## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

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

Von St. J. Thugutt 1.

Allophau, Halloysit und Montmorillonit gehören zu den amorphen, in Sänren 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. Groth<sup>3</sup> zur Annahme, dieselben seien nicht Silikate, sondern lockere Verbindungen der kolloidalen Kieselsäure mit der kolloidalen Tonerde. Sunzo Kasat<sup>4</sup> unterzog diese Idee einer experimentellen Prüfung und kam dabei zu folgendem Ergebnis:

1. Kolloidale Lösungen von Si $O_2$  und Al $_2O_3$  sind befähigt, miteinander zn reagieren. Das Produkt dieser gegenseitigen Einwirkung ist ein weißer, flockiger, in Säuren löslicher Niederschlag von der Znsammensetzung (Si $O_2$ ) $_x$  (Al $_2O_3$ ) $_y$  (H $_2O_3$ ) $_z$ .

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 Kieselsänre resp. Tonerde bleibt z. T. gelöst, z. T. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 3SiO<sub>2</sub> gebunden, wodurch die so wechselnde Zusammensetzung der einzelnen Fällungen bedingt wird.

4. Die eigentliche kolloidale Verbindung ist somit  $Al_2 O_3$ .  $3 Si O_2 \cdot z H_2 O_3$  während alle übrigen Niederschläge nur Gemenge

 $<sup>^{\</sup>mbox{\tiny $1$}}$  Der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften am 2. Juni vorgelegt,

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dies Centralbl. (1909.) p. 677.

<sup>3</sup> Tab. Ubers. d. Min 3. Aufl. (1889.) p. 102.

<sup>4</sup> Inang,-Dissert. München. (1896.)

dieses Tonerdesilikates mit mechanisch mitgerissener Tonerde resp. Kieselsäure sind.

Diesen Folgerungen Kasai's ist nach H. Stremme ' "kein Wert beizumessen, weil seine Fällungsversnche wenig systematisch und noch dazu mit seltsamen Flüssigkeiten (trübe durchs Filter gelanfenen 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 wässeriger 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. Ans 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. Stremme folgern zu dürfen, dieselben seien nicht chemische Individuen, sondern Gelgemenge.

Die Möglichkeit, Hydrogele von beliebigem  ${\rm Si}\,O_2$ - und  ${\rm Al}_2\,O_3$ -Gehalt zu erhalten, widerspricht noch nicht der Existenz wohlbestimmter chemischer Verbindungen, z. B. vom Typus des Orthosilikates  ${\rm H}_6\,{\rm Al}_2\,{\rm Si}_3\,O_{12}$ . Die mit herausfallende Kieselsäure oder Tonerde genügt vollkommen, nur die wechselnde Zusammensetzung der einzelnen Gelansscheidungen 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, nm denselben einen Teil Tonerde und Alkali zu entziehen  $^2$  und derartige Abbauvorgänge gehören in der Natur zu den sehr gewöhnlichen Erscheinungen.

H. Stremme 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 Kohlensänre in Verbindung nicht einzugehen vermag, so wird sie dieses um so weniger mit der noch schwächer dissoziierten Kieselsäure tun. Nun machte

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dies, Centralbl. (1908.) p. 662.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> St. J. Thugutt, Zur Chemie einiger Alumosilikate. N. Jahrb. f. Min. etc. (1895). Beil.-Bd. IX, p. 554-623.

schon Cornu H. Stremme darauf aufmerksam, daß in der Naturein Tonerdenatroncarbonat — der Dawsonit — doch bekannt ist.

Geben wir aber zn, die künstlichen Produkte H. Stremme'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. Stremme p. 668, "das außerordentliche Schwanken im Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub>. 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 anßerordentlich erwünscht.

Zersetzungsprodukt des Angits von Bilin in Böhmen aus kristallinischem Anauxit und amorphem Cimolit besteht. Die kristallinische Natur des Anauxits wurde später durch R. Scharzer <sup>1</sup> und W. P. Smrnoff <sup>2</sup> bestätigt. Der amorphe Zustand bildet somit keine Besonderheit der zur Montmorillonitgruppe gehörenden Tone. Nach P. P. von Weimarn <sup>3</sup> 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 Cornu <sup>4</sup> 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 kristallinischen 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"<sup>5</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Jahrb. d. k k. geol. Reichsanst. 32, p. 491.

Zeitschr, Krist, (1907.) 43. p. 338.
Chem. Centralbl. (1907.) 2, p. 1293.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Chem. Centralbl. (1909.) 2. p. 1233.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> P. P. von Weimarn, Zeitschr. f. Chem. u. Industrie d. Kolloide. (1909.) 5. p. 119.

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

No.	Mineralname	Herkunft	Farbe	Brnch Struktur	Glüh- verlust Farben- änderung	(°0 N <sub>2</sub> (°) <sub>6</sub>
1.	Allophan	Avalar. Santander Spanien	blaßblau weiß- gefleckt	muschlig glasig	39,53 % o keine	teilweise blau
2.	Halloysit	Leoben, Steiermark	bläulich	erdig körnig	23.00 ° o grünliche und grau	teilweise blan
3.	Indianait	Lawrence Co. Indiana	weiß	muschlig	20,30 % o dunkel- gran	meist gleich- mäßig blan
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 ° <sub>0</sub> weiß	körnig blau
6.	Razu- moffskin	Kosemütz, Schlesien	grün	muschlig glasig	21,20 % o dunkel- grau	unver- ändert
7.	Anauxit mit Cimolit	Bilin, Böhmen	grau	kristal- linisch und erdig	12,16 °/ <sub>0</sub> keine	etwa die Hälfte blaßblau
8.	Cimolit	Bilin, Böhmen	grau	erdig	10,63 % schoko- laden- farbig	unver- ändert

			1
Zustand	Methylenblau 1:1000 H <sub>2</sub> ()	Rhodamin 1:1000 H <sub>2</sub> O	Methylorange 0,2:1000 H <sub>2</sub> O
miver- 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 auftal. Lichte	lilarosa	alles gelb
entw.	stark blau	unverändert	unverändert
unv.	alles blan	alles himbeerrot	alles gelb
entw.	tiefblau	dunkelhimbeerrot	nnverändert
unv.	alles blan	fast alles violettrot	gelborange
entw.	blau, weniger gleichmäßig	dunkelviolettrot	braungelb
unv.	alles blau	fast alles violettrot	unverändert
entw.	schwä <b>ch</b> er blau	schwächer violettrot	fleischfarbig und orange, wenig gleichmäßig
unv.	alles hellblan	himbeerrot, mit Ausnahme weniger Sphärolithe	orange
entw.	schwächer körnig- blau	schwächer himbeerrot	orangegelb
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 blan	tief rübenrot	tiefgelbbraun

Kein Wunder, wenn es so selten gelingt, die einzelnen chemischen Individuen aus den sogen. Tonen zu isolieren. Bekanntlich haben R. Schartzer und W. P. Smrkopp die Zusammensetzung des Cimolits übereinstimmend durch die Formel  $\mathrm{H_2Al_2Si_3O_{10}}$ .  $\mathrm{H_2O}$  ausgedrückt. Es ist wohl kein Zufall, daß ähnlich zusammengesetzte Tone von vax Bemmelen 1 in verschiedenen Bodeuarten öfters nachgewiesen wurden. Auch J. Lemberg ist es gelungen, dieselben unter den Zersetzungsprodukten des Phonoliths von Marienfels bei Aussig und im Liebeneritporphyr von Boscampo bei Predazzo aufzufinden. Ihre allgemeine Verbreitung habe ich übrigens auf Grund einer Reihe von Experimentaluntersuchnigen schon lange für wahrscheinlich gehalten 3. Hierher gehört vielleicht auch das künstliche Produkt von Kasal  $\mathrm{Al_2O_3}$ .  $\mathrm{3\,Si\,O_2}$ .  $\mathrm{_2\,H_2\,O}$ .

Trotz alledem bleibt die Frage: ist der Cimolit ein chemisches Individuum oder ein Gewenge? 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 Blanfärbung 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 au Tonerde gebunden anzusehen.

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

Der Montmorillonit, der Anauxit, 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 Cancrinit — zwei unstreitbar chemische Individuen.

Nicht weniger interessante Anfschlüsse 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 beigefügten Tabelle zu-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zeitschr, f. Anorg, Chem. (1904.) 42, p. 265; (1910.) 66, p. 322 u. a. a. O.

Zeitschr, deutsch, geol, Ges. (1883.) p. 559; (1877.) p. 492.
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 geglühten Halloysit und Indianait ausgenommen. Mit Methylenblau reagieren alle außer dem Hallovsit, der nur änßerst schwache Blänung zeigt. Gegen Rhodamin verhält sich allein der Allophan indifferent. Der Montmorillonit nimmt alle drei Farbstoffe auf, der kristallinische Anauxit dagegen keinen. Mit Ausnahme des Indianaits, Razumoffskins und z. T. Hallovsits färben sich obige Tone (sowohl als solche wie auch pseudochromatisch) mit Fuchsin S äußerst schwach, können somit freie, durch ausgesprochene Amphophilie ausgezeichnete Touerde nicht enthalten 1.

Obgleich scharf individualisiert, sind sie dennoch nicht homogen. Allerlei flockige, streifige, körnige, und sonst welche ungleichmäßige Färbungen bekunden die Gegenwart fremder Stoffe<sup>2</sup>. Daher auch die Inkonstanz ihrer chemischen Zusammensetzung.

## Zusammenfassnug.

An der Hand einiger Farbenreaktionen wurde das vollkommen individuelle Verhalten der zur Allophan-, Hallovsit- 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 augibt, in die Prozentgehalte der in dem Gestein wirklich vorhandenen Mineralien oder wenigstens in die Prozentgehalte der einfacheren Silikate und anderer Verbindungen, aus denen sich

<sup>2</sup> Andere verwandte Tonindividuen miteingeschlossen.

<sup>1</sup> Hundeshagen, N. Jahrb. f. Min. etc. (1909.) Beil.-Bd. XXVIII. p. 353.

<sup>3</sup> 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: <u>Centralblatt für Mineralogie, Geologie und</u> Paläontologie

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: 1911

Autor(en)/Author(s): Thugutt StanisÅ, aw Józef

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