten Tetraeder) sehr viel kleiner sein könne als in seiner ursprünglichen Hypothese. Damit wird aus dem ursprünglichen Strukturvorschlag eher ein Hinweis auf eine besondere Art von Gitterstörungen, deren Existenz bei ihrem verhältnismäßig geringen Anteil an der Gesamtstruktur schwer zu beweisen und zu widerlegen ist. Sorgfältige Messungen des Wasser-Gehaltes durch *Oberlin*, *Glaeser* und *Méring*¹⁷⁾ sprechen aber selbst gegen diese geringere Zahl an SiOH-Gruppen.

Die sehr interessanten Versuche von *Berger*¹⁸⁾, *Deuel*¹⁹⁾ und *Mukerjee*²⁰⁾ organische Derivate des Montmorillonits herzustellen, sind gelegentlich als ein Beweis für die Existenz von SiOH-Gruppen gewertet worden. Wenn diese Versuche Bestätigung finden, so lassen sie aber doch die Möglichkeit offen, daß bei den für die Synthese benutzten aggressiven Reaktionen, wie z. B. dem Austausch der Kationen gegen H-Ionen und der Einwirkung von Thionylechlorid Bindungen des ursprünglichen Gitters aufgesprengt wurden. Aber auch wenn wirklich SiOH-Gruppen in der Silicat-Schicht natürlicher Montmorillonite existieren -- an den Rändern der Silicat-Schichten ist dies sogar wahrscheinlich -- so ist bisher kein Analogiefall dafür bekannt, daß die von *Edelman* geforderten SiOH-Gruppen sauren Charakter besitzen, oder daß sie in neutraler Lösung ihre Wasserstoff-Ionen gegen Kationen austauschen können^{19b)}. Der Vorschlag von *Marshall* und *Noll* fußt dagegen auf der Analogie mit der recht zuverlässig bekannten Struktur der Glimmer. Dieser mit der Struktur nach *Hofmann*, *Endell* und *Wilm* kombinierte Vorschlag wird darum auch von der Mehrzahl der Forseher als der richtige angesehen²⁰⁾.

Von *Franzen*, *Müller-Hesse* und *Schwiete*²¹⁾ wurde ein weiterer Vorschlag für die Struktur des Montmorillonits angekündigt, bei dem die Schichten eines Schichtpaketes (der Silicatschicht) nicht symmetrisch übereinander gepackt sind (Tetraederschicht -- Oktaederschicht -- Tetraederschicht), sondern bei dem zwei Tetraederschichten in der Anordnung des α -Quarzes verknüpft sind, während darüber die Oktaederschicht liegt. Die Strukturformel, die dieser Anordnung zukommt, wäre $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_8/\text{OH}]_4$, sie enthält also 4 OH-Gruppen gegenüber 2 OH-Gruppen bei der Struktur von *Hofmann* und 6 OH-Gruppen bei der von *Edelman* und *Favejee*. Da noch keine genaueren Angaben über die Struktur bekanntgegeben wurden, kann im Augenblick nur wieder bemerkt werden, daß das Verhalten des Montmorillonits beim vorsichtigen

¹⁸⁾ C. H. Edelman, Verre silicates ind. 12 (suppl.), 3 [1947].

¹⁹⁾ M. Oberlin, R. Glaeser u. J. Méring, Congrès Géologique International, C. R. Dix-Neuvième Session, Algier 1953. Comité Internat. p. l'étude d. argiles. XVIII, 109 [1953].

^{19b)} G. Berger, Chem. Weekbl. 38, 42 [1941].

²⁰⁾ H. Deuel, Ber. d. dtsh. keram. Ges. 31, 1 [1954]; Helv. chim. Acta 36, 808 [1953].

^{20a)} H. Mukerjee, Naturwissenschaften 42, 412 [1955].

^{20b)} Vgl. R. K. Schofield u. H. R. Samson, Clay Min. Bull. 2, 48 [1953].

²¹⁾ Vgl. R. E. Grim: Clay Mineralogy, London 1953, S. 62; G. W. Brindley: X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, London 1951, S. 95.

²²⁾ G. Franzen, H. Müller-Hesse u. H. E. Schwiete, Naturwissenschaften 42, 176 [1955].

Trocknen besser mit ungefähr 2 OH-Gruppen pro Formel als mit 4 OH-Gruppen übereinstimmt. Darüber hinaus muß darauf hingewiesen werden, daß die Ergebnisse der Fourier-Analyse an Montmorillonit von *Brown*²²⁾ sowie von *Pézerat* und *Méring*²³⁾ für die symmetrische Anordnung der Silicatschicht (Tetraederschicht -- Oktaederschicht -- Tetraederschicht) sprechen.

Strukturformeln einiger Montmorillonit-Mineralien

Der isomorphe Ersatz -- oder die Diadochie -- der Kationen in der Oktaederschicht geht bei Montmorillonit weit über den Umfang hinaus, der der Menge der austauschfähigen Kationen entspricht. Um ein Beispiel für die daraus folgende Mannigfaltigkeit der chemischen Zusammensetzung des Montmorillonits zu geben, bringt die Tabelle 1 eine Übersicht über die Strukturformeln einiger Vorkommen²⁴⁾.

Untersucht wurde nur besonders ausgelesenes Material, das sich mikroskopisch und röntgenographisch sowie beim Aufteilen in verschiedene Korngrößenfraktionen als rein und einheitlich erwies. Das Ergebnis dieser chemischen Analysen kann daher besondere Zuverlässigkeit beanspruchen.

Die Verrechnung der Analysen auf die Strukturformel ist nicht voraussetzungslos möglich, weil das spezifische Gewicht des Montmorillonits sich nicht genügend genau bestimmen läßt. Pyknometerflüssigkeiten, die schlecht benetzen, geben bei diesem feinteiligen Material nur ungenaue Werte. Flüssigkeiten, die gut benetzen, gelangen unter innerkristalliner Quellung ins Innere der Kristalle und können dabei ihre Dichte ändern. Die zur Verrechnung benutzten Voraussetzungen waren:

- 1.) Die unabhängig bestimmten austauschfähigen Kationen wurden als Kationen aus der Formel ausgeschieden.
- 2.) Die Tetraeder-Mitten wurden vollständig mit Si und Al besetzt.

Mit diesen Voraussetzungen wurden zwei Berechnungen ausgeführt:

- 1.) Mit vollständiger Besetzung aller Plätze für O und OH.
- 2.) Mit vollständiger Besetzung der Oktaeder-Mitten mit 2 oder mit 3 Kationen pro Formeleinheit.

Diese beiden Berechnungen lieferten Unterschiede, die in der Nähe der analytischen Fehler lagen, so daß aus ihnen der Mittelwert gebildet wurde.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den verschiedenen Typen des Montmorillonits im weiteren Sinne besondere Namen zu geben²⁵⁾. Man unterscheidet den dioktaedri-

²²⁾ G. Brown, Clay Min. Bull. 1, 109 [1950].

²³⁾ H. Pézerat u. J. Méring, Clay Min. Bull. 2, 156 [1954].

²⁴⁾ Armin Weiß, G. Koch u. U. Hofmann Ber. dtsch. keram. Ges. 32, 12 [1955]; A. Mehler, Diplomarbeit, Darmstadt 1953.

²⁵⁾ Vgl. C. S. Ross u. St. B. Hendricks, Soil Sci. Proc. 6, 58 [1941]; US-Geol. Surv. Prof. Paper 205 B, 23 [1945].

Name, Herkunft	Typ	Strukturformel nach der chemischen Analyse			austauschfähige Kationen
		Oktaederschicht	Tetraederschicht		
Montmorillonit Geisenheim	Montm. diokt. 2,03	$\begin{array}{c} -0,28 \\ \{(\text{Mg}_{0,32}\text{Al}_{1,48}\text{Fe}_{0,17}) (\text{OH})_2[\text{Si}_{3,88}\text{Al}_{0,14}\text{O}_{8,96}]\} \end{array}$	-0,06	-0,34	$\pm 0,34 \text{ Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Montmorillonit Cypern	Montm. diokt. 2,03	$\begin{array}{c} -0,36 \\ \{(\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{1,48}\text{Fe}_{0,12}) (\text{OH})_2[\text{Si}_{3,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{8,97}]\} \end{array}$	-0,04	-0,40	$\pm 0,40 \text{ Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Beidellite I Unterrupsroth	Beidell. diokt. 2,02	$\begin{array}{c} -0,13 \\ \{(\text{Mg}_{0,19}\text{Al}_{1,82}\text{Fe}_{0,01}) (\text{OH})_2[\text{Si}_{3,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{10}]\} \end{array}$	-0,45	-0,58	$\pm 0,58 \text{ Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Beidellite II Unterrupsroth	Beidell. diokt. 2,04	$\begin{array}{c} -0,15 \\ \{(\text{Mg}_{0,27}\text{Al}_{1,78}\text{Fe}_{0,01}) (\text{OH})_2[\text{Si}_{3,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_{9,92}]\} \end{array}$	-0,28	-0,43	$\pm 0,42 \text{ Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Saponit Großschlattengrün	Beidell. triokt. 3,00	$\begin{array}{c} +0,05 \\ \{(\text{Mg}_{2,95}\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,02}) (\text{OH})_2[\text{Si}_{3,38}\text{Al}_{0,62}\text{O}_{10}]\} \end{array}$	-0,62	-0,57	$\pm 0,57 \text{ Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Hectorit Hector, Kalif.	Montm. triokt. 2,93	$\begin{array}{c} -0,15 \\ \{(\text{Mg}_{2,64}\text{Li}_{0,18}\text{Na}_{0,10}\text{Fe}_{0,01}) ((\text{OH})_{0,99}\text{F}_{0,75}) [\text{Si}_{3,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_{10}]\} \end{array}$	-0,08	-0,23	$\pm 0,24 \text{ Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Nontronit Untergriesbach	Beidell. diokt. 2,02	$\begin{array}{c} -0,05 \\ \{(\text{Mg}_{0,11}\text{Al}_{0,16}\text{Fe}_{1,76}) (\text{OH})_2[\text{Si}_{3,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{8,99}]\} \end{array}$	-0,48	-0,53	$\pm 0,52 \text{ Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Wolchonskolt Großschlattengrün	Montm. diokt. 2,15	$\begin{array}{c} -0,37 \\ \{(\text{Mg}_{0,82}\text{Al}_{0,48}\text{Fe}_{0,58}\text{Cr}_{0,35}) (\text{OH})_2[\text{Si}_{3,62}\text{Al}_{0,18}\text{O}_{10}]\} \end{array}$	-0,18	-0,55	$\pm 0,54 \text{ Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Pyrophyllit	--	diokt. $(\text{Al}_2)(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$			-- --
Talk	--	triokt. $(\text{Mg}_3)(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$			-- --

Tabelle 1. Strukturformel verschiedener Montmorillonit-Mineralien

schen Typ, der in der Oktaederschicht nahezu 2 Kationen pro Formeleinheit enthält, von dem trioktaedrischen Typ mit nahezu 3 Kationen (vgl. in der Tabelle 1 die Spalte „Typ“, die auch die aus der Verrechnung der Analyse folgende Zahl dieser Kationen angibt).

Weiter unterscheidet man den Montmorillonit-Typ vom Beidellit-Typ. Bei dem ersten bewirkt vorwiegend der Ersatz der Kationen in der Oktaederschicht, bei dem zweiten der Ersatz der Kationen in der Tetraederschicht die gesamte negative Ladung der Silicat-Schicht (vgl. die Spalte „Typ“).

Zur Unterscheidung nach der chemischen Zusammensetzung dienen folgende Namen:

Beidellit besitzt einen besonders hohen Gehalt an Aluminium. Bei Saponit ist die Oktaederschicht vorwiegend mit Mg besetzt. Beim Hectorit ist dazu Li in die Oktaederschicht eingeschlängt. Bei Ntronit überwiegt Eisen in der Oktaederschicht. Wolchonkosit enthält unter anderem Chrom.

Darüber hinaus werden charakterisiert: Pimelit durch einen Gehalt an Nickel und Saukonit durch einen Gehalt an Zink.

Wegen ihrer nahen Verwandtschaft zum Montmorillonit bringt die Tabelle 2 die Strukturformeln zweier weiterer Minerale, des Batavits und des Vermiculits*). Der Unterschied besteht in einem geringen Gehalt an Fe bei

Name, Herkunft	Typ	Strukturformel nach der chemischen Analyse			austauschfähige Kationen
		Oktaederschicht	Tetraederschicht		
Batavit Kropfmühl	Beidell. triekt. 2,97	-0,33 $\left\{ \text{(Mg}_{2,64}\text{Al}_{0,33}) (\text{OH})_{1,84} [\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{1,01}\text{O}_{10}] \right\}$	-1,01 $\left[\text{(Mg}_{2,64}\text{Al}_{0,33}) (\text{OH})_{1,84} [\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{1,01}\text{O}_{10}] \right]$	0,68 $\left[\text{(Mg}_{2,64}\text{Al}_{0,33}) (\text{OH})_{1,84} [\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{1,01}\text{O}_{10}] \right]$	-0,68 $\text{Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
Vermiculit blätterig Kropfmühl	Beidell. triekt. 3,00	+0,39 $\left\{ \text{(Mg}_{2,81}\text{Al}_{0,29}\text{Fe}_{0,10}) (\text{OH})_2 [\text{Si}_{2,96}\text{Al}_{1,05}\text{O}_{10}] \right\}$	-1,05 $\left[\text{(Mg}_{2,81}\text{Al}_{0,29}\text{Fe}_{0,10}) (\text{OH})_2 [\text{Si}_{2,96}\text{Al}_{1,05}\text{O}_{10}] \right]$	-0,66 $\left[\text{(Mg}_{2,81}\text{Al}_{0,29}\text{Fe}_{0,10}) (\text{OH})_2 [\text{Si}_{2,96}\text{Al}_{1,05}\text{O}_{10}] \right]$	-0,65 $\text{Me}^+ + x\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 2. Strukturformel von Batavit und Vermiculit

dem letzteren. Beide Minerale besitzen innerkristallines Quellvermögen und ein dem Montmorillonit entsprechendes Kristallgitter^{26, 27)}. Beide Minerale sind aber grobkristallin. Der Durchmesser ihrer Kristallplättchen kann viele Millimeter betragen. Während der Vermiculit meist gelbbraun gefärbt ist, ist der Batavit infolge des Fehlens von Eisen farblos. Die weit bessere Kristallausbildung ermöglichte Walker⁷⁾ am Vermiculit die bisher genaueste Strukturbestimmung an einem Mineral dieser Art. Die Fourier-Analyse längs der Schichtnormalen gestattete sogar die Aussage, daß die austauschfähigen Kationen, wenn sie Erdalkali-Ionen (Mg, Sr) sind, bei einem Quellungszustand von zwei Wasserschichten in einer Ebene in der Mitte zwischen den Ebenen der beiden Wasserschichten liegen, wie es Bild 3 für einwertige Kationen andeutet.

Aufgeblätterter Vermiculit als Isoliermittel

Bei raschem Erhitzen des Vermiculits kann der aus dem Wasser zwischen den Silicat-Schichten entstehende Wasserdampf nicht genügend rasch aus den großen Kristallplättchen entweichen. Er spaltet die Kristalle in viele dünne Lamellen. Ähnlich wirkt der Selbstzerfall von H_2O_2 zwischen den Silicat-Schichten. Diesem Aufblättern zu manchmal wurmartigen Gebilden verdankt der Vermiculit seinen Namen. Aufgeblätterter Vermiculit ist ein immer stärker verwendetes Material zur Isolierung gegen Schall und Wärme, das bis 1200 °C beständig

*) Bei dem Vermiculit aus Kropfmühl handelt es sich um blättriges Material, nicht um die faserige Varietät, die von Armin Weiß u. U. Hofmann, Acta Albertina 20, 53 [1951], beschrieben wurde.

²⁶⁾ Armin Weiß u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 6b, 405 [1951].

²⁷⁾ J. W. Gruner, Amer. Mineralogist 79, 557 [1934]; St. B. Hendricks u. M. E. Jefferson, ebenda 23, 851 [1938]; J. Barshad, ebenda 33, 655 [1948]. G. F. Walker, Nature [London] 163, 727 [1949].

bleibt. Das Litergewicht beträgt nur 75–200 g, die Wärmeleitzahl nur 0,04–0,05 kcal/mh °C. Das meiste Material kommt zur Zeit aus Südafrika.

Reaktionen im Innern der Schichtkristalle

Mit den zwischen den Silicat-Schichten durch das Quellungswasser zugänglichen austauschfähigen Kationen können Reaktionen im Innern der Kristalle ausgeführt werden²⁸⁾. Am saubersten lassen sich diese Reaktionen an dem grobkristallinen und farblosen Batavit studieren. Sie erfolgen aber in entsprechender Weise auch im Innern des Schichtgitters des Montmorillonits. Tabelle 3 bringt als Beispiel die Fällung von Ni-Ionen mit Dimethylglyoxim, von Mg-Ionen mit Oxychinolin und Chinalizarin. Die Ermittlung des Umsatzes (2. Spalte), die Beobachtung der langsam von den Rändern nach innen fortschreitenden Farbänderung (3. Spalte) und die Messung des Schichtabstandes vor und nach der Reaktion im feuchten und trockenen Zustand liefern den Beweis, daß die Komplexe tatsächlich im Innern zwischen den Silicat-Schichten ausfallen, und daß sie sich dort infolge ihrer quadratischen Konfiguration flach einlagern. Durch den Farbumschlag des Indikators Dimethylgelb ließ sich zeigen, daß austauschfähige H-Ionen zwischen den Schichten ein p_H von unter 3,5 hervorrufen. Tauscht man Diphenylamin-diazonium(4)-Ionen ein, so lassen sich diese zwischen den Silicat-Schichten mit α -Naphthylamin zu dem roten Azofarbstoff kuppln.

Austauschfähige Kationen und deren Komplexe	Menge der Kationen*) mval/100 g	Farbe	Schichtabstand in Å	
			unter Wasser	nach 3 Monaten Trocknung
Ni mit Dimethylglyoxim in Methanol 1 %	—	zartgrün	14,7	12,3 (130 °C)
Mg mit Oxychinolin in Äthanol 2 %	140	rot	14,7	14,6 (130 °C)
mit Chinalizarin in Äthanol 0,5 %	—	farblos	14,5	11,8 (P_2O_5)
mit Chinalizarin in Äthanol 0,5 %	>66	gelbgrün	14,5	14,4 (120 °C)
		zart	14,5	13,1 u.
		violett		11,1 (P_2O_5)
H mit p-Dimethylaminoazobenzol neutral in H_2O	90	farblos	14,3	11,7 (P_2O_5)
	33	rot	14,3	13,6 (P_2O_5)

*) Menge der austauschfähigen Kationen, die vor der Reaktion vorhanden waren, bzw. die sich an der Reaktion beteiligt hatten.

Tabelle 3
Reaktionen im Innern des Schichtgitters von Batavit

Eiweiß-Bindung durch Batavit und Montmorillonit

Bei niedrigem p_H kann Eiweiß gegen die austauschfähigen Kationen eingelagert werden²⁶⁾. Am Montmorillonit hat schon Talibudeen²⁹⁾ darauf hingewiesen. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Menge und die Änderung des Schichtabstandes. Es folgt daraus, daß die globulären Eiweißmoleküle ähnlich wie bei der Spreitung auf Salzlösungen in die Peptid-Ketten aufgeteilt werden, die sich

²⁸⁾ Armin Weiß u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 6b, 405 [1951]; 7b, 362 [1952]; Z. anorg. allg. Chem. 273, 129 [1953]; Österr. Chemiker-Ztg. 54, 156 [1953].

²⁹⁾ O. Talibudeen, Nature [London] 166, 236 [1950].

aber hier noch weitergehend trennen, so daß die Aminosäure-Reste flach eingelagert werden. Geht man mit dem p_{H} in die Nähe des isoelektrischen Punktes, so erfolgt daneben eine Flockung des Eiweißes, die zusätzlich Eiweiß an die äußere Oberfläche der Kristalle anlagert. Einlagerung und Flockung, die, wie wir vermuten, miteinander gekoppelt sind, führen dazu, daß der feinkristalline

Einfluß der austauschfähigen Kationen auf Gitterordnung und innerkristalline Quellung

Es gibt Montmorillonit-Typen, deren Röntgenbild neben Interferenzen, die dem Schichtabstand entsprechen ((001)-Interferenzen), nur noch Interferenzen zeigt, deren Lage sich mit der innerkristallinen Quellung nicht ändert. Diese Interferenzen können wegen des Fehlens von (hkl)-Interferenzen und wegen der Gestalt ihrer Photometer- oder Zählrohrkurve im wesentlichen als Kreuzgitter-Interferenzen der einzelnen Silicat-Schichten beschrieben werden ((hk)-Interferenzen³⁰). Dieser Zustand ist aber nur der Grenzfall einer bei Schichtgittern häufig auftretenden Störung in der periodischen Anordnung der Schichten in der Richtung der in der Schichtebene liegenden Achsen. Denn bei anderen Montmorillonit-Typen und vielleicht auch bei besonderer Ordnung der kristallinen Aggregate sind mehr oder weniger deutlich (hkl)-Interferenzen beobachtet worden, z. B. von *Hendricks*³¹ und von *Winkler*³²). Bei Batavit²⁶) und Vermiculit⁷) ist schließlich die Gitterordnung schon in allen drei Richtungen weitgehend regelmäßig ausgebildet. Dies sollen die Angaben in der 3. Spalte der Tabelle 5 in symbolischer Abkürzung wiedergeben.

Auch die innerkristalline Quellung zeigt einen verschiedenen Verlauf, und zwar sowohl in Abhängigkeit von dem untersuchten Vorkommen, wie von der Art der austauschfähigen Kationen.

Unter Vernachlässigung vieler Einzelheiten sind zur Kennzeichnung des verschiedenen Verlaufes in den letzten Spalten der Tabelle 5 die Werte für den Schichtabstand unter Wasser und nach sorgfältiger Trocknung über P_2O_5 oder bei 110°C angegeben. Dabei bedeutet ∞ , daß die innerste (001)-Interferenz entweder unsichtbar geworden ist oder zumindest bei einem Wert von über 30 Å für den Schichtabstand liegt.

³⁰⁾ U. Hofmann u. W. Bilke, Kolloid-Z. 77, 238 [1936]; U. Hofmann u. A. Hausdorf, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 104, 265 [1942].

³¹⁾ St. B. Hendricks u. C. S. Ross, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 100, 251 [1939].

³²⁾ H. G. F. Winkler, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 105, 291 [1943].

	Eintauschlösung		Aufgenommen von 1 g eiweißfreiem Material		Schichtabstand in Å	
	% Gehalt	pH	Stickstoff mg/g	Eiweiß mg/g	Luft-trocken	wasserfrei getrocknet
H-Batavit	—	—	—	—	14,4	11,7
Gelatine	1,0	2,2	8,5	50	14,5	14,3
gereinigt						
Pepsin	0,8	2,2	3,5	23	14,4	13,6
krist.						
Humanalbumin ..	1,0	2,2	6,0	39	14,45	14,2
(Behring)						
Ovalbumin (Merck) ..	1,0	1,5	2,7	17	14,7	13,6
gereinigt						
"	0,6	4,9	4,0	26	14,2	13,0
"	0,6	4,9*	6,3	41	14,3	14,2
						diffus
Montmorillonit	—	—	—	—	15,0	10,0
Ovalbumin (Merck)	3,3	5,4*)	40 160 250 1000	unregelmäßige Schichtfolge		

*) Flockung

Tabelle 4

Einlagerung von Eiweiß in Batavit
Fällung von Eiweiß durch Montmorillonit
(Armin Weiß 1951, H. P. Boehm, 1955)

Montmorillonit in der Nähe des isoelektrischen Punktes bis zu seinem eigenen Gewicht an Eiweiß aus einer Lösung entfernen kann. Hier erkennen wir die Ursachen für die weit verbreitete Anwendung besonders ausgewählter Bentonite zur Schönung von frühzeitig auf die Flasche genommenem Wein, zur Stabilisierung von Exportbier und zur Verarbeitung von Molke auf alkoholfreie Getränke.

Mineral und Herkunft	Kationen zwischen den Silicatschichten in Aquivalenten pro Formeleinheit*)	Röntgenbild: (hk)- oder (hkl)-Interferenzen neben (001)-Interferenzen	Schichtabstand in Å bei austauschfähig gebundenen:					
			Erdalkali-Ionen (Mg^{2+})		K^+ -Ionen		Na^+ -Ionen	
			trocken	in H_2O	trocken	in H_2O	trocken	in H_2O
Pyrophyllit, Talk ..	0,00	hkl			konstant	9,2		
Hectorit	0,24	hk	11,1	20,8	10,1	∞	9,8	∞
Hector, Kalif.								
Montmorillonit	0,34	hk	10,7	19,8	10,0	∞	9,9	∞
Geisenheim								
Montmorillonit	0,40	hk	11,8	19,4	10,2	∞	9,9	∞
Cyprn								
Beidellite II	0,42	hk	11,8	18,8	10,3	∞	10,4	∞
Unterrupsroth								
Ntronit	0,52	hk	11,8	19,4	10,0	∞	10,3	∞
Untergriesbach								
Saponit	0,57	hkl	11,7	15,1	10,3	14,3	10,6	15,5
Großschlattengrün								
Beidellite I	0,58	hkl	—	—	10,3	14,4	10,4	15,8
Unterrupsroth								
Vermiculit	0,65	hkl	11,6	14,5	10,2	10,4	9,8	14,9
Kropfmühl								
Batavit	0,68	hkl	11,8	14,5	10,2	10,3	9,8	14,9
Kropfmühl								
Illit	0,705	hkl	—	—	10,1	10,1	—	—
Sárospatak								
Muskowit, Biotit ...	0,8 -1,0	hkl	—	—	10,0	10,0	—	—
*) $(\text{Me}_2^+, \text{Me}_3^{II}) (\text{OH})_2 [\text{Si}, \text{Al}]_4 \text{O}_{10}$.								

Tabelle 5. Gitterordnung und Verlauf der innerkristallinen Quellung

Die Prüfung, ob sich noch größere Schichtabstände messen lassen, erfordert einen erheblichen experimentellen Aufwand, auf den hier in den meisten Fällen verzichtet wurde. Doch sei erwähnt, daß es *Norrish*³³⁾ gelang bei Montmorillonit unter besonders günstigen Bedingungen noch Schichtabstände über 100 Å zu erfassen.

Bei den grobkristallinen Mineralen Batavit und Vermiculit erfolgt bei Gegenwart von K-Ionen nur noch eine kaum meßbare Quellung. Bei Mg- und Na-Ionen geht die Quellung nur bis zu einer Grenze von etwa 15 Å. Beidellit I und der von uns untersuchte Saponit quellen in allen Fällen bis zu der Grenze von 14–16 Å. Bei den darüber stehenden Montmorillonit-Vorkommen geht bei Mg-Ionen die Quellung bis etwa 20 Å, bei K- oder Na-Ionen aber noch viel weiter.

Soweit das vorliegende Material ausreicht, ergibt sich der Eindruck, daß dieses verschiedene Verhalten weniger mit dem Typ — ob dioktaedrisch oder trioktaedrisch, ob Montmorillonit oder Beidellit, ob Nontronit, Saponit oder Hectorit — zu tun hat, sondern vielmehr mit den Äquivalentzahlen der austauschfähigen Kationen pro Formeleinheit (Spalte 2)²⁴⁾. Wenn dieses Ergebnis sich weiterhin bestätigt, so liefert es einen grundlegenden Beitrag für das Verständnis der Variation in der Gitterordnung, für das verschiedene Verhalten bei der innerkristallinen Quellung, ja sogar für den Existenzbereich der innerkristallinen Quellung³⁴⁾. Da die Formeleinheit bei allen diesen Mineralen eine in der Größe nur wenig verschiedene Fläche in der Ebene der Silicat-Schicht beansprucht, würde dieses Ergebnis bedeuten, daß die pro Flächeneinheit gemessene Dichte der negativen Ladung der Silicat-Schichten oder die gleichgroße Dichte der austauschfähigen Kationen in Äquivalenten pro Flächeneinheit ein entscheidender Faktor für alle diese Eigenschaften sind. Wenn dieser Wert praktisch gleich Null ist, wie bei Pyrophyllit und Talk, oder wenn er sehr hoch ist, wie bei Illit, Biotit und Muskowit, so besitzt das Kristallgitter eine verhältnismäßig gute Ordnung, es fehlt aber das innerkristalline Quellvermögen.

Nach *U. Hofmann, J. Endell* und *R. Klemen*³⁵⁾ sowie *Greene-Kelley*³⁶⁾ hängt die Temperatur, bei der Montmorillonit beim Erhitzen das innerkristalline Quellvermögen verliert, von der Art der austauschfähigen Kationen ab. Vorher verliert aber bereits ein Teil der Kationen seine Austauschfähigkeit, und zwar wahrscheinlich deswegen, weil diese auf Plätze im Innern der Silicat-Schichten wandern. Tabelle 6 zeigt, daß bereits vor dem Verlust des Quellvermögens der Gehalt an austauschfähigen Kationen auf Werte gesunken ist, die nahe bei oder unter dem Wert des Hectorits (Tabelle 5) liegen. Wahrscheinlich spielt also

Art der austauschf. Kationen	Temperaturbereich des Verlustes innerkrist. Quellung °C	austauschf. Kationen vor Verlust innerkrist. Quellung in Åq. pro Formeleinheit
H	200–300	0,20
Li	105–125	0,19
Na	300–390	0,27
Ca	300–390	0,16

Tabelle 6

Verlust des innerkristallinen Quellvermögens
Montmorillonit von Geisenheim
(ursprünglich 0,34 Äquivalente austauschfähige Kationen pro Formeleinheit)

³³⁾ K. *Norrish* u. J. P. *Quirk*, *Nature* [London] 173, 255 [1954].

³⁴⁾ Vgl. C. E. *Marshall*: *The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals*, New York 1949, S. 65. U. *Hofmann* u. R. *Klemen*, Z. anorg. allg. Chem. 262, 95 [1950].

³⁵⁾ U. *Hofmann* u. J. *Endell*, diese Ztschr. 52, 708 [1939], Beihefte Nr. 35; U. *Hofmann* u. R. *Klemen*, Z. anorg. allg. Chem. 262, 95 [1950].

³⁶⁾ R. *Greene-Kelley*, Clay. Min. Bull. 2, 54 [1953].

neben anderen Ursachen für den Verlust der innerkristallinen Quellung beim Erhitzen auch der Faktor eine Rolle, daß die Flächendichte der negativen Ladung der Silicat-Schicht und der Gehalt an austauschfähigen Kationen zu gering geworden sind.

Aufteilung der Montmorillonit-Kristalle durch innerkristalline Quellung

Für viele Zwecke der technischen Anwendung der Bentonite interessiert besonders der Zustand, bei dem die innerkristalline Quellung des Montmorillonits unter Wasser soweit geht, daß sich der Schichtabstand nicht mehr messen läßt, wie es das Zeichen ∞ in Tabelle 5 andeutet. Darum ist es wichtig zu wissen, wie im Verlaufe der Quellung der Übergang von einem noch gut meßbaren Schichtabstand zu unmeßbaren großen Schichtabständen verläuft. Dieser Übergang findet erst bei Gegenwart von flüssigem Wasser statt. Er läßt sich bequem unter geeigneten Salzlösungen studieren, da in solchen Lösungen der Schichtabstand zusätzlich von der Konzentration der Elektrolyte abhängt³⁷⁾.

Zu einer besonders sorgfältigen Untersuchung³⁸⁾ dieses Vorganges wurde der Montmorillonit von Geisenheim ausgewählt, weil dieser in der Technik weit verbreitete Anwendung findet.

Der Montmorillonit wurde durch Behandeln mit den neutralen Lösungen von NaCl bzw. CaCl₂ einheitlich mit Na- bzw. Ca-Ionen belegt und soweit salzfrei ausgewaschen, daß sieh nach dem Schütteln mit Wasser in diesem keine Cl-Ionen mehr nachweisen ließen. An diesem Na- bzw. Ca-Montmorillonit wurde in den Lösungen der gleichen Kationen und zwar von NaCl und NaOH bzw. CaCl₂ der Schichtabstand gemessen. Um noch die weitesten Werte für den Schichtabstand zu erfassen, wurde eine Röntgenkleinwinkelkammer mit einem Auflösungsvermögen bis $d = 150 \text{ \AA}$ angewendet.

Konz. d. Lösung n	CaCl ₂ -Lösung Ca-Montm. Å	NaCl-Lösung Na-Montm. Å	NaOH-Lösung Na-Montm. Å
2,0 n	19,2	16,6	16,7
1,0	19,3	19,2	19,1
0,5	19,4	19,6	19,6
0,4	—	19,8	20,0
0,3	—	∞	∞
0,2	19,5	∞	∞
0,02	19,8	∞	—
0,002	20,0	∞	—
dest. H ₂ O	20,0	∞	∞

Tabelle 7
Schichtabstand von Montmorillonit (Geisenheim)

Tabelle 7 zeigt, daß bei diesem Ca-Montmorillonit der Schichtabstand sich bei der Änderung der Konzentration der CaCl₂-Lösung von 2 n bis zu dest. H₂O nur von 19,2 auf 20,0 Å vergrößert. Die diesen Abstand wiedergebende innerste Interferenz behält dabei ihre hohe Intensität mit geringer Änderung bei. Ein analoges Verhalten zeigen bekanntlich Mg- und Ba-Montmorillonit dieser Herkunft³⁷⁾.

Bei diesem Na-Montmorillonit läßt die Quellung in 2 n NaCl-Lösung noch einen Schichtabstand von 16,6 Å messen. Erst in verdünntester Lösung wird der Schichtabstand unmeßbar. Ein analoges Verhalten zeigen bekanntlich Li- und K-Montmorillonit dieser Herkunft³⁷⁾. Es ist nicht uninteressant, daß die innerkristalline Quellung dieses Na-Montmorillonits in der NaOH-Lösung gleichartig verlief, daß also hier das pH der Lösung keinen Einfluß hatte.

³⁷⁾ Vgl. U. *Hofmann* u. A. *Hausdorf*, Kolloid-Z. 110, 1 [1945].

³⁸⁾ Vgl. R. *Fahn*, Dissert., Darmstadt 1953.

Die Grenze, bis zu der der Schichtabstand noch messbar war, lag bei diesem Na-Montmorillonit bei 0,4 n-Lösung. In verdünnteren Lösungen ließ sich keine Interferenz für den Schichtabstand mehr erkennen trotz dem hohen Auflösungsvermögen der Kleinwinkelkammer. Der größte Wert für den Schichtabstand lag bei 20 Å in 0,4 n-Lösung. Die Intensität der Interferenz des Schichtabstandes hatte von der 2 n- bis zur 0,4 n-Lösung immer mehr abgenommen und war in der 0,4 n-Lösung nur noch sehr gering. Diese Intensitätsabnahme und das schließliche Unsichtbarwerden der Interferenz läßt sich am besten dadurch erklären, daß das Gitter durch die innerkristalline Quellung zunehmend in dünne und dünnste Lamellen aufgeteilt wird, die im Grenzfall nur noch aus einer Silicat-Schicht bestehen^{37, 39).}

Diese Aufteilung der Montmorillonitkristalle in dünnste Lamellen, die bei geeigneten Vorkommen und in Gegenwart von austauschfähigen Na-Ionen in verdünntesten Salzlösungen erfolgt, ist die Ursache für viele technisch wertvolle Eigenschaften. Dies soll Tabelle 8 mit einigen in der Technik gebräuchlichen Meßwerten erläutern.

	Maßeinheit	Ca-Bentonit	Na-Bentonit	Bedeutung für
Korngrößenverteilung	Gew. %	30–50	70–90	
Faktion $r < 1 \mu$				
Sedimentvolumen	cm ³ Sediment/g	3–5	20–60	
nach 4 Wochen in H ₂ O von 12° DH				
Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels	ml H ₂ O/g	2–4	5–20	Bohrspülung und Baugrund
6 sec in H ₂ O von 12° DH				
Filtration unter Druck	ml H ₂ O	> 200	15–25	
7 at, 30 min				
Filterkuchendicke	mm	rissig	1,5–2,5	
Ringwert-Wasserabgabe ...	sec	ca. 50	200–450	
2 → 5 cm Ø				
Druckfestigkeit	g/cm ²	150–250	350–450	Gießereisand
4 % Bentonit, 4 % H ₂ O, 92 % Sand				

Tabelle 8

Technische Bedeutung der Aufteilung von Na-Montmorillonit in dünnste Lamellen durch die innerkristalline Quellung (handelsübliche Bentonite)

Bedeutung der Aufteilung der Kristalle durch innerkristalline Quellung für die technische Anwendung der Bentonite

Für diesen Vergleich dienten nicht die bisher beschriebenen Montmorillonite von hoher Reinheit, sondern im Handel erhältliche Bentonite verschiedener Produktionsstätten. Diese werden je nach der überwiegenden Art der austauschfähigen Kationen als Ca- oder Na-Bentonit bezeichnet. Weil die handelsüblichen Produkte in ihren Eigenschaften etwas variieren, sind in Tabelle 8 für die meisten Werte die oberen und unteren Grenzen angegeben. Minderwertige Bentonite, die viel Verunreinigungen, wie Quarz, opal-ähnliche Kieselsäure, Kaolinit, Glimmer u. a. m. enthielten, wurden nicht berücksichtigt.

Die Korngrößenverteilung bei der Messung durch Stokessche Sedimentation nach Andreasen zeigt deutlich, daß die Na-Bentonite mehr Teilchen mit einem Äquivalentradius $< 1 \mu$ enthalten, als die Ca-Bentonite. In Wirklichkeit bedeutet dies, daß die Teilchen der Ca-Bentonite größere Dicke besitzen und darum schneller sedimentieren, weil ihre Kristalle zwar innerkristallin quellen aber nicht in dünnste Lamellen aufgeteilt werden.

Um bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung ein Flocken der Bentonit-Teilchen zu verhindern, ist es manchmal notwendig,

³⁹⁾ M. v. Ardenne, K. Endell u. U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 21, 209 [1940].

die technischen Bentonite salzfrei auszuwaschen. Für die Sedimentation kann dann dest. H₂O oder n/100 NH₃⁴⁰⁾ angewendet werden.

Sind geringe Mengen von Elektrolyten im Wasser gelöst oder verwendet man Leitungswasser mit mittlerer Härte, z. B. 12° DH, so flocken die Bentonite meistens und es bildet sich ein Sedimentvolumen^{37, 41)}. Das Sediment trennt sich mit scharfer Grenze von der Lösung, behält jedoch im Innern oftmals eine auffallend gleichmäßige Dichte und sedimentiert nach vier Wochen Standzeit nur noch unmerklich. Bild 4 zeigt, daß dieses Sedimentvolumen unter besonders günstigen Umständen nach vier Wochen noch 80 cm³/1 g Na-Bentonit betragen kann. Meist erhält man etwas niedrigere Sedi-

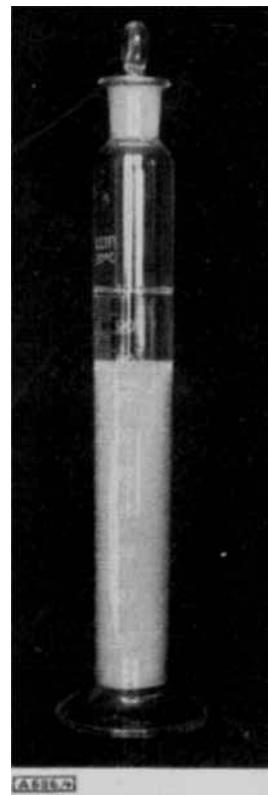


Bild 4
Sedimentvolumen von 1 g Na-Bentonit in Wasser von 13° DH: 80 cm³ nach einer Standzeit von 4 Wochen

mentvolumina. Das Sedimentvolumen ist aber stets bei Na-Bentonit größer als bei Ca-Bentonit der gleichen Herkunft (Tabelle 8). In diesem Sedimentvolumen bilden die Teilchen ein Gerüst, das mit einem „Kartenhaus“ verglichen werden kann⁴¹⁾ (Bild 5).

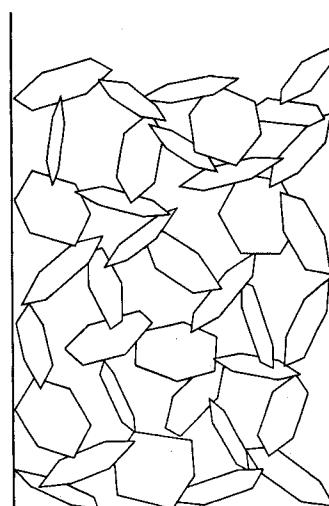


Bild 5

Kartenhaus-Gerüst (schematisch dargestellt) im Sedimentvolumen oder im thixotrop versteiften Gel eines Bentonits. Die Sechsecke sollen die dünnen Lamellen des Montmorillonits darstellen

⁴⁰⁾ Nach dem allg. für Tone geeigneten Vorschlag von C. Correns u. W. Schott, Kolloid-Z. 61, 68 [1932].

⁴¹⁾ U. Hofmann, diese Ztschr. 55, 283 [1942].

Die mehr oder weniger voluminösen Sedimente besitzen thixotrope Eigenschaften⁴²⁾. Diese Thixotropie wird besonders deutlich, wenn man zum Aufschütteln der Bentonit-Suspension weniger Wasser nimmt, so daß keine Abtrennung des Sediments vom Wasser erfolgen kann.

Als einfaches und sinnfälliges Maß für die Thixotropie haben wir in Anlehnung an Winkler⁴³⁾ die ml-Flüssigkeit ermittelt, die mit 1 g Bentonit in Wasser von mittlerer Härte ein Gel ergaben, das beim Schütteln flüssig wurde und in Gläsröhrchen von 18 mm lichter Weite nach 6 sec so weit erstarrte, daß das Gel beim Umkehren des Röhrchens nicht mehr floß.

Aus solchen thixotropen Gelen konnten wir durch Einfrieren und Absublimieren des Eises die flüssigkeitsfreien Gerüste der Ton-Teilchen isolieren⁴⁴⁾. Bild 6 zeigt links ein thixotrop erstarrtes Bentonit-Gel mit 2,5 ml H₂O auf 0,14 g Bentonit und rechts das isolierte, freistehende „Kartenhausgerüst“ der Montmorillonit-Lamellen. Das Raumgewicht dieses Gerüstes betrug nur noch 55 mg pro cm³.

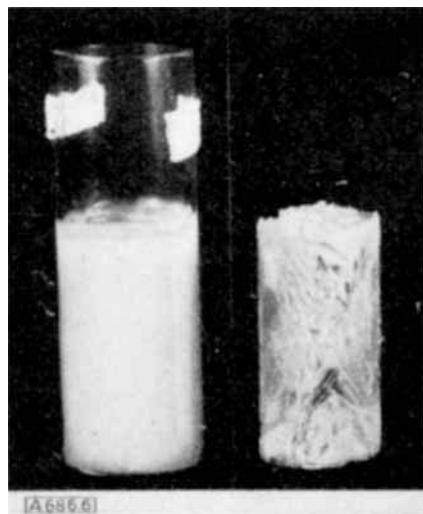


Bild 6

Isolierung des Kartenhausgerüstes aus einem thixotropen Bentonit-Gel. Links das Gel aus 0,138 g Na-Bentonit und 2,475 g dest. H₂O. Rechts das flüssigkeitsfreie Bentonitgerüst (0,141 g), freistehend nach Absprengen des Gläsröhrchens

Schüttelt man das thixotrop erstarrte Bentonit-Gel, so wird das Kartenhaus zerstört, die Montmorillonit-Lamellen werden beweglich und das Gel wird flüssig. In der Ruhe drehen sich und wandern die Lamellen durch die Brownsche Bewegung so lange, bis sie sich wieder berühren und erneut zum Kartenhaus verkleben, wodurch das Gel erstarrt.

Es ist leicht einzusehen, daß solch ein Kartenhaus mit der gleichen Gewichtsmenge an Bentonit um so voluminöser gebaut werden kann, je geringer die Dicke der Montmorillonit-Lamellen bei gleichem Durchmesser ist. Die Aufteilung der Montmorillonit-Kristalle in dünne Lamellen durch die innerkristalline Quellung ist also die Ursache dafür, daß die Werte für Sedimentvolumen und Thixotropie bei Na-Bentoniten höher liegen als bei Ca-Bentoniten (Tabelle 8).

Beide Werte sind zugleich ein indirektes Maß für die Eigenschaft, die man als Quellfähigkeit eines Bentonits bezeichnet. Direkt kann man diese Quellfähigkeit im Enslin-Gerät messen durch die Menge Wasser, die der Bentonit durch eine Glasfritte ansaugt. Bei den hochquellfähigen Na-Bentoniten erhält man Werte von etwa

⁴²⁾ E. A. Hauser u. C. E. Reed, J. phys. Chem. 41, 911 [1937].

⁴³⁾ H. G. F. Winkler, Kolloid-Beih. 48, 341 [1938].

⁴⁴⁾ Armin Weiß, R. Fahn u. U. Hofmann, Naturwissenschaften 39, 351 [1952]; Ber. dtsch. keram. Ges. 30, 21 [1953].

8 ml Wasser, bei den Ca-Bentoniten nur etwa 2,5 ml Wasser pro g Bentonit⁴⁵⁾.

In je dünnere Lamellen der Bentonit durch die innerkristalline Quellung aufgeteilt wird, um so größeren Widerstand leistet das Bentonit-Gel gegen das Durchströmen des Wassers.

Dies kann durch Filtration unter Druck gemessen werden. Die dazu häufig verwendete Baroid-Filterpresse⁴⁶⁾ zeigt schematisch Bild 7. Man mißt die Menge Wasser, die aus einer Bentonit-Aufschlämmung durch einen Druck von 7 atm Preßluft nach 30 min durch das Filter gepreßt wird und ermittelt zugleich die Dicke des in dieser Zeit gebildeten Filterkuchens.

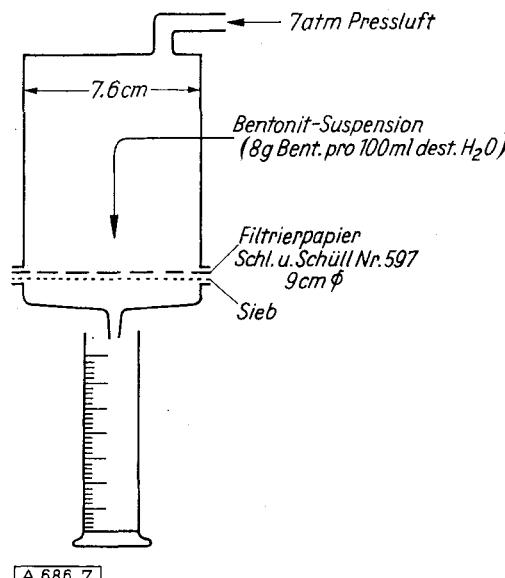


Bild 7
Baroid-Filterpresse (schematisch)

Bei der Ringprobe wird die Zeit gemessen, in der das Wasser unter der Wand des Messingringes hindurch bis zu dem Rand des Filterpapiers gedrungen ist (Bild 8). Diese Zeit ist umso länger, je langsamer die Bentonit-Suspension das Wasser an das Filterpapier abgibt.

Beide Werte zeigen die Überlegenheit der Na-Bentonite (Tabelle 8). Sedimentvolumen und Thixotropie sind wichtige Eigenschaften für die Anwendung der Bentonite in der Bohrspülung, denn sie erhöhen die Tragfähigkeit der Spülung. Der Widerstand gegen das Durchfließen von Wasser ist wichtig für die Abdichtung von Spalten in der Wand des Bohrloches. Er ist zugleich wichtig für die Anwendung der Bentonite zum Abdichten eines Baugrundes gegen Grundwasser.

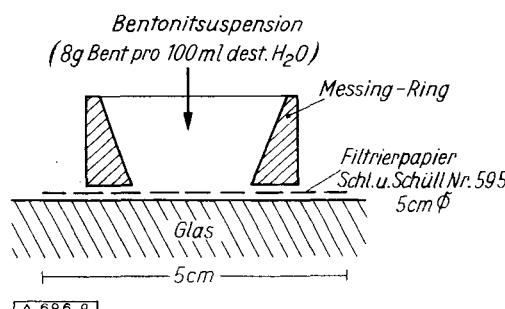


Bild 8
Ringprobe (Wasserabgabe)

Auch für die Keramik und für die synthetischen Formsande der Gießereien ist der Unterschied zwischen den Ca- und Na-Bentoniten von Interesse. Man

⁴⁵⁾ Vgl. die nähere Beschreibung bei Standard Field Procedure f. Testing Drilling Fluids, Amer. Petroleum Inst. New York, Juli 1942.

kann zwar nicht sagen, daß der Na-Bentonit im reinen Zustand plastischer wäre als der Ca-Bentonit. Wenn man aber mit einer kleinen Menge Bentonit eine große Menge einer unplastischen oder wenig plastischen Masse einbinden will, dann macht es sich vorteilhaft bemerkbar, daß der Na-Bentonit wegen der Aufteilung seiner Kristalle in dünne Lamellen durch die innerkristalline Quellung sich leichter und gleichmäßiger in der feuchten Masse verteilen läßt. Darauf beruht die bevorzugte Anwendung der Na-Bentonite für synthetische Formsande. Tabelle 8 bringt als Beispiel die in dem viel verwendeten „Fischer-Gerät“ gemessenen Werte für die Druckfestigkeit von Formsanden in grünem Zustand, die neben 92% Sand 4% Bentonit und 4% Wasser enthielten. Für das Einbinden von Formsand oder keramischen Massen durch Bentonit ist natürlich auch die Biegsamkeit der dünnen Montmorillonit-Kristalle von Vorteil (Bild 2), weil diese biegsamen Lamellen die Sandkörner oder die Körner der Massebestandteile besser einhüllen und miteinander verkleben können⁴⁶⁾. Dies soll Bild 9 wiedergeben.

Neben der Bedeutung der innerkristallinen Quellung für die immer noch wachsende Anwendung der Bentonite in der Technik, wird wahrscheinlich dieser Vorgang auch für die Erforschung des Verhaltens von festen Stoffen in Flüssigkeiten in Zukunft eine wertvolle Hilfe bringen. Die Messung des Schichtabstandes erlaubt eine Aussage über

⁴⁶⁾ Vgl. U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 26, 21 [1949]; III. Congrès Céramique International Paris 1952, S. 3.

die Änderung der Kräfte, welche die Silicat-Schichten über die Wasserschichten und die austauschfähigen Kationen zusammenhalten. Es hat sich schon ergeben, daß diese Haftkräfte bei der Änderung der Flüssigkeiten und Elektrolyt-Lösungen sich auffallend ähnlich ändern wie die Haftkräfte, welche die Ton-Teilchen im Gerüst eines thixotropen Gels aneinander kleben lassen^{38, 47)}. Vielleicht wird

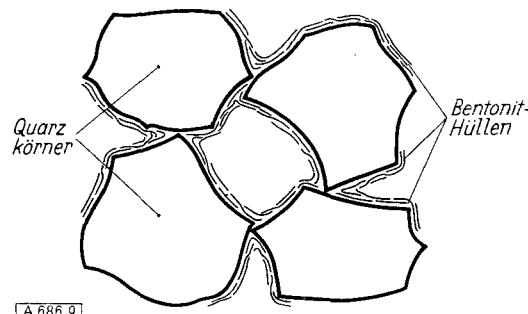


Bild 9. Einbinden von Quarzsand durch Bentonit (schematisch)
sich das Gleiche auch für die Kräfte zeigen lassen, welche die Plastizität und die Gießbarkeit einer feuchten keramischen Masse regieren. Aber noch über diese wichtigen Probleme der Keramik hinaus wird die Untersuchung der innerkristallinen Quellung ohne Zweifel ein einzigartiges experimentelles Material zum besseren Verständnis der Flockung und Peptisation der Kolloide bringen.

Eingeg. am 29. Juli 1955 [A 686]

⁴⁷⁾ U. Hofmann, Kolloid-Z. 125, 86 [1952].

Analytisch-technische Untersuchungen

Bereitung von Pyridin, frei von aktiven Wasserstoff enthaltenden Beimengungen

Von Prof. Dr. D. JERCHEL und Dr. E. BAUER

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz
und Max-Planck-Institut für med. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Mit Hilfe der Selendioxyd-Oxydation kann man technisches Pyridin von aktiven Wasserstoff enthaltenden Beimengungen befreien. Das so bereitete Lösungsmittel ist bei Zerewitinoff-Bestimmungen anwendbar und enthält keine bei Kondensationsreaktionen störenden Methylhomologen.

Als Lösungsmittel zur Bestimmung von aktivem Wasserstoff nach Th. Zerewitinoff¹⁾) benötigt man Pyridin, welches frei von aktiven Wasserstoff enthaltenden Beimengungen ist, für Kondensationsreaktionen mit Oxoverbindungen darf es keine Homologen mit Methylgruppen in 2-, 4- und 6-Stellung enthalten. Die Reinigung des für solche Zwecke brauchbaren Pyridins wurde früher durch oxydative Entfernung der störenden Homologen²⁾ mittels Kaliumpermanganat³⁾ oder über verschiedene Anlagerungsverbindungen (z. B. mit Zinkchlorid⁴⁾) und Salze (z. B. als Oxalat⁵⁾) geführt. Jedoch waren diese Verfahren zu langwierig oder die mit ihnen erhaltenen Ergebnisse unbefriedigend⁶⁾. Daher entwickelten F. Arndt und P. Nachtwey⁷⁾ eine Pyridin-Reinigungsmethode, welche sich

¹⁾ F. Preigl u. H. Roth: „Quantitative organische Mikroanalyse“ (6. Aufl. 1949), Springer-Verlag, Wien, S. 199; F. Soltys, Mikrochemie 20, 107 [1936].

²⁾ Nach J. Ploquin (Bull. Soc. chim. France 17, 835 [1950]) sind höhere Homologe (2,3-Dimethylpyridin, 2,4,5-, 2,3,6- und 2,4,6-Tdimethylpyridin wurden untersucht) sowie Anilin und Phenol die Beimengungen mit aktivem Wasserstoff. 2- und 4-Methylpyridin ergeben mit Methylmagnesiumjodid unter den bei Zerewitinoff-Bestimmungen üblichen Bedingungen kein Methan.

³⁾ H. Goldschmidt u. E. J. Constan, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 2978 [1883]; C. Stoehr, J. prakt. Chem. (2) 45, 23 [1892].

⁴⁾ J. G. Heap, W. J. Jones u. J. B. Speakman, J. Amer. chem. Soc. 43, 1936 [1921].

⁵⁾ E. L. Whitford, ebenda 47, 2938 [1925].

⁶⁾ F. Arndt u. T. Severge, Chemiker-Ztg. 74, 139 [1950].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 448 [1926].

der Schwerlöslichkeit des Perchlortates als Abtrennungsmittel von Homologen bedient. Die Freimachung des reinen Pyridins geschah durch Behandeln des trockenen Salzes mit Ammoniak-Gas. Es zeigte sich jedoch, daß Pyridinperchlorat als Initialzündner für Ammoniumperchlorat wirken kann und dann zu außerst heftigen Explosionen führt⁸⁾. Durch F. Arndt und T. Severge⁹⁾ wurde daraufhin eine Arbeitsweise angegeben, bei der die Pyridinperchlorat-Zersetzung nicht mit trockenem Ammoniak-Gas, sondern durch wässrige Natronlauge vorgenommen wird.

Auf Grund unserer Erfahrungen über Selendioxyd als Oxydationsmittel für Pyridin-Homologe¹⁰⁾ kamen wir nun zu einem einfachen, ungefährlichen und kurzfristigen Reinigungsverfahren. Technisches Pyridin wird hierbei der Oxydation mit einer vorher bestimmten Menge von Selendioxyd unterworfen und zur Abtrennung gebildeter Reaktionsprodukte und zur Befreiung von bei der Reaktion entstandenem Wasser über Bariumoxyd destilliert. Dieses Verfahren hat gegenüber der früher angewandten Verwendung von wässriger Kaliumpermanganat-Lösung sowie

⁸⁾ R. Kuhn u. W. Otting, Chemiker-Ztg. 74, 139 [1950]; K. Zachert, Mikrochemie 33, 387 [1948].

⁹⁾ D. Jerchel, E. Bauer u. H. Hippchen, Chem. Ber. 88, 156 [1955].