

lichkeit, in Teilung befindliche Zellen zu fraktionieren und deren Chromosomen anzureichern<sup>[46]</sup>. Die Abtrennung von Chromosomen oder Chromosomengruppen mit physikalischen Mitteln könnte weitere Erkenntnisse über die Chromosomenstruktur liefern. Ein „in-vitro-System“ angereicherter Chromosomen bestimmter Morphologie könnte funktionelle Unterschiede zwischen den einzelnen Chromosomen erkennen lassen. Von zytogenetischer Seite werden bereits Versuche unternommen, Stämme mit definierter Chromosomenaberration zu züchten. Mit biochemischen Methoden kann versucht werden, strukturelle oder funktionelle Unterschiede dieser Zellen gegenüber normalen Zellen zu finden. Bereits jetzt weist z.B.

[46] J. Mendelsohn, D. Moore u. N. Salzman, J. molecular Biol. 32, 101 (1968).

eine Reihe von Beobachtungen darauf hin, daß bei der chronischen myeloischen Leukämie die Aktivität der alkalischen Leukocyten-Phosphatase vermindert ist, während sie bei Patienten mit Down-Syndrom erhöht ist.

Das Ziel, eine Genkarte der Chromosomen des Menschen aufzustellen, ist noch sehr weit entfernt und wird wohl nie im gleichen Maße zu erreichen sein wie es bei den Riesenchromosomen aus der Speicheldrüse von *Drosophila melanogaster* der Fall ist. Daß der Versuch jedoch nicht völlig sinnlos ist, beweist die Tatsache, daß z. B. auf das menschliche X-Chromosom bereits eine größere Anzahl von Genen lokalisiert und in ihrer Reihenfolge und ungefähren Entfernung von einander festgelegt werden konnte.

Eingegangen am 5. Juli 1968 [A 654]

## Aus der Chemie des Tons<sup>[\*\*]</sup>

VON U. HOFMANN<sup>[\*]</sup>

Zu den wichtigsten Tonmineralen gehören Kaolinit, Illit, Chlorit, Montmorillonit und Vermiculit. Zwischen ihren Silicatschichten sowie an den Basisflächen der Kristalle sind Kationen eingebettet. Während bei den drei erstgenannten Mineralen nur die Kationen an den Außenflächen ausgetauscht werden können, lassen sich bei Montmorillonit und Vermiculit auch die Kationen zwischen den Schichten durch andere ersetzen. Diese Besonderheiten sowie die Fähigkeit des Montmorillonits und Vermiculits zur innerkristallinen Quellung und die Bildung von Einschlußverbindungen sind für die technisch wertvollen Eigenschaften von Kaolin und Ton verantwortlich. Eine besonders merkwürdige Struktur hat der Halloysit: bei diesem Mineral sind die Silicatschichten zu Rohren aufgerollt. Die mögliche Rolle der Tonminerale als Katalysatoren bei der Erdölbildung und der Entstehung des Lebens wird zum Schluß diskutiert.

### 1. Gestalt und Kristallstruktur einiger Tonminerale

Vor 40 Jahren wußte man fast nichts von den Tonmineralen. Der Grund lag darin, daß ihre Kristalle so klein sind, daß sie mit dem Auge und mit dem Lichtmikroskop nicht erkannt werden können, und daß ein Ton oder Kaolin meist ein Gemenge mehrerer Minerale ist. Erst die Röntgeninterferenzen ermöglichen die Entdeckung der Tonminerale, deren Kristalle bald darauf im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden konnten. Es gibt sehr viele Tonminerale; von diesen sollen aber hier nur einige wichtige behandelt werden.

#### 1.1. Elektronenbilder

Abbildung 1 zeigt das Elektronenbild eines gut ausgebildeten Kaolinit. Kaolinit ist das bevorzugte Tonmineral der Kaoline. Die oft sechseckig begrenzten

Kristallplättchen messen etwa 5000 Å im Durchmesser und etwa 500 Å in der Dicke.

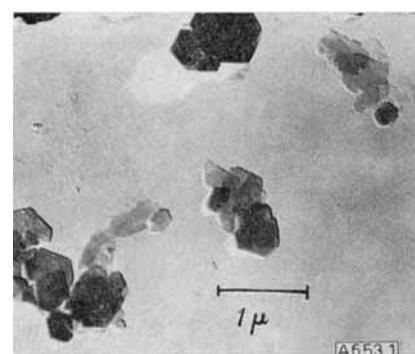


Abb. 1. Elektronenbild eines Kaolinit, unter einem Winkel von 20° mit Chrom bedampft.

Das Elektronenbild eines kaolinitischen Tons ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Kristalle sind meist nicht mehr sechseckig begrenzt. Ihr mittlerer Durchmesser beträgt 1200 Å und ihre mittlere Dicke 250 Å. Charakteristisch für den Ton ist vor allem der Gehalt an sehr kleinen und sehr dünnen Kristallplättchen.

[\*] Prof. Dr. U. Hofmann  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[\*\*] Nach einem Plenarvortrag auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker im September 1967 in Berlin.

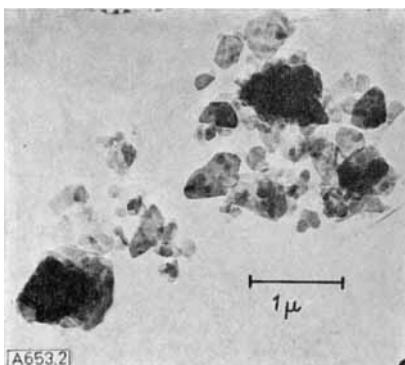


Abb. 2. Elektronenbild eines kaolinitischen Tons.

In Abbildung 3 wird das Elektronenbild eines glimmerartigen Tonminerals gezeigt, das vielfach als Illit bezeichnet wird. Illit kommt selten hochprozentig vor, ist aber oft in Tonen und manchmal in Kaolinen beigemengt und ist besonders häufig das Tonmineral des Ackerbodens. Die Kristalle haben bei unregelmäßiger Begrenzung oft noch kleinere Durchmesser und noch geringere Dicke.

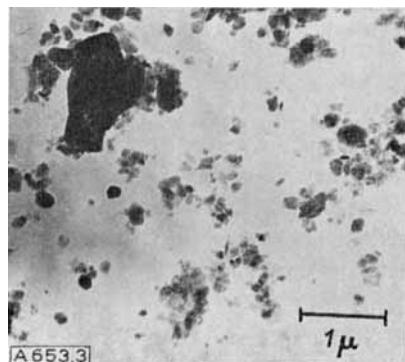


Abb. 3. Elektronenbild eines Illits.

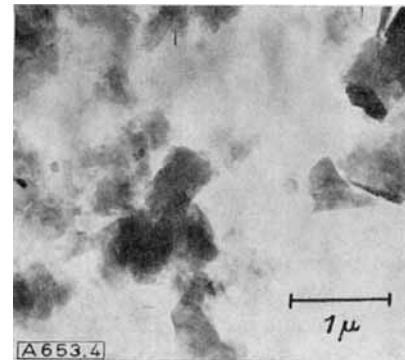


Abb. 4. Elektronenbild eines Chlorits.

Abbildung 4 zeigt das Elektronenbild eines Chlorits, der z.B. in Schiefern hochprozentig vorkommt. Chlorit findet sich aber auch als Tonmineral des Ackerbodens. Die Kristalle sind meist dünne Lamellen mit nicht sehr kleinem Durchmesser und mit unregelmäßiger Begrenzung.

## 1.2. Kristallstrukturen

Die Kristalle der genannten Tonminerale sind Plättchen. Dementsprechend haben die Kristalle eine Schichtstruktur. In Abbildung 5 ist die Kristallstruktur des Kaolinit dargestellt. Die Struktur der Silicatschichten sagte *Pauling*<sup>[1]</sup> schon 1930 voraus. Eine Tetraederschicht (unten) aus Si und O ist (nach oben) kondensiert mit einer Al-, OH-Oktaederschicht. Dies gibt die Formel  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ . *Hendricks*<sup>[2]</sup> und *Brindley*<sup>[3]</sup> stellten die Folge der Silicatschichten übereinander fest und wiesen darauf hin, daß Wasserstoffbrücken von der Oktaederschicht die O-Atome der darüberliegenden Tetraederschicht binden.

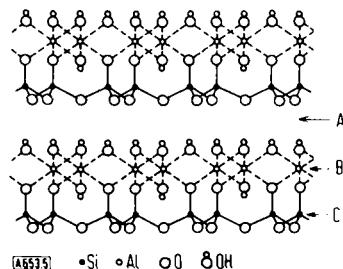


Abb. 5. Kristallstruktur des Kaolinit. A: Wasserstoffbrücken, B: Oktaederschicht, C: Tetraederschicht. b = 8,93 Å, Schichtabstand = 7,15 Å.

Bei feinteiligem Ton sind die Silicatschichten des Kaolinit parallel zueinander verschoben. Man spricht dann vom „Fire-Clay-Typ“<sup>[4]</sup>. Diese Gitterstörung tritt in schwächerem Maße auch bei Kaolinen auf. Sie wird besonders durch Trockenmahlen verstärkt.

Das glimmerartige Tonmineral, der Illit, wurde 1937 von *Hofmann* und *Maegdefrau*<sup>[5]</sup> sowie von *Grim*<sup>[6]</sup> eingehend untersucht. Die Struktur lässt sich von der Struktur der grobkristallinen Glimmer<sup>[7,8]</sup> ableiten. Die Silicatschicht besteht aus zwei Tetraederschichten, die von oben und von unten mit einer Oktaederschicht verbunden sind (Abb. 6). In den Tetraederschichten ist ein Teil der Si-Atome durch Al-Atome ersetzt. Dadurch erhält die Silicatschicht eine negative Ladung, die durch Kalium-Ionen zwischen den Silicatschichten neutralisiert wird. Zusätzlich kann in der Oktaederschicht Al durch Mg, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup> u.a. ersetzt sein.

Der Illit ist viel feinkristalliner als der grobe Glimmer (vgl. Abb. 3). Er hat meist einen geringeren Gehalt an Kalium-Ionen und zusätzlich eine Gitterstörung durch Parallelverschiebung der Silicatschichten, so daß er oft orthorhombisch indiziert werden kann<sup>[5]</sup>. Ist die Oktaederschicht im wesentlichen von dreiwertigen Ionen wie Al besetzt, spricht man von einem „diodkaedrischen“ Mineral. Sind vorwiegend zweiwertige Ionen wie Mg in der Oktaederschicht enthalten, wird das Mineral „trioktaedrisch“ genannt.

- [1] L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 16, 578 (1930).
- [2] S. B. Hendricks, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 95, 247 (1936).
- [3] G. W. Brindley u. K. Robinson, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. 27, 242 (1946); R. E. Newnham u. G. W. Brindley, Acta crystallogr. 9, 759 (1956); 10, 88 (1957); G. W. Brindley u. M. Nakahira, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. 31, 781 (1958).
- [4] G. W. Brindley u. K. Robinson, Trans. Faraday Soc. 42 B, 198 (1946); Trans. Brit. ceram. Soc. 46, 49 (1947); U. Hofmann, Silikattechnik 8, 224 (1957).
- [5] E. Maegdefrau u. U. Hofmann, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 98, 31 (1937); E. Maegdefrau, Sprechsaal Keram., Glas, Email 74, 369 (1941).
- [6] R. E. Grim, R. H. Bray u. W. F. Bradley, Amer. Mineralogist 22, 813 (1937).
- [7] L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 16, 123 (1930).
- [8] W. W. Jackson u. J. West, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 76, 211 (1930); 85, 160 (1933).

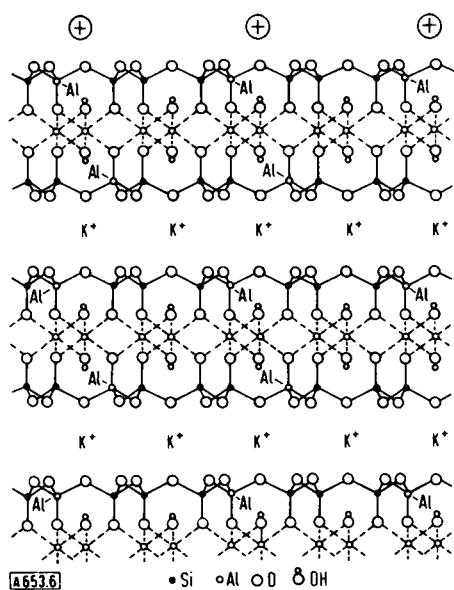


Abb. 6. Kristallstruktur und Kationenaustausch der Glimmer. Oben eine freiliegende Basisfläche mit austauschfähigen Kationen  $\oplus$ ; die  $K^+$ -Ionen der beiden inneren Schichten sind nicht austauschfähig.

Bei Chlorit wechseln in der Struktur glimmerartige Silicatschichten mit Magnesiumhydroxid- oder Aluminiumhydroxidschichten ab<sup>[1,9]</sup>. Durch den Ersatz von Si durch Al und von Mg durch Al, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup> u.a. variiert die chemische Zusammensetzung wie beim Illit. Wahrscheinlich sind die glimmerartigen Silicatschichten und die Hydroxidschichten entgegengesetzt geladen und dadurch aneinander gebunden. Zusätzlich kommen Wasserstoffbrücken von den OH-Schichten zu den O-Atomen der Tetraederschichten für eine Bindung in Frage. Die meisten Chlorite stehen dem trioktaedrischen Typ nahe, doch kommen auch dioktaedrische Typen vor.

Die Kristallstruktur des Montmorillonits<sup>[10]</sup> zeigt Abbildung 7. Die Silicatschichten sind entsprechend den Glimmerschichten gebaut. Charakteristisch ist, daß der Montmorillonit – je nach dem Wasserdampfdruck – Wasser zwischen die Silicatschichten unter eindimensionaler innerkristalliner Quellung senkrecht zu ihnen aufnimmt. Diese innerkristalline Quellung tritt auch mit anderen polaren Flüssigkeiten ein.

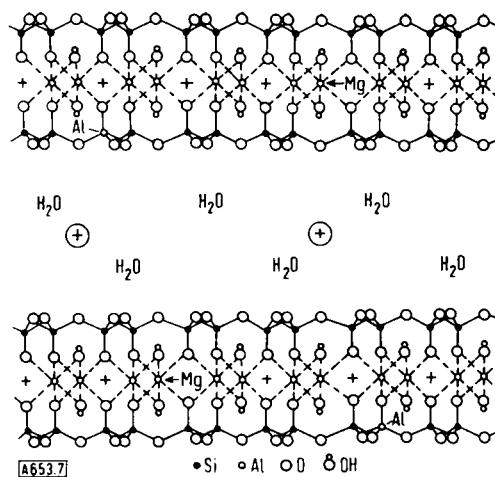


Abb. 7. Kristallstruktur und innerkristalline Quellung des Montmorillonits.  $\oplus$  = austauschfähige Kationen. b ca. 9 Å, Schichtabstand ca. 10–20 Å (15,5 Å).

Tetraeder- und in der Oktaederschicht entspricht dem in Glimmern. Montmorillonit mit hohem Eisengehalt wird Nontronit genannt. Trioktaedrischer, stark magnesiumhaltiger Montmorillonit heißt Saponit oder Hectorit<sup>[11]</sup>. Durch die innerkristalline Quellung verlieren die Silicatschichten meist ihre Orientierung in Richtung der Schichtebene zueinander. Man erhält dann nur die Interferenzen des Schichtabstandes (001) und die Kreuzgitterinterferenzen ( $hk$ ) der einzelnen Silicatschichten.

Vermiculit entspricht einem trioktaedrischen Montmorillonit, doch sind seine Kristalle viel größer, gelegentlich bis zu vielen cm im Durchmesser. Das Kristallgitter ist regelmäßiger ausgebildet. Eisenfreier Vermiculit wird Batavit<sup>[12]</sup> genannt.

Illite mit hohem Gehalt an Eisen sind grün und werden als Glaukonit oder Seladonit bezeichnet. Sie sind das Pigment des Veroneser Grüns. Ein Glaukonit mit 15% Eisen als  $Fe_2O_3$  und 1% als  $FeO$  berechnet zeigte im Mößbauerspektrum<sup>[13]</sup> nur die  $\gamma$ -Absorption des Fe<sup>III</sup> in oktaedrischer Anordnung und in Bestätigung der chemischen Analyse kein Fe<sup>II</sup>. Vielleicht färbt Fe<sup>III</sup> in der Oktaederschicht das Mineral grün. Entsprechendes gilt auch für grünen Nontronit, Chlorit und andere mehr.

Die Struktur des Halloysits wird im Abschnitt 1.4. besprochen.

Tabelle 1. Formeln einiger Tonminerale.

Mineral	Formel
Kaolinit	$Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$
Illit (glimmerartiges Tonmineral)	$\approx K_{0,7}^+ \{ (Al_2, Mg_3, Fe^{II}_3, Fe^{III})_2(OH)_2[Si_{3,3} Al_{0,7}O_{10}] \}_{0,7-}$
Montmorillonit	$\approx \{ (Al_2, Mg_3, Fe^{III})_2(OH)_2[Si_{3,6} Al_{0,4}O_{10}] \}_{0,4-} + 0,4 M^+$
Vermiculit	$\approx \{ (Mg_3, Al_2, Fe^{II}_2)_2(OH)_2[Si_{3,35} Al_{0,65}O_{10}] \}_{0,65-} + 0,65 M^+$
	Oktaederschicht      Tetraederschicht

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Formeln der Tonminerale.

[11] H. Strese u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 247, 65 (1941).

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

[13] U. Hofmann, E. Flück u. P. Kuhn, Angew. Chem. 79, 581 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 561 (1967).

Montmorillonit ist als Beimengung gelegentlich in Tonen und Kaolinen vorhanden. Tone mit hohem Montmorillonitgehalt heißen Bentonite. Der Ersatz der Kationen in der

[9] K. Robinson u. G. Brindley, Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 5, 102 (1948); G. W. Brindley, B. M. Oughton u. K. Robinson, Acta crystallogr. 3, 408 (1950).

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

### 1.3. Austauschfähige Kationen

Alle Tonminerale enthalten austauschfähige Kationen. An feinstgespaltenen Glimmern und an Illit hat Weiß<sup>[14]</sup> nachgewiesen, daß nur die Kalium-Ionen an den freiliegenden Basisflächen ausgetauscht werden können. Die Menge der austauschfähigen Kationen stimmt innerhalb der Fehlerngrenze quantitativ mit der Menge der Kalium-Ionen zwischen zwei Silicatschichten im Innern des Kristalls überein. Diese Kalium-Ionen lassen sich nicht austauschen. Ein Kationenaustausch an den Rändern der Silicatschichten ist im Normalfall unwahrscheinlich und kann vernachlässigt werden (vgl. Abb. 6). In der Natur sind die austauschfähigen Kationen meist Calcium- und Magnesium-Ionen (Einwirkung von hartem Wasser).

Beim Kaolinit stimmt die chemische Analyse innerhalb der Fehlerngrenzen auf die Formel, ohne daß sich eine Ionensubstitution nachweisen ließe, durch die die Kristalle negativ aufgeladen sein könnten. Weiß<sup>[15]</sup> konnte Kaolinitkristalle mit Ammoniumfluoridlösung von der Basisfläche (Oktaederschicht) her auflösen. Dabei blieb das Kationenaustauschvermögen, auf die Menge des ursprünglichen Kaolinit berechnet, unverändert. Es sieht also so aus, als ob austauschfähige Kationen praktisch nur an die Basisfläche gebunden sind, in der die Tetraederschicht freiliegt. Vielleicht trägt nur diese eine äußerste Silicatschicht durch Ionensubstitution eine negative Ladung.

Bei Montmorillonit sind die Kationen zwischen den Silicatschichten durch das Quellungswasser austauschfähig (Abb. 7). Dies zeigt sich in der Abhängigkeit der innerkristallinen Quellung von den Kationen.

Weiß<sup>[16]</sup> hat eine Tabelle der Minerale aufgestellt, die im Prinzip die gleichen Silicatschichten enthalten. Die Reihe geht von Pyrophyllit und Talk mit den Formeln  $\text{Al}_2(\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}$  bzw.  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , bei denen keine Kationen zwischen den Silicatschichten liegen, bis zu den Glimmern. Tabelle 2 bringt einen Auszug.

Tabelle 2. Innerkristalline Quellung von Schichtsilikaten (nach A. Weiß [16]).

Mineral	Äquiv. Kationen pro Formeleinheit [a]	Erdalkali-Ionen trocken	Schichtabstand (Å) bei K <sup>+</sup> -Ionen trocken in H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup> -Ionen trocken in H <sub>2</sub> O
Pyrophyllit, Talk	0		konstant 9,2	
Montmorillonit	0,24–0,5	11,5	20	10 $\infty$
Vermiculit	0,65	11,5	14,5	10      10
Illit	0,7	—	—	10      —
Muskovit	0,8–1,0	—	—	10      10

[a]  $(\text{M}_2^{\text{III}}, \text{M}_3^{\text{II}})(\text{OH})_2[\text{Si}, \text{Al}]_4\text{O}_{10}$ .

Eine innerkristalline Quellung wird bei Tonmineralen mit einer mittleren Dichte der Kationen zwischen den Silicatschichten beobachtet. Die Ursache ist die Hydratation dieser Kationen, die das Wasser zwischen die Silicatschichten ziehen. Sind keine Kationen zwischen den Silicatschichten eingelagert, so kann das

Mineral nicht quellen. Liegen die Kationen zwischen den Silicatschichten zu dicht, z.B. bei Muskovit, so sind die Coulombschen Kräfte zwischen den Kationen und den Silicatschichten zu groß. Sie halten die Silicatschichten aneinander, und es gibt wieder keine Quellung. Besonders fest halten Kalium-Ionen die Silicatschichten aneinander (siehe z.B. Vermiculit). Kalium-Ionen sind weniger stark hydratisiert als Natrium-Ionen oder Erdalkali-Ionen und passen außerdem in ihrer Größe sehr gut in die Zwölfer-Koordination, die ihnen die O-Atome der beiden Tetraederschichten bieten<sup>[17]</sup>.

Erdalkali-Ionen erlauben in Wasser nur eine begrenzte Quellung, bei der bei Montmorillonit bis zu vier Wasserschichten, bei Vermiculit bis zu zwei Wasserschichten eingelagert werden. Natrium- und Kalium-Ionen geben bei Montmorillonit eine unendlich starke Quellung, d.h. der Kristall teilt sich in die einzelnen Silicatschichten auf.

Abbildung 8 zeigt das Elektronenbild eines Montmorillonits mit austauschfähigen Erdalkali-Ionen, dessen Objekt wie üblich aus einer Suspension hergestellt worden war. In der Suspension verschieben sich die Silicatschichten gegeneinander und trocknen dann so zusammen, daß ihre ursprüngliche Begrenzung undeutlich wird.

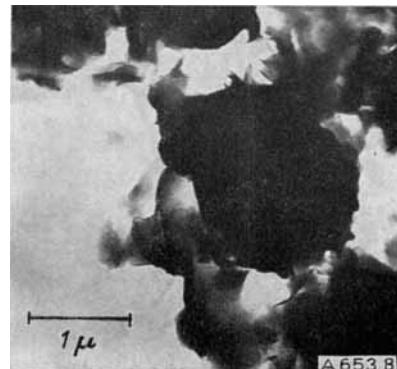


Abb. 8. Elektronenbild eines Montmorillonits mit austauschfähigen Erdalkali-Ionen.

Nimmt man das Elektronenbild eines gefriergetrockneten Gels von Montmorillonit mit austauschfähigen Natrium-Ionen auf, so kann man ein Bild erhalten wie es Abbildung 9 zeigt. Durch die innerkristalline Quellung waren die Silicatschichten einzeln oder zu wenigen frei geworden. Sie bilden im Gel eine Gerüststruktur, in deren Hohlräumen das Wasser eingeschlossen ist. Die Silicatschichten sind biegsam und faltbar wie Seidenbänder.

[14] Armin Weiß, Z. anorg. allg. Chem. 297, 257 (1958).  
[15] Armin Weiß, Z. anorg. allg. Chem. 299, 92 (1959).  
[16] Armin Weiß, G. Koch u. U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 32, 12 (1955); U. Hofmann, Kolloid-Z. 169, 58 (1960).  
[17] Armin Weiß, Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Heidelberg, am 23. Jan. 1968.

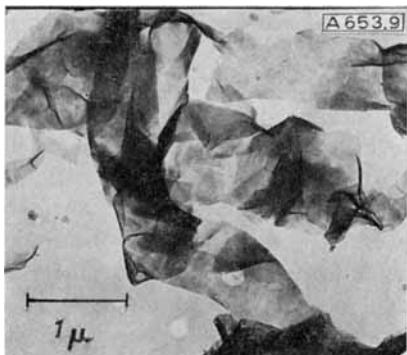


Abb. 9. Gerüststruktur eines gefriergetrockneten Gels von Montmorillonit mit austauschfähigen Natrium-Ionen.

Dunstet man eine Suspension eines Montmorillonits mit austauschfähigen Natrium-Ionen zur Elektronenaufnahme ein, so erhält man einen Film aus den flachliegenden Silicatschichten.

Tabelle 3 zeigt, daß der Gehalt an austauschfähigen Kationen bei Kaolinit, Chlorit und Illit entsprechend der abnehmenden Dicke der Kristallplättchen steigt. Bei Montmorillonit und Vermiculit können auch die Kationen zwischen den Silicatschichten ausgetauscht werden.

Tabelle 3. Gehalt der Tonminerale an austauschfähigen Kationen ( $M^+$ ).

Mineral	$M^+$ (mval/100 g)
Kaolinit	1—20
Chlorit	3—40
Illit	10—50
Montmorillonit	60—130
Vermiculit	100—170

#### 1.4. Halloysit

Halloysit kommt in einer wasserreichen und in einer wasserarmen Form vor. In der wasserreichen Form,  $Al_2(OH)_4[Si_2O_5] \cdot 2 H_2O$ , ( $d(001) = 10,1 \text{ \AA}$ ) wechseln Kaolinit- und Wasserschichten miteinander ab. Schon bei etwa  $50^\circ\text{C}$  tritt das Wasser aus, und man erhält die wasserarme Form ( $d(001) = 7,3 \text{ \AA}$ ), die nur noch aus Kaolinitsschichten besteht ( $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ )<sup>[18]</sup>. Die

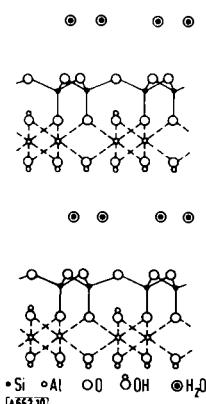


Abb. 10. Kristallstruktur der wasserreichen Form des Halloysits. Schichtabstand =  $10,1 \text{ \AA}$ .

[18] U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Angew. Chem. 47, 539 (1934).

Kristallstruktur<sup>[19]</sup> des wasserreichen Halloysits zeigt Abbildung 10.

Im Elektronenbild (wasserarme Form) zeigt der Halloysit feine Nadeln (Abb. 11). Durch Abdrucke konnte man auch die Gestalt der Nadeln bei wasserreichem Halloysit erkennen. Bei genauer Betrachtung zeigt sich, daß die Nadeln Rohre sind<sup>[20]</sup>. Manchmal stecken kleinere Rohre in größeren Rohren. Am besten

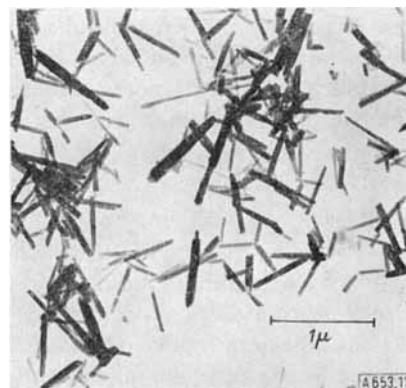


Abb. 11. Elektronenbild des Halloysits.

sieht man die Rohre auf Oberflächenabzügen<sup>[21, 22]</sup>. Dazu wird ein Halloysitstück mit Kohlenstoff bedampft und später der Halloysit mit Flußsäure weggelöst. In der Kohleschicht bleiben Rohre des Halloysits stecken, die gelegentlich sehr schön in der Längsansicht erkennbar sind (Abb. 12).

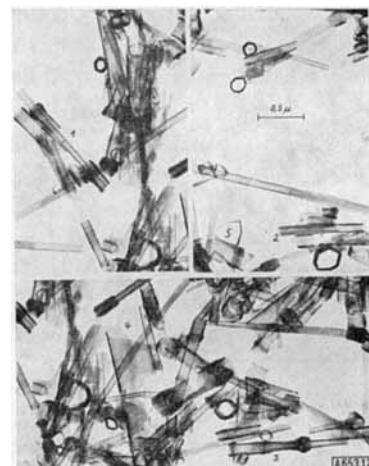


Abb. 12. Elektronenbild eines Oberflächenabzuges des Halloysits von Stolberg. 1, 2 und 3 ineinandersteckende Rohre, 4 aufgerolltes Rohr, 5 Beispiel eines quergeschnittenen Rohres.

Tabelle 4 zeigt, daß sich aus dem im Elektronenmikroskop bestimmten Mittelwert des äußeren Durchmessers bei Annahme massiver Nadeln eine kleinere Oberfläche als die durch Stickstoffadsorption (BET,

[19] U. Hofmann, Kolloid-Z. 69, 356 (1934); S. B. Hendricks, Amer. Mineralogist 23, 295 (1938); G. Ruess, Mh. Chem. 76, 168 (1946).

[20] T. F. Bates, F. A. Hildebrand u. A. Swineford, Amer. Mineralogist 35, 463 (1950).

[21] T. F. Bates u. J. J. Comer, Proc. 3rd Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, Nat. Acad. Sci., Washington 1955, S. 1; Th. Nemetschek u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 16b, 620 (1961).

[22] U. Hofmann, S. Morcos u. F. W. Schembra, Ber. dtsch. keram. Ges. 39, 474 (1962).

Tabelle 4. Spezifische Oberflächen von Halloysiten.

Probe	Volle Nadeln (ber.) (m²/g)	BET (m²/g)	AREAmeter (m²/g)	Rohre (ber.) (m²/g)	äuß. Radius (Å)	inn. Radius (Å)
Argile Djebel I fein	35,2	49,4	49,7	47,9	243	69
Argile Djebel I grob	33,4	52,1	51,7	44,7	252	68
Djebel Debar I fein	37,9	61,2	53,7	51,4	226	64
Djebel Debar I grob	39,4	55,6	56,2	54,0	213	61
Novo Bdro Jugoslaw.	28,2	45,9	41,1	36,5	309	77
Span. „Kaolin“ Marokko	33,6	46,8	47,0	40,6	256	59
„Kaolin“ aus Ceylon ( $r < 3 \mu\text{m}$ )	14,7	22,3	20,6	19,7	557	112
Bergnersreuth ( $r < 10 \mu\text{m}$ )	23,1	29,7	30,5	29,7	381	93
Lawrence, Illinois	25,8	36,6	39,2	31,1	342	66

AREAmeter) gemessene ergibt, während bei Berücksichtigung des inneren Durchmessers die errechnete Oberfläche näher an die wirkliche Oberfläche herankommt [23].

Wie entstanden diese Rohre? Wahrscheinlich hat sich zunächst eine einzelne Silicatschicht des Kaolinit gebildet, aber mit negativer Ladung infolge Ionensubstitution und mit austauschfähigen Kationen. Die hydratisierten Kationen verhinderten die Bildung von Wasserstoffbrücken und damit das Anwachsen einer zweiten Silicatschicht. In der einen Silicatschicht sind theoretisch die a- und b-Achsen in Richtung der Tetraiderschicht ( $8,95 \text{ \AA}$ ) größer als die a- und b-Achsen der Oktaiderschicht ( $8,65 \text{ \AA}$ ). Im Kaolinitkristall verspannen die Wasserstoffbrücken die Oktaiderschichten mit den Tetraiderschichten der nächsten Silicatschicht und halten dadurch den Kristall eben. Beim Halloysit aber könnte sich die einzelne kaolinitähnliche Silicatschicht zu einem spiralförmig gebauten Rohr eingerollt und dabei als Folge der Hydratation der Kationen eine Wasserschicht zwischen den Silicatschichten mitgenommen haben (Abb. 13) [22, 24].

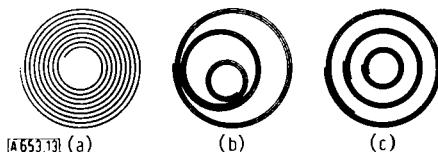


Abb. 13. Querschnitt durch die Spirale des Halloysitrohrs. (a) wasserreiche Form; (b) wasserarme Form; (c) wasserarme Form, Silicatschicht in drei Röhre zerrissen.

Man kann Kaolinit, der über Einlagerungsverbindungen in äußerst dünne Schichten aufgespalten worden war, durch vorsichtige Behandlung zu halloysitähnlichen Rohren einrollen [25].

Meist wird die b-Achse des Kaolinitgitters zur Faserachse für das Halloysitrohr.

Wenn das Wasser aus dem wasserreichen Halloysit ausgetrieben wird, rollt sich die Spirale noch weiter ein. Gelegentlich zerreißt sie dabei der Länge nach, so daß schließlich enge Halloysitrohre im Innern von weiteren stecken.

Halloysit hat im wasserreichen Zustand ein höheres Kationenaustauschvermögen als im wasserarmen Zustand, weil im wasserarmen Zustand ein Teil der Kationen eingeschlossen ist. Im allgemeinen liegen zwischen 5 und 30 mval austauschfähige Kationen / 100 g Mineral vor.

### 1.5. Abmessungen der Kristalle der Tonminerale

Um den mittleren Durchmesser  $\bar{d}$  der Kristallplättchen von Kaolinit und Illit zu bestimmen, wurden im elektronenmikroskopischen Bild von jedem Kaolin oder Ton etwa 1500 Kristallplättchen ausgemessen.

[23] R. Reingraber, Dissertation, Universität Heidelberg, 1968.

[24] Unveröffentlichter Vorschlag von A. Weiß.

[25] J. Russow, Dissertation, Universität Heidelberg, 1965.

Die spezifische Oberfläche  $O$  der Tonmineralkristalle konnte durch Adsorption von Stickstoff beim Siedepunkt des Stickstoffs nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) bestimmt werden. Man wählt dazu am besten aus Gelen hergestellte gefriergetrocknete Präparate der Kaoline und Tone. Offenbar dringt der Stickstoff in die Lücken zwischen den Tonmineralkristallen ein. Die Bestimmung hat allerdings nur einen Sinn, wenn das Tonmineral nicht innerkristallin quillt, weil man bei der Stickstoffadsorption die innere Oberfläche nicht erreicht. Die gleiche Oberflächengröße ergibt sich bei der Phenoladsorption aus Dekalin-Lösung. Aus Oberfläche und Durchmesser kann man die Dicke  $h$  der Kristallplättchen berechnen [26]:

$$h = (2\bar{d}^3/\bar{d}^2)/((\rho \cdot O \cdot \bar{d}^3/\bar{d}^2) - 4)$$

Die Dichte  $\rho$  wurde zu  $2,6 \text{ g/cm}^3$  eingesetzt. Bei der Gleichung ist vorausgesetzt, daß die Dicke  $h$  dem mittleren Durchmesser  $\bar{d}$  bei jedem Tonmineralkristall proportional ist. Rechnet man mit einer anderen Gleichung, bei der vorausgesetzt wird, daß alle Teilchen die gleiche mittlere Dicke  $h$  besitzen, so erhält man wenig größere Werte für die mittlere Dicke. Die Voraussetzung für die obige Gleichung ist aber wahrscheinlicher.

Ein Vergleich mit der mittleren Dicke, die sich durch Ausmessen des Schattens im elektronenmikroskopischen Bild nach schräger Bedämpfung ergab, war sehr befriedigend. Die Methode zur Berechnung der Dicke ist zwar nicht sehr genau. Sie gibt aber demnach wahrscheinlich ungefähr den richtigen Wert, der eher etwas zu groß als zu klein ist. Tabelle 5 zeigt, daß Kaoline größer sind als Tone.

Tabelle 5. Mittlerer Durchmesser  $\bar{d}$  und mittlere Dicke  $h$  der Kristalle von Kaolinen und Tonen.

Material	$\bar{d}$ (Å)	$h$ (Å)
sehr grober Kaolin	7000	1500
sehr feiner Kaolin	2500	340
sehr grober Ton	2000	500
sehr feiner Ton	1000	150

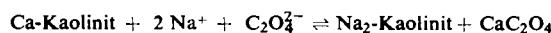
### 1.6. Aktivitäten der austauschfähigen Kationen

Bei der Verflüssigung des Kaolins werden Calcium-Ionen des Kaolinit mit Soda gegen Natrium-Ionen ausgetauscht. Dabei fällt schwerlösliches Calciumcarbonat aus. Man aktiviert auf die gleiche Weise einen Bentonit.

Der Kationenaustausch läuft über ein Gleichgewicht, das auch dann deutlich in Erscheinung tritt, wenn ein schwerlösliches Salz gebildet wird. Das Gleichgewicht

[26] U. Hofmann, H. P. Boehm u. W. Gromes, Z. anorg. allg. Chem. 308, 143 (1961); U. Hofmann et al., Ber. dtsh. keram. Ges. 44, 131 (1967).

in der wäßrigen Lösung läßt sich z.B. folgendermaßen beschreiben:



Daß wirklich ein Gleichgewicht vorliegt, läßt sich zeigen, wenn man einen Na-Kaolinit mit überschüssigem Calciumoxalat in Wasser schüttelt. Man erhält den Ca-Kaolinit und  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Oder man schüttelt einen Na-Kaolinit mit  $\text{BaSO}_4$  und erhält einen Ba-Kaolinit und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>[27]</sup>.

Im obigen Gleichgewicht kann man die Konzentration oder die Aktivität der Na- und Oxalat-Ionen in der abgetrennten wäßrigen Lösung bestimmen. Hat man einem reinen Ca-Kaolinit eine bekannte Menge  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  zugesetzt, so kann man auch die Lage des Gleichgewichts bestimmen. Aus dem Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Calciumoxalats und aus der gemessenen Aktivität der Oxalat-Ionen läßt sich die Aktivität der Ca-Ionen in der Lösung berechnen. Diese Aktivität wird hier gleich der Aktivität der an dem Kaolinit eingetauschten Ca-Ionen gesetzt.

Tabelle 6 zeigt die Aktivitäten von Kationen an einem halb mit dem Kation und halb mit Na-Ionen belegten Tonmineral. Diese Aktivitäten sind um eine oder mehrere Größenordnungen niedriger als die Aktivitäten der gleichen Kationen über dem schwerlöslichen Salz in reinem Wasser.

Tabelle 6. Wirksame Aktivitäten der austauschfähigen Kationen an Tonmineralen.

Tonmineral	Elektrolyt	Schwerlösliche Verbindung	Aktivität des Kations (mol/l)	
			in der schwerlöslichen Verbindung in reinem $\text{H}_2\text{O}$	auf dem halb mit dem Kation und halb mit Na belegten Tonmineral
K-Kaolinit	$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
K-Illit	$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Mg-Kaolinit	NaF	$\text{MgF}_2$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$
Mg-Illit	NaF	$\text{MgF}_2$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-6}$
Ca-Kaolinit	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
Ca-Illit	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$
Ba-Kaolinit	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Ba-Illit	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
La-Kaolinit	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-10}$
La-Illit	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-10}$

Man kann auf diese Weise natürlich nicht die Aktivität z.B. der Ca-Ionen an einem Kaolinit, dessen austauschfähige Kationen vollständig durch Ca-Ionen ersetzt sind, in reinem Wasser messen. Doch zeigen als Beispiel die Kurven der Abbildung 14, daß auch bei 90-proz. Belegung mit Ca-Ionen die Aktivität der Ca-Ionen noch sehr klein ist. K-, Mg-, Ca-, Ba- und La-Ionen bilden austauschfähig an Tonminerale gebunden eine schwerer „lösliche“ Verbindung oder eine ungefähr so schwer lösliche Verbindung wie  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaSO}_4$  bzw.  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ .

Je höher die Aktivität des Kations ist, um so leichter wird es ausgetauscht. Je niedriger sie ist, um so leichter wird es in das

[27] U. Hofmann u. W. Burck, Angew. Chem. 73, 342 (1961); H. Friedrich u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 342, 10 (1966).

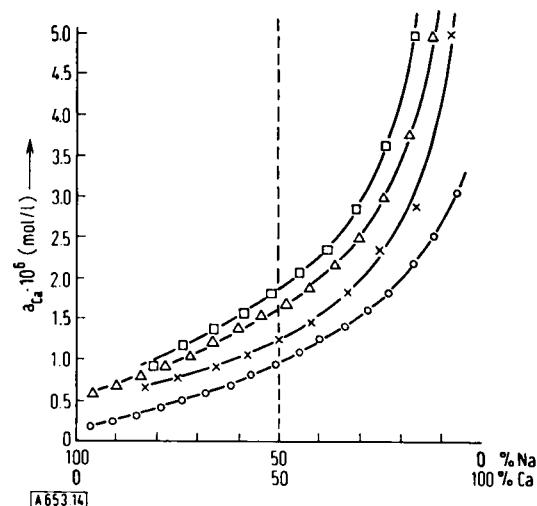
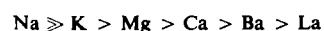


Abb. 14. Aktivität  $a_{\text{Ca}}$  des an Tonminerale austauschfähig gebundenen Calciums in Abhängigkeit vom Belegungsverhältnis Na:Ca. ---Aktivität beim Belegungsverhältnis 1:1; -□-□-: Glaukonit (R); -△-△-: Illit; -x-x-: Kaolinit, -○-○-: Glaukonit (USA).

Tonmineral aufgenommen. Dies zeigt sich deutlich, wenn man z.B. einen  $\text{NH}_4$ -Kaolinit mit äquivalenten Lösungen zweier Kationen behandelt und das Verhältnis der eingetauschten Kationen bestimmt. Die Reihenfolge der Aktivitäten der Kationen entspricht der Hofmeisterschen Reihe.



Man darf vermuten, daß im Gegensatz zu den Na-Ionen die K-, Mg-, Ca-, Ba- und La-Ionen um den Tonmineralkristall nur eine schwache diffuse Wolke bilden.

Wenn man einen von Natur mit austauschfähigen Ca- und Mg-Ionen belegten Kaolin oder Ton mit Na-Ionen belegen und salzfrei auswaschen will, ist es unzweckmäßig, ein Na-Salz anzubieten, das ein schwerlösliches Ca- und Mg-Salz liefert. Beim Auswaschen würde das schwerlösliche Salz mit dem Na-Ton zurückreagieren. Man muß vielmehr in großem Überschuß ein Na-Salz verwenden, das ein lösliches Ca- und Mg-Salz gibt, das mit dem Überschuß an Na-Salz ausgewaschen wird.

### 1.6.1. Säurestärke der austauschfähigen Wasserstoff-Ionen

Tonminerale werden von Säuren angegriffen. Will man ein Tonmineral mit austauschfähigen Wasserstoff-Ionen belegen, arbeitet man am besten mit einem stark sauren Kationenaustauscher<sup>[28]</sup>. Besonders gut

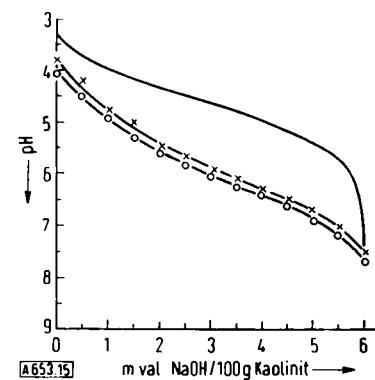


Abb. 15. Neutralisationskurven. ———: 0,01 N  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ N NaOH}$ , -x-x-: 1,0 mval H-Kaolinit/100 ml  $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ N NaOH}$ , -○-○-: 0,1 mval H-Kaolinit/100 ml  $\text{H}_2\text{O} + 0,01 \text{ N NaOH}$ .

[28] K. Fröhlauf u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 307, 187 (1961).

reagieren dabei Tonminerale, die die leicht austauschbaren Na-Ionen enthalten. Das H-Tonmineral kann man mit kohlendioxidfreier Natronlauge, Kalilauge oder Barytlauge in Polyäthylengefäßen unter Stickstoff mit der Chinhydronelektrode titrieren.

Abbildung 15 zeigt, daß die H-Tonminerale sauer reagieren. Sie sind aber weniger sauer als äquivalente Essigsäure<sup>[29]</sup>. (Man titriert allerdings den durchschnittlichen pH-Wert der Tonmineralsuspension.) Sicherlich ist die Konzentration der H<sub>3</sub>O-Ionen in nächster Nähe der Tonmineraloberfläche erheblich größer.

## 2. Entstehung der Tonminerale

Aus geologischen Beobachtungen und aus der Synthese der Tonminerale im Laboratorium<sup>[11, 30]</sup> ergibt sich das folgende Bild:

Die Tonminerale sind wahrscheinlich aus wäßrigen Lösungen entstanden.

Kaolinit, Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>], entsteht durch Verwittern des Feldspates, z. B. K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), in Gegenwart von saurem, z. B. CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser. Die freiwerdenden Alkali- und Erdalkali-Ionen wurden weggeführt. Das überschüssige SiO<sub>2</sub> wurde ebenfalls weggeführt oder bildete im Laufe der Zeit Cristobalit oder Quarz.

Kaoline liegen meist auf primärer Lagerstätte. Das Gestein enthält oft nur 30% Kaolinit neben Quarz, Feldspat, Glimmer usw. Tone finden sich meist auf sekundärer Lagerstätte. Sie sind eingeschlammmt worden. Sie enthalten außer Kaolinit (meist vom Fire-Clay-Typ) Illit und Montmorillonit sowie Quarz, Eisenoxid, Calciumcarbonat, Humus usw. Oftmals sind die Tone hochprozentig an Tonmineralen.

Für die Entstehung eines Kaolinitkristalls lässt sich die folgende Hypothese angeben: Es wächst zunächst eine Silicatschicht. Auf der Tetraederschicht wächst die zweite Silicatschicht mit ihrer Oktaederschicht auf unter Bildung von Wasserstoffbrücken. So wächst der Kristall von Schicht zu Schicht weiter, bis schließlich so viel Fremd-Ionen in der Mutterlauge angereichert sind, daß die letzte Silicatschicht durch Ionensubstitution eine negative Ladung bekommt. Diese Silicatschicht bindet austauschfähige Kationen. Die austauschfähigen Kationen verhindern durch ihre Hydratation die Bildung von Wasserstoffbrücken und damit das Anwachsen einer neuen Silicatschicht. Der Kristall ist zu Ende gewachsen.

Über eine Hypothese der Entstehung der Halloysitrohre wurde im Abschnitt 1.4. berichtet.

Illit entsteht bei der Verwitterung von Kalifeldspat und von Glimmern, wenn die Kalium-Ionen nicht aus der Mutterlauge fortgeführt werden. Die Verwitterung der Feldspäte liefert etwa gleiche Mengen an Natrium- und an Kalium-Ionen. Im Grundwasser finden sich aber nur z. B. 4 mg Kalium-Ionen/l gegenüber 30 mg

[29] H. Friedrich u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 342, 20 (1966).

[30] W. Noll, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 48, 210 (1936); S. Henin u. O. Robichez, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 236, 517 (1953); S. Caillére, S. Henin u. J. Esquevin, ibid. 237, 1724 (1953); H. Harder, Naturwissenschaften 54, 613 (1967).

Natrium-Ionen/l. Das Meerwasser enthält 11 g Natrium-Ionen/l gegenüber nur 0,3 g Kalium-Ionen/l. Wo sind die Kalium-Ionen geblieben? Das Kalium in den Landpflanzen genügt nicht für den Ausgleich und befindet sich zudem zum erheblichen Teil im Kreislauf. Die Kalium-Ionen sind vielmehr durch die Neubildung des Illits und anderer kaliumhaltiger Glimmer verbraucht worden.

Durch die Verwitterung im Boden liefert der Illit den zusätzlichen Bedarf an Kalium-Ionen für die Landpflanzen. Kalifeldspat ist seltener im Boden und meist größer (0,1 bis 0,01 mm Durchmesser), so daß er langsamer verwittert.

Montmorillonit ist durch Verwitterung vulkanischer Aschen bei Gegenwart von Natrium-Ionen, die die innerkristalline Quellung fördern, entstanden. Die Bentonitlagerstätten enthalten noch glasige Verwitterungsreste. Die niederbayerischen Bentonitlagerstätten verdanken ihre Existenz vielleicht dem Einschlag des großen Meteoriten im Tertiär, der den Rieskrater bei Nördlingen in der Alb bildete. Der Krater hat einen Durchmesser von 20 km. Die wegfliedende „vulkanische“ Asche wurde vom Wind nach Osten getrieben, sammelte sich in den Bodenmulden Niederbayerns und wandelte sich in Bentonit um.

Die Untersuchung der Sedimente im Meer, im Ausströmungsgebiet großer Flüsse, z. B. im Golf von Mexiko, führte manche Forscher zu der Ansicht, daß primär Montmorillonit sedimentierte und sich allmählich in Illit umwandelt<sup>[31]</sup>, unter Aufnahme von Kalium-Ionen aus dem Meerwasser und unter Erhöhung der negativen Schichtladung, z. B. durch Substitution von Magnesium statt Aluminium in der Oktaederschicht.

## 3. Eigenschaften und Verwendung von Kaolin und Ton

Kaoline werden vor der Verwendung meist eingeschlammmt, um den Gehalt an Quarz, Feldspat und Glimmer zu verringern. Tone werden meist ungeeignet verarbeitet. Grobe Kaoline sind wenig plastisch; darum werden die größeren Kaoline nicht für die Keramik verwendet. Sie dienen als Füllstoffe für Papier, als aufhellender Füllstoff für Kunststoffe, als Träger für Insektizide und auch für die Ultramarindarstellung.

### 3.1. Plastizität

In der Keramik werden Kaoline und manchmal Tone nicht für sich allein verarbeitet, sondern in Mischung, z. B. für Porzellan mit Quarz und Feldspat. Das Gemisch nennt man eine Masse. Kaoline und Tone sind mit geeignetem Zusatz an Wasser plastisch, d. h. sie lassen sich formen, oft bis zu dünnchaligen Gefäßen. Sie behalten die Gestalt des Gefäßes oder der Plastik nach der Verformung und werden nach dem Trocknen noch fester.

Es gibt leider kein befriedigendes Verfahren zur Messung der Plastizität. Viel angewendet wird das Pfeffer-

[31] Vgl. W. v. Engelhardt, Geol. Rdsch. 51, 475 (1961).

korn-Verfahren [32], bei dem man den Wassergehalt einer Masse mißt, die von einer herabfallenden Platte auf eine vorgegebene Höhe zusammengestaucht wird. Oder man bestimmt die Plastizität nach *Cohn*, wobei ein Stab mit einer vorgeschriebenen Geschwindigkeit in eine Masse einsinken muß, deren Wassergehalt anschließend gemessen wird. Man bestimmt in beiden Fällen nur den Wassergehalt der Masse bei einem vorgegebenen Widerstand gegen eine Verformung.

Zu trockene Massen sind ebenso wie zu feuchte Massen weniger plastisch. Am günstigsten wäre es, wenn man eine Masse bei einer Verformbarkeit, die dem bestplastischen Zustand entspricht, auf ihre Festigkeit prüfe [33]. Doch läßt sich leider im plastischen Zustand die Festigkeit noch nicht genau genug bestimmen, weil die Masse fließt. So ist praktisch vielfach immer noch der Daumen des Töpfers das Meßinstrument.

Reiner Quarzsand ist im feuchten Zustand etwas plastisch. Das Wasser haftet an der Oberfläche des Quarzsandes und hält durch seine Oberflächenspannung die Quarzkörner zusammen. Beim Trocknen zerrieselt der Quarzsand aber, weil sich die Körner nur an Punkten berühren. Ton oder Kaolin überzieht mit seinen Kristallplättchen die Quarzkörner und Feldspatkörper und schafft dadurch breite Berührungsflächen im feuchten und im trockenen Zustand, die der Masse die Festigkeit geben. Dem Quarz in Abbildung 16 ist allerdings nur wenig Ton zugesetzt, wie es z.B. bei einem mit Bentonit hergestellten Gießereisand der Fall ist. In einer plastischen keramischen Masse wären auch die Hohlräume zwischen den Quarzkörnern mit Ton- oder Kaolinplättchen gefüllt.

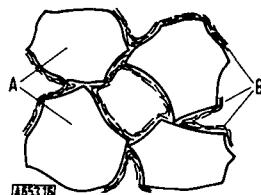


Abb. 16. Einbinden von Quarzsand (A) durch Ton (B).

Je besser sich der Ton oder der Kaolin anschmiegt, um so plastischer ist die Masse. Es kommt also darauf an, daß die Plättchen biegsam (d.h. dünn) sind. Tone sind plastischer als grobe Kaoline, aber nicht plastischer als feine Kaoline.

Man kann nach *Weiß* [34] einen groben Kaolin sehr plastisch machen, indem man wasserstoffbrücken-lösende Verbindungen wie Harnstoff zwischen die Silicatschichten einlagert. Danach kann der Kaolinitkristall durch vorsichtige Behandlung in dünne Lamellen gespalten und die eingelagerte Verbindung wieder entfernt werden. Wahrscheinlich haben die Chinesen in der Sung-Zeit (960 bis 1279) ihren Kaolin auf diese Weise präpariert, um das Eierschalenporzellan herzustellen. Die Einlagerungsverbindung erhielten sie dadurch, daß sie faulenden Urin auf Kaolin einwirken ließen.

[32] F. Zapp, Ber. dtsch. keram. Ges. 34, 12 (1957).

[33] E. Scharrer u. U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 35, 278 (1958); U. Hofmann, Keram. Z. 14, 14 (1962).

[34] Armin Weiß, Angew. Chem. 75, 755 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 597 (1963).

Keramische Gegenstände werden von Hand gebildet oder auf der Drehscheibe geformt, die schon 3000 Jahre v. Chr. bekannt war. Man kann auch einen Gießschlicker in poröse Gipsformen gießen; dabei zeigt sich die Wirkung der austauschfähigen Kationen [35]: Durch geringe Zugaben von Soda und/oder Wasserglas zum Gießschlicker läßt sich eine plastische Masse verflüssigen, ohne daß der Wassergehalt geändert werden muß.

Im natürlichen oder im geschlämmten Zustand enthält der Kaolin oder Ton meist austauschfähige Erdalkali-Ionen aus den Härtebildnern des Wassers oder aus der Flockung mit Calciumhydroxid nach dem Schlämmen. Soda reagiert im Gleichgewicht mit den Erdalkali-Ionen des Kaolinit oder Tonminerals unter Eintausch von Natrium-Ionen und Ausfällen von Erdalkalcarbonat. Entsprechend reagiert Wasserglas. Die alkalische Reaktion von Soda oder Wasserglas ist für die Verflüssigung zum Gießschlicker im wesentlichen nur dann notwendig, wenn der Ton oder Kaolin durch saure Bodenwässer, z.B. Huminsäuren, auch austauschfähige Wasserstoff-Ionen enthält.

Erdalkali-Ionen sind zweifach positiv geladen. Sie können an der Oberfläche der Tonmineralkristalle die negativen Ladungen nicht vollständig abschirmen [35, 36]. Das negative Potential greift zwischen den Erdalkali-Ionen nach außen (Abb. 17b). Darum verkleben

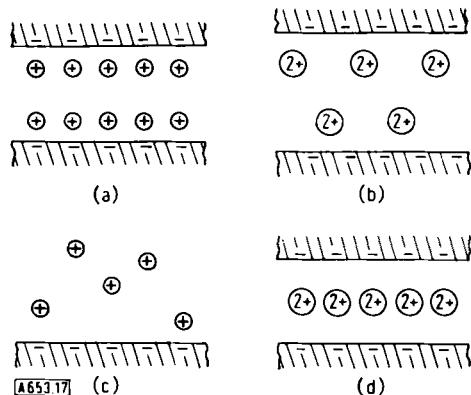


Abb. 17. Absättigung der negativen Oberflächenladung der Tonminerale durch einwertige Kationen (z.B.  $\text{Na}^+$ ) und durch zweiwertige Kationen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ). (a) Einwertige Kationen, günstiger Ladungsausgleich durch Abschirmung der Oberflächen; (b) zweiwertige Kationen, ungünstiger Ladungsausgleich, ungenügende Abschirmung der Oberflächen; (c) diffuse Kationenwolke über der Oberfläche; (d) zweiwertige Kationen, günstiger Ladungsausgleich nach dem Verkleben zweier Schichten.

die Tonmineralkristalle miteinander, und zwar über etwa zwei zwischen ihnen liegenden Wasserschichten (Abb. 17d). Es verkleben nicht nur Flächen miteinander, sondern auch Flächen mit Kanten. Abbildung 18a zeigt dieses einem Kartenhaus ähnliche Gerüst, allerdings stark übertrieben. Man kann über die Wasserschichten die Plättchen gegeneinander verschieben. Danach werden sie aber immer wieder in einer neuen

[35] U. Hofmann, Silikatechnik 8, 224 (1957); W. Czerch, K. Fröhlauf u. U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 37, 255 (1960).

[36] Armin Weiß, Kolloid-Z. 158, 22 (1958); U. Hofmann, ibid. 169, 58 (1960); U. Hofmann, E. Scharrer, W. Czerch, K. Fröhlauf u. W. Burck, Ber. dtsch. keram. Ges. 39, 125 (1962).

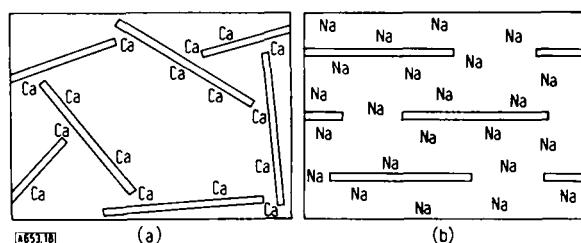


Abb. 18. (a) Plastisches Gerüst bei Gegenwart von Ca-Ionen; (b) Gießschlicker bei Gegenwart von Na-Ionen. (Schematisch im Schnitt.)

Verklebung fixiert. Dies ist die Erklärung für die plastische Verformung und für die Formbeständigkeit.

Natrium-Ionen sind einwertig und können dadurch das negative Potential der Tonmineraloberfläche sehr viel besser abschirmen. Zudem sind sie im Wasser stark dissoziiert und bilden eine Kationenwolke um die Tonminerkristalle (Abb. 17a und c). Die Tonminerkristalle stoßen sich voneinander ab, lagern sich parallel zueinander, und die Masse wird flüssig. Dies zeigt wieder in erheblicher Übertreibung Abbildung 18b.

Wenn man einen Gießschlicker in die Gipsform gießt, so saugt der poröse Gips das Wasser an. Man kann zeigen, daß die Tonmineralplättchen sich möglichst parallel aufeinander an die Wand legen<sup>[37]</sup>. Wenn der Scherben genügend dick geworden ist, gießt man den nicht mehr benötigten Gießschlicker wieder aus der Form aus.

Tonminerale, die austauschfähige Wasserstoff-Ionen enthalten, bilden ebenfalls eine plastische Masse, weil sie Wasserstoffbrücken bilden können und weil sie im Gleichgewicht Aluminium-Ionen aus den Oktaederschichten der Tonminerkristalle herauslösen, die als  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ -Ionen wie die Erdalkali-Ionen wirken<sup>[38]</sup>.

### 3.2. Wirkung der austauschfähigen Kationen im Ackerboden

Im Ackerboden geben die gewöhnlich vorhandenen Erdalkali-Ionen dem Boden durch das Kartenhausgerüst der Tonminerale die gewünschte lockere und krümelige Struktur, so daß er wasser- und luftdurchlässig ist. Wenn Meerwasser den Boden überflutet, oder wenn zuviel mit Kaliumchlorid gedüngt wurde, werden die Erdalkali-Ionen gegen Natrium- oder Kalium-Ionen ausgetauscht, die in Gegenwart von wenig elektrolythaltigem Wasser das Tonmineralgerüst verflüssigen. Dann kann der Boden beim Trocknen durch die parallel liegenden Tonmineralplättchen dicht schwinden. Der Boden wird wenig fruchtbar oder unfruchtbar. Erst nach langer Zeit werden durch die Härtebildner im Grundwasser wieder Erdalkali-Ionen eingetauscht. Bei mäßiger Düngung mit Kaliumchlorid nehmen die Tonminerale die Kalium-Ionen als Teil ihrer austauschfähigen Kationen auf, verhindern, daß die Kalium-Ionen ausgewaschen werden und halten sie für die Pflanzen bereit.

[37] A. Dietzel u. H. Mostetzky, Ber. dtsch. keram. Ges. 33, 115 (1956).

[38] K. Frühauf u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 307, 187 (1961).

### 3.3. Trockenbiegefestigkeit

Plastische Massen bestehen praktisch aus den festen Masseteilchen und aus Wasser; sie enthalten nahezu keine Luft. Beim Trocknen wird das Wasser entfernt. Die Masse schwindet, behält dabei aber Luftporen. Die Trockenfestigkeit ist um so höher, je weniger Poren oder je mehr Feststoff die Masse enthält [39].

Bei Ton liegen im Kartenhausgerüst der plastischen Masse die kleinen Plättchen in den Lücken zwischen den großen Plättchen. Bei Kaolinen ist die Verteilung in kleine und große Plättchen nicht so ausgeprägt; die Lücken zwischen den großen Plättchen sind daher nicht so gut ausgefüllt. Abbildung 19 zeigt dies wieder in erheblicher Übertreibung. Darum schwinden die Tone beim Trocknen zu dichteren Massen mit höheren Feststoffgehalten und geben eine höhere Trockenbiegefestigkeit als die Kaoline.

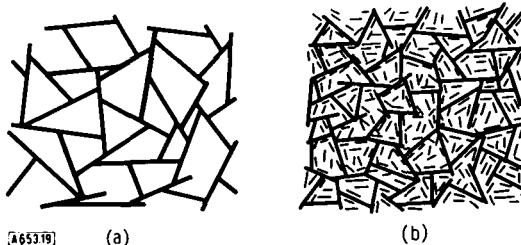


Abb. 19. Kartenhausgerüst bei (a) Kaolin und (b) Ton (im Schnitt).

Beim Gießen mit dem Gießschlicker trocknet die Masse wegen der parallelen Anordnung ihrer Tonmineralplättchen besonders dicht. Darum gibt das Gießen Massen mit höherer Trockenbiegefestigkeit als das Formen der gleichen plastischen Masse.

Halloysit hat im Vergleich mit den kaolinitischen und illitischen Kaolinen und Tonen bei niedrigem Feststoffgehalt eine hohe Trockenbiegefestigkeit. Dies stimmt damit überein, daß ein Gerüst aus Röhren (Halloysit) sich bei gleicher Festigkeit in einer leichteren Bauweise ausführen läßt als ein Gerüst aus Platten (Kaolinit und Illit).

Den Einfluß der austauschfähigen Kationen auf die Trockenbiegefestigkeit und die Plastizität zeigt Tabelle 7. Je höher der Wassergehalt eines Kaolins bei gleicher Stauchung im Pfefferkorn-Gerät ist, um so niedriger ist die Trockenbiegefestigkeit. Der Pfefferkornwert ist um so höher, je fester die Kationen das Kartenhaus-

Tabelle 7. Plastizität und Trockenbiegefestigkeit in Abhängigkeit von der Art der austauschfähigen Kationen (gereinigter Zettitzer Kaolin, 6,5 mval/100 g austauschfähige Kationen).

Austauschfähige Kationen	Pfefferkorn-Plastizität (g H <sub>2</sub> O/100 g trock. Kaolin)	Trockenbiegefestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	Feststoff (Vol.-%)
Na <sup>+</sup>	43,5	30	61
K <sup>+</sup>	47	18	58
Ca <sup>2+</sup>	46,5	16,3	59
Ba <sup>2+</sup>	47,3	10,2	57
La <sup>3+</sup>	50,6	8,4	54

[39] U. Hofmann, W. Czerch u. E. Scharrer, Ber. dtsch. keram. Ges. 35, 219 (1958); U. Hofmann, E. Scharrer, W. Czerch, K. Frühauf u. W. Burck, ibid. 39, 125 (1962); U. Hofmann, F. W. Schembra, M. Schatz, D. Scheurlen, H. Friedrich u. J. Dammler, ibid. 44, 131 (1967).

gerüst zusammenhalten. Beim Trocknen schwindet der Kaolin um so weniger und gibt eine niedrigere Trockenbiegefesteitkigkeit, weil er mehr Luftporen enthält.

### 3.4. Verwendung von Vermiculit

Vermiculit verliert bei Aufnahme von Kalium-Ionen das innerkristalline Quellvermögen. Um so besser werden Kalium-Ionen in vorher noch quellfähigen Vermiculit eingetauscht. Noch mehr gilt das für Rubidium- und Caesium-Ionen. Deswegen verwendet man Vermiculit bei der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen zur Entfernung der  $^{137}\text{Cs}$ -Ionen (Halbwertszeit 30 Jahre) aus der Lösung.

Vermiculit bildet beträchtlich große Kristalle. Erhitzt man quellfähigen Vermiculit mit ein bis zwei Wasserschichten zwischen den Silicatschichten rasch, so kann das eingelagerte Wasser nicht schnell genug entweichen. Es siedet und treibt die Silicatschichten auseinander: Der Vermiculit bläht sich auf. Wenn die Kristalle einen kleinen Durchmesser, z. B. von 1 mm und darunter haben, entstehen wurmartige Gebilde, die dem Vermiculit den Namen gaben. Kristalle von über 1 cm Durchmesser ergeben ein sehr lockeres Material mit einem Schüttgewicht von z. B. nur 100 g/l. Das Material behält seine lockere Struktur bis etwa 1000 °C. Es ist ein gutes Verpackungsmaterial und dient auch zur Isolierung gegen Wärme.

### 3.5. Verwendung von Montmorillonit und Bentonit

Man verwendet in der Technik meist Na-Montmorillonit<sup>[40]</sup>. Er quillt in Wasser unendlich weit, bildet dünnste Lamellen und verteilt sich deshalb in einer feuchten Masse vorzüglich. Na-Montmorillonite werden manchmal in der Natur gefunden. Man kann sie aber auch erhalten, wenn man die häufigeren natürlichen Erdalkali-montmorillonite im feuchten Zustand mit Soda umsetzt, wobei sich das erwähnte Gleichgewicht einstellt. An sich geben Ca-Ionen eine höhere Plastizität als Na-Ionen. Hier überwiegt aber die Aufteilung in dünnste Lamellen.

Trotz seiner guten Plastizität und Trockenbiegefesteitkigkeit wird Bentonit in der Keramik wenig gebraucht, weil er meist etwas Eisen im Gitter enthält und darum eine bräunliche bis rötliche Farbe nach dem Brand gibt. Geringe Zusätze dienen z. B. für Elektro-Porzellan und für Steatit- und Cordieritmassen.

5% Bentonit reichen aber bereits aus, um einen Gießereisand genügend fest im feuchten und trockenen Zustand zu machen, wobei die Gasdurchlässigkeit vorzüglich bleibt (vgl. Abb. 16).

Natrium-montmorillonit gibt einer Suspension eine hohe Viskosität. Bei etwa 10 Gew.-% Montmorillonit erstarrt die Suspension in der Ruhe zum Gel (Thixotropie). Man erhält so eine gute und tragfähige Bohrspülung. Zugleich dichten die Montmorillonitlamellen die Wand des Bohrloches ab und verhindern das Aus-

[40] U. Hofmann, Angew. Chem. 68, 53 (1956).

fießen der Bohrspülung ins Gestein. Wegen der Stützung und Dichtung der Wand füllt man beim Schlitzwandbau in den ausgehobenen Schlitz eine Bentonitsuspension ein, bevor der Beton eingegossen wird.

Man erwägt auch, Montmorillonit zur Entfernung der radioaktiven  $^{137}\text{Cs}$ -Ionen aus Lösungen beim Aufarbeiten der Kernbrennstoffe in Kernkraftwerken zu verwenden<sup>[41]</sup>. Man brauchte dann nur den Montmorillonit zu brennen und hätte die Cäsium-Ionen in ein unlösliches keramisches Produkt eingeschlossen.

Noch besser werden organische Ammonium-Ionen mit langen Ketten eingetauscht. (Sie bringen sogar Illit oder Muskovit zur innerkristallinen Quellung<sup>[14, 42]</sup>, wenn dies auch Wochen in Anspruch nimmt.) Ein derartiger Montmorillonit dient unter dem Namen „Bentone“ in organischen Lösungsmitteln z. B. als Zusatz für Lackuspensionen und für Schmierfette. Sehr gut werden Protamine eingetauscht, z. B. Salmin, das viel Arginin enthält. Aber auch Eiweiß wird in saurer Lösung über die basischen Aminosäuren eingetauscht<sup>[43]</sup>. Darum verwendet man Montmorillonit, um Eiweiß und Eiweißabbauprodukte aus Wein und aus Exportbier zu entfernen, die sonst im Laufe der Zeit ausflocken würden. Montmorillonit nimmt dabei bis zu seinem Eigengewicht an Eiweiß auf. Wahrscheinlich wird nur ein Ende des Eiweißmoleküls mit basischen Aminosäuren zwischen die Silicatschichten des Montmorillonits eingebaut, und der Rest des Eiweißmoleküls hängt außen am Montmorillonit.

## 4. Tonminerale als Katalysatoren

Tonminerale, vor allem Montmorillonit, sind gute Katalysatoren<sup>[43c, 44]</sup>. Zum Beispiel oxidiert Montmorillonit bei Gegenwart von Luft Diphenylamin zum blauen Benzidinium-Ion oder Anilin bis zu Anilinschwarz. Auch werden durch Montmorillonit Peptide gespalten. Dies führt uns zu Überlegungen über die Entstehung des Erdöls und der Ölschiefer.

Ölschiefer enthalten Tonminerale und „Kerogen“, ein organisches Material. Aus dem Ölschiefer kann man durch Schwelen ein erdölartiges Produkt gewinnen. Wahrscheinlich enthält die Erde viermal soviel potentielles Erdöl im Ölschiefer wie freies Erdöl.

Für den biologischen Ursprung von Kerogen und Erdöl spricht u. a. der Nachweis von Porphyrinen durch A. Treibs. Eiweiß, Fette und vielleicht auch Kohlenhydrate von Plankton, Algen und ähnlichen Kleinlebewesen wandeln sich in der Tiefe der Meere im Faulschlamm bei durch Schwefelwasserstoff be-

[41] W. Hoffmann u. U. Hofmann, Nukleonik (Berlin) 3, 195 (1961).

[42] Armin Weiß, A. Mehler u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 11b, 435 (1956).

[43] a) L. E. Ensminger u. J. E. Giesecking, Soil Sci. 48, 467 (1939); b) O. Talibudeen, Nature (London) 166, 236 (1950); c) Armin Weiß, Angew. Chem. 75, 113 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 134 (1963).

[44] Armin Weiß, Beitr. Silikose-Forsch., Sonderband, Grundfragen Silikose-Forsch. 3, 45 (1958).

dingtem Sauerstoffmangel in Gyttja, bei Sauerstofffreiheit in Sapropel um. Vielleicht bilden Sapropel Erdöl und Sapropel sowie Gyttja Kerogen<sup>[45]</sup>. In den Faulschlamm sedimentieren gleichzeitig Tonminerale. Das Erdöl ist im Laufe der Zeit aus den Tonmineralen ausgetreten und findet sich in porösen Gesteinen, z. B. in Sandstein.

Weiß und Roloff<sup>[46]</sup> zeigten, daß Hämin im Schichtgitter des Montmorillonits, als Kation eingelagert, nicht nur bis 200 °C wie im freien Zustand, sondern bis etwa 300 °C beständig ist. Tonminerale wirken aber bereits über 200 °C auf organische Stoffe katalytisch. Aus organischen Ammonium-Ionen, die aus faulendem Eiweiß stammen können, entstehen im Schichtgitter des Montmorillonits bei über 200 °C Kohlenwasserstoffe, deren Gemisch durchaus dem Erdöl und dem Erdgas entspricht<sup>[47]</sup>. Das gleiche gilt für in Montmorillonit eingelagertes Eiweiß. Montmorillonit mit organischen Ammonium-Ionen nimmt auch Fette auf. In allen Fällen entstehen bei über 200 °C die Kohlenwasserstoffe.

Im Laboratorium kann man also Erdöl aus organischen Ammonium-Ionen, Eiweiß und Fetten durch die katalytische Wirkung des Montmorillonits herstellen. Gilt das auch in der Natur?

Wir haben in einer Reihe von Ölschiefern die Tonminerale bestimmt<sup>[48]</sup>. Im Ölschiefer lag bei hohem geologischen Alter (Kambrium bis Jura) Illit und bei niedrigem geologischen Alter (Jura bis Mitteleozän) Montmorillonit vor. Im jungen Ölschiefer von Messel aus dem Mitteleozän liegt das Kerogen mindestens zum Teil zwischen den Silicatschichten des Montmorillonits. Auch Illite haben eine große Oberfläche und können katalytisch wirken. Die geologische Reihenfolge spricht aber dafür, daß primär das Kerogen im Montmorillonit entstand und langsam auswanderte, während der Montmorillonit durch Kaliumaufnahme und Erhöhung der Schichtladung in Illit überging. Vielleicht ist auch das freie Erdöl aus dem Kerogen der Ölschiefer entstanden.

[45] K. Krejci-Graf: Erdöl. 2. Aufl., Springer, Berlin 1955.

[46] Armin Weiß u. G. Roloff, Z. Naturforsch. 19b, 533 (1964).

Beim Erhitzen eines Montmorillonits mit organischen Ammonium-Ionen hinterbleibt ein Ammonium-montmorillonit. Dieser geht oberhalb 350 °C bei Luftauschluß in einen H-Montmorillonit über<sup>[47]</sup>. Die H-Ionen wandern in die Silicatschichten, wahrscheinlich in die Oktaederschicht, und der Montmorillonit verliert sein innerkristallines Quellvermögen, wie ja auch Pyrophyllit und Talk nicht mehr quellen können.

Im Trinidad-Asphalt fanden wir<sup>[48]</sup> ein nicht quellfähiges Schichtsilicat mit einem Schichtabstand des Illits von 9,9 Å, das aber pro Formeleinheit nur 0,34 K enthielt. Vielleicht liegt hier ein Montmorillonit vor mit 0,34 Kalium-Ionen, der durch die Temperatur von etwa 300 °C, bei der das Kerogen entstand und zum Asphalt ausgetrieben wurde, das Quellvermögen verloren hatte.

Es besteht auch die Möglichkeit, daß Montmorillonit oder allgemein die Tonminerale bei der Entstehung des Lebens auf der Erde als Katalysatoren beteiligt waren. Vor drei oder vier Milliarden Jahren hatte die Erde wahrscheinlich eine „Uratmosphäre“ aus Wasserstoff, Methan, Ammoniak und Wasser. Die nicht durch Sauerstoff, wie heute, absorbierte Ultraviolettstrahlung der Sonne und elektrische Entladungen bildeten in dieser Atmosphäre die Bausteine der lebenswichtigen Verbindungen des Eiweißes und der Nucleinsäuren, z.B. Formaldehyd, Blausäure, Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Adenin, Zucker u.a.m. Algen und Mikroorganismen sind in Gesteinen schon vor drei Milliarden Jahren nachgewiesen worden<sup>[49]</sup>. Vielleicht haben die Tonminerale, die schon im Präkambrium existierten, die Bildung der höhermolekularen „lebensfähigen“ Verbindungen katalysiert<sup>[50]</sup>.

Eingegangen am 4. März 1968 [A 653]

[47] Armin Weiß u. G. Roloff, Int. Clay Conf., Proc. Stockholm 2, 373 (1963).

[48] H. Friedrich u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 21b, 912 (1966).

[49] Vgl. F. Oberlies u. A. A. Prashnowsky, Naturwissenschaften 55, 25 (1968).

[50] U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 38, 201 (1961).

## Element und Verbindung. Zur Wissenschaftsgeschichte zweier chemischer Grundbegriffe<sup>[\*\*]</sup>

VON E. STRÖKER<sup>[\*]</sup>

Es mag der Wunsch bestehen, die reine Materialhistorie durch einen geschichtlichen Aspekt zu ergänzen, der die Vergangenheit der Chemie nicht nur als ehrwürdiges Arsenal früheren Faktenwissens in Sicht bringt, sondern der diejenigen Denkformen vergegenwärtigt,

[\*] Prof. Dr. Elisabeth Ströker  
Seminar für Philosophie der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Pockelsstraße 14

[\*\*] Nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Berlin (18.–23. September 1967).

tigt, die allererst zu solchem Wissen geführt haben. Diese Denkformen aber sind niemals ein schlechthin Vergangenes: sie finden sich niedergeschlagen auch noch in den gegenwärtigen Methoden der Wissenschaft, sedimentiert selbst noch in ihren heutigen Begriffen.

Im folgenden wird also keine Bestandsaufnahme dessen beabsichtigt, was jeweils zu verschiedenen Zeiten als Element und was als Verbindung angesehen wurde. Diese Betrachtung sei vielmehr ausschließlich orien-