

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Sind wirklich Allophan, Halloysit und Montmorillonit einfach nur Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregel?

Von St. J. Thugutt¹.

Allophan, Halloysit und Montmorillonit gehören zu den amorphen, in Säuren leicht löslichen, wechselnden Wassergehalt aufweisenden Mineralien. Die beiden letzteren Eigenschaften teilen dieselben mit den Zeolithen; obgleich, wie ich dies an anderer Stelle Gelegenheit hatte zu zeigen², beruht die Annahme eines wechselnden Wassergehaltes der Zeolithe auf Mißverständnis, da ja sorgfältig gereinigter Analcim und Natrolith z. B. einen normalen Wassergehalt aufweisen und sich den Gesetzen von PROUST und von DALTON vollkommen fügen.

Der Mangel von Kristallisation, die wechselnde chemische Zusammensetzung der im Titel genannten Tone verleiteten nun P. GROTH³ zur Annahme, dieselben seien nicht Silikate, sondern lockere Verbindungen der kolloidalen Kieselsäure mit der kolloidalen Tonerde. SHINZO KASAI⁴ unterzog diese Idee einer experimentellen Prüfung und kam dabei zu folgendem Ergebnis:

1. Kolloidale Lösungen von SiO_2 und Al_2O_3 sind befähigt, miteinander zu reagieren. Das Produkt dieser gegenseitigen Einwirkung ist ein weißer, flockiger, in Säuren löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{SiO}_2)_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y (\text{H}_2\text{O})_z$.

2. Beide Bestandteile werden nur dann vollständig aus der Lösung ausgeschieden, wenn die Tonerde zur Kieselsäure im Verhältnis von 1 : 3 steht.

3. Die im Überschuß befindliche Kieselsäure resp. Tonerde bleibt z. T. gelöst, z. T. an $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ gebunden, wodurch die so wechselnde Zusammensetzung der einzelnen Fällungen bedingt wird.

4. Die eigentliche kolloidale Verbindung ist somit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, während alle übrigen Niederschläge nur Gemenge

¹ Der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften am 2. Juni vorgelegt.

² Dies Centralbl. (1909.) p. 677.

³ Tab. Übers. d. Min 3. Aufl. (1889.) p. 102.

⁴ Inaug.-Dissert. München. (1896.)

dieses Tonerdesilikates mit mechanisch mitgerissener Tonerde resp. Kieselsäure sind.

Diesen Folgerungen KASAI's ist nach H. STREMMER¹ „kein Wert beizumessen, weil seine Fällungsversuche wenig systematisch und noch dazu mit seltsamen Flüssigkeiten (trübe durchs Filter gelaufenen Wässern) angestellt sind“. Desgleichen spielt das von KASAI angenommene Verhältnis 3 : 1 von Kieselsäure zur Tonerde bei der vollständigen Fällung dieser Körper aus der Lösung in Wirklichkeit keine Rolle. Maßgebend dagegen ist die Reaktion der zu fällenden Flüssigkeit. Läßt man nämlich verschiedene Mengen Natriumsilikat auf Aluminiumacetat in wässriger Lösung einwirken, so ist die Kieselsäure und die Tonerde nur dann vollständig fällbar, wenn die Gesamtflüssigkeit neutral reagiert. Desgleichen ist man imstande, durch passende Neutralisation der letzteren mit Natronlauge resp. mit Essigsäure, je nach der Natur des überwiegenden Bestandteiles, Niederschläge von jedem gewünschten Gehalte an beiden Komponenten zu erhalten. Aus der Tatsache nun, daß diese Niederschläge beim Schütteln mit angesäuertem oder alkalisch gemachtem Wasser einen Teil ihrer Kieselsäure resp. Tonerde in Lösung gehen lassen, glaubte H. STREMMER folgern zu dürfen, dieselben seien nicht chemische Individuen, sondern Gelgemenge.

Die Möglichkeit, Hydrogele von beliebigem SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalt zu erhalten, widerspricht noch nicht der Existenz wohlbestimmter chemischer Verbindungen, z. B. vom Typus des Orthosilikates $\text{H}_6\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Die mit herausfallende Kieselsäure oder Tonerde genügt vollkommen, um die wechselnde Zusammensetzung der einzelnen Gelabscheidungen zu erklären (KASAI). Auf der teilweisen Löslichkeit derselben in angesäuertem resp. alkalisch gemachtem Wasser ist auch nicht viel zu bauen, weil ja doch solche zweifellos chemische Individuen, wie der Sodalith, der Cancrinit, der Nosean, der Nephelin u. dergl. auch in alkalischem Wasser teilweise löslich sind. Ja, es genügt schon destilliertes Wasser, um denselben einen Teil Tonerde und Alkali zu entziehen² und derartige Abbauvorgänge gehören in der Natur zu den sehr gewöhnlichen Erscheinungen.

H. STREMMER gibt übrigens selbst zu, daß seine Schüttelversuche eigentlich wenig besagen (l. c. p. 630), er sieht sich deshalb nach anderen theoretischen Gründen um. Er meint, wenn die Tonerde mit der schwach dissoziierten Kohlensäure in Verbindung nicht einzugehen vermag, so wird sie dieses um so weniger mit der noch schwächer dissoziierten Kieselsäure tun. Nun machte

¹ Dies. Centralbl. (1908.) p. 662.

² St. J. THUGUTT, Zur Chemie einiger Alumosilikate. N. Jahrb. f. Min. etc. (1895). Beil.-Bd. IX. p. 554—623.

schon CORNU H. STREMMER darauf aufmerksam, daß in der Natur ein Tonerdenatroncarbonat — der Dawsonit — doch bekannt ist.

Geben wir aber zu, die künstlichen Produkte H. STREMMER'S seien wirklich nur Gemenge der kolloidalen Tonerde mit der kolloidalen Kieselsäure; folgt dann schon daraus, daß auch die natürlichen Tone: der Allophan, der Halloysit und der Montmorillonit ebensolche Gelgemenge sind? „Hier wie dort“, sagt H. STREMMER p. 668, „das außerordentliche Schwanken im Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. Beide Gruppen amorph, kolloidal, leicht in Säuren löslich, annähernd von der gleichen Härte und dem gleichen spezifischen Gewicht.“ Es unterscheiden sich aber die Entstehungsbedingungen. Die natürlichen Gele repräsentieren entweder Endprodukte der Zersetzung verschiedener Silikate, oder sind Ausscheidungsprodukte von Gewässern, deren Zusammensetzung „nie untersucht wurde“. Diese natürlichen Entstehungsbedingungen der Tonerdesilikate darf man nicht unterschätzen. Und was die Konstitution der letzteren betrifft, so wären ausgedehnte Versuche mit natürlichem Material außerordentlich erwünscht.

1838 bemerkte PLATTNER und BREITHAFT, daß das erdige Zersetzungsprodukt des Angits von Bilin in Böhmen aus kristallinischem Anaxit und amorphem Cimolit besteht. Die kristallinische Natur des Anaxits wurde später durch R. SCHARIZER¹ und W. P. SMIRNOFF² bestätigt. Der amorphe Zustand bildet somit keine Besonderheit der zur Montmorillonitgruppe gehörenden Tone. Nach P. P. VON WEIMARN³ sind sogen. kolloiden, amorphen und kristalloiden Zustände eine allgemeine Eigenschaft der Materie. Die kolloiden und amorphen Zustände sind nur Variationen des kristalloiden Zustandes. Ähnlich lautet das von CORNU⁴ formulierte Gesetz der Homoisochemite: jedem nicht sehr komplizierten Gele des Mineralreiches entspricht eine analoge kristallinische Verbindung.

Der kolloidale Zustand und die chemische Individualität sind somit zwei einander nicht widersprechende Begriffe. Die den kristallinen Zustand beherrschenden stöchiometrischen Verhältnisse finden auch auf den kolloidalen ihre Anwendung. „Unbestimmte chemische Verbindungen existieren in Wirklichkeit nicht. Diejenigen Systeme, die als unbestimmte Verbindungen bezeichnet werden, sind feine Gemische mehrerer, den stöchiometrischen Gesetzen gehorchenden Verbindungen. Diese Verbindungen können sich in Form kleinster Molekülaggregate oder in molekularer Zerteilung befinden“⁵.

¹ Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. **32**, p. 491.

² Zeitschr. Krist. (1907.) **43**, p. 338.

³ Chem. Centralbl. (1907.) **2**, p. 1293.

⁴ Chem. Centralbl. (1909.) **2**, p. 1156.

⁵ P. P. VON WEIMARN, Zeitschr. f. Chem. u. Industrie d. Kolloide. (1909.) **5**, p. 119.

100 St. J. Thugutt, Sind wirklich Allophan, Halloysit und Mont-

No.	Mineralname	Herkunft	Farbe	Bruch Struktur	Glüh- verlust Farben- änderung	Co N ₂ O ₂
1.	Allophan	Avalar. Santander Spanien	blaßblau weiß- gefleckt	muschlig glasig	39,53 % keine	teilweise blau
2.	Halloysit	Leoben. Steiermark	bläulich	erdig körnig	23,00 % grünliche und grau	teilweise blau
3.	Indianait	Lawrence Co. Indiana	weiß	muschlig	20,30 % dunkel- grau	meist gleich- mäßig blau
4.	Mont- morillonit	Montmorillon Dép. de la Vienne Auvergne	rosa	seifig	22,69 % weiß	teilweise tiefblau
5.	Mont- morillonit	Pala, Kalifornien	rosa	seifig	20,53 % weiß	körnig blau
6.	Razu- moffskin	Kosemütz, Schlesien	grün	muschlig glasig	21,20 % dunkel- grau	unver- ändert
7.	Anauxit mit Cimolit	Bilin, Böhmen	grau	kristal- linisch und erdig	12,16 % keine	etwa die Hälfte blaßblau
8.	Cimolit	Bilin, Böhmen	grau	erdig	10,63 % schoko- laden- farbig	unver- ändert

Zustand	Methylenblau 1 : 1000 H ₂ O	Rhodamin 1 : 1000 H ₂ O	Methylorange 0,2 : 1000 H ₂ O
unver- ändert	teilweise blau	wenige rosagefärbte Körnchen	wenige gelbe Flecken
ent- wässert	teilweise tieferblau	im anffal. Lichte alles rosa	alles gelb
unv.	sehr schwach blau, nur im anffal. Lichte	lilarosa	alles gelb
entw.	stark blau	unverändert	unverändert
unv.	alles blau	alles himbeerrot	alles gelb
entw.	tiefblau	dunkelhimbeerrot	unverändert
unv.	alles blau	fast alles violettrot	gelborange
entw.	blau, weniger gleichmäßig	dunkelvioletrot	braungelb
unv.	alles blau	fast alles violettrot	unverändert
entw.	schwächer blau	schwächer violettrot	fleischfarbig und orange, wenig gleichmäßig
unv.	alles hellblau	himbeerrot, mit Ausnahme weniger Sphärolithe	orange
entw.	schwächer körnig- blau	schwächer himbeerrot	orange-gelb
unv.	krist. unverändert, amorphes tiefblau	krist. unverändert, amorph. karmin und violettrot	krist. unverändert, amorph. gelb
entw.	wie der unv.	wie der unv.	krist. unverändert, amorph. orange
unv.	tiefblau	rübenrot	gelb
entw.	schwächer blau	tief rübenrot	tiefgelbbraun

Kein Wunder, wenn es so selten gelingt, die einzelnen chemischen Individuen aus den sogen. Tonen zu isolieren. Bekanntlich haben R. SCHARIZER und W. P. SMOROFF die Zusammensetzung des Cimolits übereinstimmend durch die Formel $H_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot H_2 O$ ausgedrückt. Es ist wohl kein Zufall, daß ähnlich zusammengesetzte Tone von VAN BEMMELEN¹ in verschiedenen Bodenarten öfters nachgewiesen wurden. Auch J. LEMBERG² ist es gelungen, dieselben unter den Zersetzungsprodukten des Phonoliths von Marienfels bei Aussig und im Liebenritporphyr von Boscampo bei Predazzo anzufinden. Ihre allgemeine Verbreitung habe ich übrigens auf Grund einer Reihe von Experimentaluntersuchungen schon lange für wahrscheinlich gehalten³. Hierher gehört vielleicht auch das künstliche Produkt von KASAI $Al_2 O_3 \cdot 3 Si O_2 \cdot x H_2 O$.

Trotz alledem bleibt die Frage: ist der Cimolit ein chemisches Individuum oder ein Gemenge? noch immer offen. Einen handgreiflichen Beweis der einfachen Natur desselben glaube ich nun im folgenden zu erblicken. Wird entwässerter Cimolit mit Kobaltsolution benetzt und starker Glühhitze ausgesetzt, so tritt keine Blaufärbung ein. Ein mechanisches Gemenge von Tonerde und Kieselsäure müßte unbedingt Thénardsblau liefern. Da nun dieses nicht stattfindet, so bleibt nur übrig, die Kieselsäure des Cimolits als chemisch an Tonerde gebunden anzusehen.

Gleiches Verhalten zu Kobaltoxydnitrat zeigt ferner der mit Cimolit ähnlich zusammengesetzte, aber bedeutend wasserreichere Razumoffskin. Beide können als komplexe Tonkieselsäuren (im Sinne von VERNADSKY) aufgefaßt werden. Der gegen Kobalt ebenfalls ganz indifferente Natrolith stellt vielleicht das Natriumsalz einer derselben dar.

Der Montmorillonit, der Anaxit, der Allophan, der Halloysit und der Indianait werden im Gegenteil durch Kobalt in verschiedenem Grade blaugefärbt. Hieraus folgt aber durchaus nicht, daß obige Stoffe Gelgemenge sind.

Blaufärbung mit Kobalt zeigen auch der Kaolin und der Canerinit — zwei unstreitbar chemische Individuen.

Nicht weniger interessante Aufschlüsse über die chemische Natur der Tone geben uns auch die organischen Farbstoffe. Es wurden nämlich mehrere, sowohl entwässerte, wie nicht entwässerte Tonproben (von etwa 0,1 mm Korngröße) zwei Minuten mit Methylenblau, Rhodamin und Methylorange behandelt und nachher mit destilliertem Wasser vom überschüssigen Farbstoffe befreit. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der beigegeführten Tabelle zu-

¹ Zeitschr. f. Anorg. Chem. (1904.) 42. p. 265; (1910.) 66. p. 322 u. a. a. O.

² Zeitschr. deutsch. geol. Ges. (1883.) p. 559; (1877.) p. 492.

³ N. Jahrb. f. Min. etc. (1895.) Beil.-Bd. IX. p. 623.

sammengestellt. Wir ersehen daraus, wie stark die Individualität der einzelnen Tone ausgeprägt ist. Es färben sich mit Methylorange z. B. alle Tone, den Allophan und den geglähten Halloysit und Indianait ausgenommen. Mit Methylenblau reagieren alle außer dem Halloysit, der nur äußerst schwache Bläunung zeigt. Gegen Rhodamin verhält sich allein der Allophan indifferent. Der Montmorillonit nimmt alle drei Farbstoffe an, der kristallinische Anaxit dagegen keinen. Mit Ausnahme des Indianaits, Razumoffskins und z. T. Halloysits färben sich obige Tone (sowohl als solche wie auch pseudochromatisch) mit Fuchsin S äußerst schwach, können somit freie, durch ausgesprochene Amphophilie ausgezeichnete Tonerde nicht enthalten¹.

Obleich scharf individualisiert, sind sie dennoch nicht homogen. Allerlei flockige, streifige, körnige, und sonst welche ungleichmäßige Färbungen bekunden die Gegenwart fremder Stoffe². Daher auch die Inkonstanz ihrer chemischen Zusammensetzung.

Zusammenfassung.

An der Hand einiger Farbenreaktionen wurde das vollkommen individuelle Verhalten der zur Allophan-, Halloysit- und Montmorillonitgruppe gehörender Tone vorgeführt und die Abwesenheit freier Tonerde in der Mehrzahl derselben gezeigt. Die wiederholt geäußerte Ansicht, die Tone seien nur Gemenge von kolloidaler Kieselsäure mit der kolloidalen Tonerde, verlor damit ihre Stütze.

Mit Hilfe derselben Farbstofflösungen wurde anderseits die Inhomogenität mancher Tone sichtbar gemacht.

Tabellen zur Berechnung von Gesteinsanalysen³.

Von Alfred Harker in Cambridge, England.

Mit 1 Tabelle.

Jede Diskussion einer Gesteinsanalyse sollte beginnen mit der Umrechnung der Prozentgehalte der einzelnen Oxyde, wie sie der Chemiker angibt, in die Prozentgehalte der in dem Gestein wirklich vorhandenen Mineralien oder wenigstens in die Prozentgehalte der einfacheren Silikate und anderer Verbindungen, aus denen sich

¹ HUNDESHAGEN, N. Jahrb. f. Min. etc. (1909.) Beil.-Bd. XXVIII. p. 353.

² Andere verwandte Tonindividuen miteingeschlossen.

³ A. HARKER (St. JOHN'S College, Cambridge, England): Tables for Calculation of Rock-Analyses. 1910. Mit Erlaubnis des Verfassers und der University Press, Cambridge, übersetzt. Die Originaltafel ist zu beziehen durch: The Cambridge University Press Warehouse, Fetter Lane, London, E. C. (C. F. CLAY, Manager).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: [1911](#)

Autor(en)/Author(s): Thugutt Stanisław Józef

Artikel/Article: [Sind wirklich Allophan, Halloysit und Montmorillonit einfach nur Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregel? 97-103](#)