

Ich stelle mithin als Ergebnis dieser Erörterungen fest:

Über die Beziehungen der Gneise zum „Granitit“ habe ich mich niemals, über die nach G. ROSE im Gneis auftretenden Granitzüge nur 1896 in einer vorläufigen Bemerkung geäußert, die ich später leider vergessen und daher nicht ausdrücklich zurückgenommen resp. eingeschränkt habe. Meine eigentlichen Arbeiten beziehen sich nur auf „Granitit“ und „südlichen Granit“; die hier gewonnenen Ergebnisse habe ich niemals auf das nördliche Gebiet übertragen, sondern im Gegenteil die Absicht ausgesprochen, die Gesteine des nördlichen Gebietes in einer besonderen Arbeit zu behandeln.

In der Frage nach der Entstehung des Kaliglimmers im „Granit“ stimmt Herr RIMANN mir zu und betrachtet mit mir den südlichen Granit primär als einen Biotitgranit, der seinen Kaliglimmer durch spätere Einwirkungen erhalten hat.

Vergleicht man den südlichen Granit (nach meiner Beschreibung) mit dem Granitit und dem nördlichen Granit auf Grund der von Herrn RIMANN für sie anerkannten resp. angegebenen Merkmale, so zeigt sich petrographische Übereinstimmung des südlichen Granits mit dem Granitit in allen wesentlichen primären Eigenschaften, die so lange für eine Zusammengehörigkeit des südlichen Granits und des Granitits spricht; bis neue geologische Aufschlüsse das Gegenteil beweisen.

**Allophan, Halloysit und Montmorillonit sind in der Tat nur
Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregel.**

Entgegnung an St. J. Thugutt¹.

Von H. Stremme.

Aus den Lösungen von Aluminium- und von Ferrisalzen lassen sich die bekannten kolloidalen Niederschläge von Tonerde und Eisenoxyd quantitativ ausfällen. Aus Gemischen der Lösungen fallen Gemenge der Niederschläge, die in jedem gewünschten Verhältnisse die beiden Hauptbestandteile enthalten. Zur quantitativen Fällung gehört bekanntlich nur die Neutralisierung der Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak. Diese Methode wird zur Analyse verwendet und hat sich meines Wissens überall und stets bewährt. Tonerde und Eisenoxyd sind nahe miteinander verwandt — darüber brauche ich kein Wort zu verlieren. Diese nahe Verwandtschaft ist sicherlich ein Grund dafür, daß meines Wissens noch niemand in dem Niederschlage aus Lösungsgemischen eine

¹ St. J. THUGUTT, Sind wirklich Allophan, Halloysit und Montmorillonit einfach nur Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregel? Dies. Centralbl. 1911. p. 97—103.

chemische Verbindung zwischen beiden Bestandteilen vermutet hat. Ein anderer Grund ist der, daß in den Niederschlägen jedes stöchiometrische Verhältnis zwischen Tonerde und Eisenoxyd fehlt.

Entsprechend dieser analytischen Methode hatte ich gefunden, daß aus den verschiedenen Lösungen von Tonerde und dem Kieselsäureanhydrid oder der Kieselerde sich die kolloidalen Niederschläge von Tonerde und Kieselerde quantitativ ausfällen lassen, wenn man die Lösungsgemische neutralisiert. Die Menge der in Lösung vorhandenen Tonerde und Kieselerde war gleichgültig. Mit diesem für den Chemiker eigentlich selbstverständlichen Ergebnisse war KASAI's Fund der quantitativen Ausfällung von kolloidaler Tonerde und Kieselerde nur im Verhältnisse 1 : 3 aus einer einzigen, nicht weiter modifizierten, bestimmten Lösungsform zu einem unwesentlichen, keiner allgemeinen Anwendung fähigen geworden. Auch Tonerde und Kieselerde sind einander ähnlich. Beide sind sehr schwach dissoziiert; beide sowohl in starker Säure wie in starker Base löslich. Aus der Lösung in Salzsäure läßt sich durch Eindampfen weder die reine Verbindung zwischen Tonerde und Salzsäure noch die zwischen Kieselerde und Salzsäure erhalten, die erst auf trockenem Wege entstehen. Eine salzartige Verbindung von Tonerde und Kieselerde vermutet auch THUGUT nicht in den Niederschlägen. Also könnte noch die Bildung einer komplexen Säure oder Base in Frage kommen. Die Fällungen an sich zeigen keinerlei stöchiometrische Verhältnisse zwischen Tonerde und Kieselerde. Es gelang mir auch nicht, mit Hilfe zahlreicher Löslichkeitsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln irgend einen bestimmten Körper entweder gelöst oder ungelöst zu isolieren. Eine komplexe Säure müßte mit starken Basen und eine komplexe Base mit starken Säuren Salze bilden. Aber aus den Niederschlägen wird sowohl vorhandene Säure wie vorhandene Base mit Wasser ausgewaschen, d. h. Säure und Base waren absorbiert, aber nicht in chemischer Bindung vorhanden. Es ist also keinerlei Anhalt gegeben, der zur Vermutung einer chemischen Verbindung zwischen Tonerde und Kieselerde in den gemeinsamen Fällungen führen könnte. Demnach bleibt nur die Annahme eines Gemenges zwischen beiden übrig.

Diese Fällungen verglich ich mit dem Allophan und seinen Verwandten, den Allophantonen, oder wenn man die Bezeichnung Ton für eine petrographische erklärt, den Allophanoiden, wie ich sie kurz nennen möchte. Den Gelcharakter dieser Mineralien zieht wohl auch THUGUT nicht in Zweifel. Ich konnte 78 Analysen von diesen zusammenstellen, in denen Tonerde und Kieselerde im Verhältnis von 1 : 0,3—1 : 5,3 schwankten. Das Vorwiegen irgend eines stöchiometrischen Verhältnisses war nicht zu beobachten. Viele von den 78 Mineralien waren als Niederschläge aus Wässern entstanden. Das Übereinstimmen aller bekannten chemischen und

physikalischen Eigenschaften hat auch THUGUTT nicht geleugnet. Die Menge der absorbierten Salzbestandteile variiert ganz außerordentlich, nicht zwei Körper von verschiedenen Fundorten gleichen einander hierin, ja Körper desselben Fundorts zeigen Unterschiede. R. VAN DER LEEDEN¹ hat zu einer umfassenden Arbeit im Laufe der letzten Jahre zahlreiche Löslichkeitsversuche angestellt, darunter auch solche mit Wasser. Ein Allophan von Visé enthielt: SiO_2 21,37 %, Al_2O_3 32,89, Fe_2O_3 0,81, CaO 1,91, MgO 0,91, Alkali 1,77, Glühverlust 39,67, CuO 0,69; Summe 100,02. Beim Schütteln mit destilliertem Wasser gingen in Lösung (nach Abzug der aus dem Glase gelösten Mengen) im ganzen 10,9 mg, davon SiO_2 2,4, Al_2O_3 2,8, Fe_2O_3 0,8, CaO 1,5, MgO 2,8, Alkali 0,6 mg, also $\frac{1}{6}$ mehr Mg als SiO_2 , während das Verhältnis im Minerale etwa wie 1 : 23 ist. Aus einem kalkarmen Halloysit wurde durch Wasser mehr Kalk als Kieselerde gelöst. Die Salzbestandteile wurden also ausgewaschen. THUGUTT erklärt den von VAN BEMMELEN aus vielen Böden und Tonen herausgelösten Verwitterungskomplex A für dem Cimolit ähnlich zusammengesetzt. Das Verhältnis Al_2O_3 : SiO_2 schwankt nach VAN BEMMELEN zwischen 1 : 2,1—1 : 5,8. Auch ich bin der Ansicht, daß in diesem Komplex der allophanoide Anteil der Böden steckt. Nach den Analysen ist dieser der Nährstoffträger. Die Nährstoffe werden bekanntlich durch Wasser aus dem Boden ausgewaschen. Weitere Versuche VAN DER LEEDEN's, mit Hilfe von Flußsäure, Salzsäure, Essigsäure, Kohlensäure, Natronlauge, Sodalösung irgendwelche konstant zusammengesetzten Tonkieselerden als Lösung oder Rückstand zu erhalten, verliefen in dieser Hinsicht ebenso resultatlos wie die von mir an den künstlichen Doppelgelen angestellten. Es fehlt also kein Glied in der Kette der Übereinstimmungen des chemischen und physikalischen Verhaltens zwischen den künstlichen Fällungen und den Allophanoiden. Ich halte mich also nach wie vor für berechtigt, die Allophanoide für die gemengten Gele von Tonerde und Kieselerde zu erklären. Daran vermögen auch THUGUTT's Färbeversuche nichts zu ändern, den aus ihnen gezogenen Folgerungen kann ich nicht zustimmen.

1. Die Prüfung mit Kobaltsolution.

THUGUTT vermutet, wenn freie Tonerde vorhanden sei, dann müsse sich diese durch die Kobaltreaktion, d. h. durch Blaufärbung nach dem Glühen mit Kobaltsolution vor dem Lötrohr erweisen. Acht Allophanoide hat THUGUTT untersucht, fünf zeigten die Blau-

¹ R. VAN DER LEEDEN gestattete mir freundlichst die Mitteilung der folgenden Zahlen an dieser Stelle.

färbung, von einem sechsten (Anauxit mit Cimolit) heißt es: „etwa die Hälfte blaßblau“, die beiden letzten, ein Cimolit von Bilin und ein Razumoffskin von Kosemütz blieben ungefärbt. Mit Recht schließt THUGURT aus der Blaufärbung der sechs Allophanoide nicht, daß diese auf die freie Tonerde zurückzuführen sei, da auch Kaolin und Cancrinit, „zwei unstreitbar chemische Individuen,“ die Kobaltfärbung zeigen. Ich habe nun ebenfalls den Razumoffskin von Kosemütz und Cimolite von Bilin, Kimolos und Milo¹ der Kobaltreaktion unterworfen und bei allen mit Ausnahme des Cimolits von Bilin wiederholt kräftige Blaufärbung erhalten. Besonders bemerkenswert ist, daß der typische Cimolit von Kimolos die blaue Farbe annahm. THUGURT folgert aus dem abweichenden Ergebnisse seiner Probe mit dem einzigen Cimolit von Bilin, daß in diesem Tonerde und Kieselerde in Bindung, und zwar als komplexe Tonkieselsäure vorhanden sei, und für den Razumoffskin das gleiche aus dem gleichen Verhalten. Ferner aus dem entsprechenden Verhalten des Natroliths, daß dieser das Natriumsalz dieser Säure sei. Da bei mir der Razumoffskin ebenso wie zwei andere Cimolite die Kobaltfarbe erhielten, so ist diese Folgerung hinfällig. Die Abweichung des Biliner Cimolites von dem Verhalten der übrigen Allophanoiden ist nicht unerklärlich, wenn man die Literatur über die Anfärbung von Tonerde und Tonerdeverbindungen ansieht. FRESENIUS² schreibt darüber:

„Wird Tonerde oder eine Verbindung derselben auf Kohle vor dem Lötrohre geglüht, alsdann mit etwas Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und von neuem stark geglüht, so erhält man eine ungeschmolzene, tief himmelblaue Masse, eine Verbindung der beiden Oxyde. Die Farbe tritt erst beim Erkalten deutlich hervor. Bei Kerzenlicht erscheint sie violett. Die Reaktion ist nur dann entscheidend, wenn die Tonerdeverbindung ziemlich frei von anderen Oxyden und wenn sie unschmelzbar oder schwer schmelzbar ist; vollständig entscheidend ist sie nie, weil es nicht nur leicht schmelzbare, sondern auch einige schwer oder nicht schmelzbare tonerdefreie Verbindungen (z. B. die neutralen Phosphate der alkalischen Erden) gibt, welche mit Kobaltlösung geglüht blau werden können.“ Ferner lese ich bei PLATTNER³: „K. S. erteilt den unschmelzbaren Tonerdesilikaten, wenn sie keine oder nur wenig färbende Metalloxyde und auch nicht viel Magnesia enthalten, oft eine schöne blaue Farbe, wenn man sie im feingepulverten Zustande damit prüft.“

¹ Alle vier verdanke ich der Güte von Prof. Dr. LIEBISCH.

² FRESENIUS, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, XVI. Aufl. Branschweig 1895. p. 142.

³ PLATTNER'S Probierkunst mit dem Lötrohre. VI. Aufl. von KOLBECK. 1897. p. 140.

sind in der Tat nur Gemenge von Tonerde- u. Kieselsäuregel. 209

Der Biliner Cimolite ist von RAMELSBERG (A) und von v. HAUER¹ (B) analysiert worden und enthält:

	A	B
SiO ₂	54,24	60,626
Al ₂ O ₃	25,02	23,085
Fe ₂ O ₃	5,22	4,207
CaO	0,87	1,275
MgO	0,56	0,910
H ₂ O (Glühverlust) .	14,37	9,124
	<hr/>	<hr/>
	100,28	99,227

Darin sind also 6,65 bzw. 6,392 % an Oxyden vorhanden, die nach FRESENIUS und PLATTNER bei der Kobaltprobe störend wirken. Der Anauxit wird nach PLATTNER und v. HAUER durch Kobaltsolution blaufärbt und enthält nach zwei Analysen v. HAUER's neben SiO₂, Al₂O₃ und H₂O nur 1 bzw. 0,65 % CaO; FeO und MgO nur in Spuren. Der Cimolite von Kimolos (Agentiera) enthält nach KLAPROTH¹:

SiO ₂	63,00
Al ₂ O ₃	23,00
Fe ₂ O ₃	1,25
H ₂ O	12,00
	<hr/>
	99,25

also jedenfalls kaum mehr als 2 % ev. störend wirkender Oxyde.

Der Razumoffskin von Kosemütz enthält nach ZELLNER²

SiO ₂	54,50
Al ₂ O ₃	27,25
CaO	2,00
MgO	0,37
FeO	0,25
H ₂ O	14,25
	<hr/>
	98,62

also nach dieser Analyse kaum mehr als 3,5 % an Oxyden. Da aber die Allophanoide von einem Fundorte oft stark die Zusammensetzung wechseln, so ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß ev. auch beim Razumoffskin von Kosemütz einmal die Kobaltprobe infolge größeren Oxydgehaltes versagen muß.

Die bisher untersuchten Allophanoide zeigen also wie die freie Tonerde Blaufärbung mit Kobaltsolution. Wie bei dieser wird die Blaufärbung durch eine

¹ K. VON HAUER, Über die Zusammensetzung einiger Mineralien mit besonderer Rücksicht auf ihren Wassergehalt. Nach dem ausführlichen Auszuge im N. Jahrb. f. Min. etc. 1854. p. 699.

² (Cit. n. RAMELSBERG, Handwörterbuch.)

größere Menge von Oxyden verhindert. Dieser Befund spricht nicht gegen das Vorhandensein von freier Tonerde in den Allophanoiden. Die Versuche zeigen auch kein anderes „individuelles Verhalten“ wie die mit freier Tonerde.

2. Die Prüfung mit organischen Farbstoffen.

THUGUTT hat die erwähnten Allophanoide mit drei basischen Farbstoffen (Methylenblau, Rhodamin und Methylorange) und einem sauren (Säurefuchsin) angefärbt. Die Allophanoide ließen sich in ganz verschiedenem Grade färben, manchmal blieben sie auch farblos oder fast farblos. THUGUTT erscheint dieses Verhalten individuell. Solche Erfahrung pflegt man in der Tat stets zu machen, wenn man mit nicht ausgewaschenen und mit verschiedenen frischen Gelen arbeitet. Eine Reaktion auf Tonerde ist die Anfärbung mit Kongorot. H. BEHRENS¹ schreibt darüber:

„Aluminiumhydroxyd kann durch Färbung nachgewiesen werden. Ein geeigneter Farbstoff ist Kongorot, dessen wässrige Lösung Aluminiumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur blutrot färbt. Die Färbung widersteht stundenlangem Auswässern. Auf eingetrocknetes Hydroxyd wirkt die Farbstofflösung weniger gut als auf frisch gefälltes“.

Es ist die bekannte Erscheinung des Alterus der Gele, die hier Unterschiede in der Wirkung der Farbstofflösung hervorruft. (Ich habe zwei Allophane, einen Halloysit, einen Razumoffskin und zwei Cimolite durch Kongorot teils rot, teils blau färben können, was hier nur nebenbei erwähnt sein möge.) Wie große Bedeutung für die Anfärbung der mehr oder minder großen Frische bei den Allophanen zukommt, zeigten zwei Versuche² mit Methylenblau. Von zwei Allophanen tauchte ich je ein Korn von ca. 1 mm Größe in eine 0,1 prozentige Methylenblaulösung und zog es sofort heraus. Der eine von Unterdorf, durch Eisenoxyd gelb gefärbt, wurde tiefgrünblau und blieb es nach häufigem Abspritzen. Dieser Allophan war von R. CANAVAL im Herbste 1910 gesammelt und an R. VAN DER LEEDEN gesandt worden. Seitdem im verschlossenen Glase aufbewahrt, war das Mineral noch bergfeucht. Der andere, von Visé, altes, eingetrocknetes Sammlungsmaterial, wurde nur an einigen Stellen blaßblau.

Die Allophanoide bestehen nicht rein aus gewässerten Gemengen von Tonerde und Kieselerde, sondern enthalten verschiedene andere Stoffe absorbiert. Diese können die Farbreaktion recht erheblich stören. THUGUTT fand, daß Säurefuchsin fünf von seinen acht Allophanoiden nur äußerst schwach anfärbte und schloß daraus, daß sie freie Tonerde, die durch Säurefuchsin stark gefärbt

¹ BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 1899, p. 100—101.

² Bei den Versuchen mit den organischen Farbstoffen half mir freundlichst R. VAN DER LEEDEN.

wird, nicht enthalten können. Ich untersuchte zwei Allophane, einen Halloysit und zwei Cimolite auf ihr Verhalten gegen Säurefuchsin und fand, daß der trockene Allophan von Visé und die beiden Cimolite fast gar nicht, der Halloysit schwach und der noch bergfeuchte Allophan von Untersdorf stark angefärbt wurden. Aber die Anfärbung des letzteren nahm ziemlich schnell ab, bis er nach wenigen Minuten schon seine ursprüngliche Farbe wieder erhalten hatte. Auch der eingetrocknete Halloysit entfärbte sich, wenn auch bedeutend langsamer als der noch bergfeuchte Allophan. Die Farbe erschien sofort wieder, als ich die vielfach ausgewaschenen Proben mit verdünnter Essigsäure benetzte. Als ich die fast farblos gebliebenen Cimolite und den ebenfalls nicht angefärbten Allophan von Visé mit Essigsäure übergieß, da wurden auch diese tiefrot — ein Zeichen, daß sie zwar den Farbstoff aufgenommen hatten, daß dieser aber mit den absorbierten Basen farblose Salze gebildet hatte.

Geglühte Kieselsäure wird übrigens durch Säurefuchsin ebenfalls gefärbt, wenn auch schwächer als trockene Tonerde. Stark angefärbte Tonerde wird durch eine Spur Natronlauge entfärbt.

Mit solchen Farbreaktionen sind eben spezifische Unterschiede nicht festzustellen. Gele absorbieren die gelösten Farbstoffe wie andere gelöste Stoffe. Manche Umwandlung des Farbstoffes im Gele ist erst auf chemische Einflüsse oft mehr der absorbierten Basen als der Eigenart des Geles zurückzuführen.

THUGUT glaubt weiterhin, mich durch ein P. P. von WEIMARN'sches Zitat widerlegen zu können: „Unbestimmte chemische Verbindungen existieren in Wirklichkeit nicht. Diejenigen Systeme, die als unbestimmte Verbindungen bezeichnet werden, sind feine Gemische mehrerer den stöchiometrischen Gesetzen gehorchenden Verbindungen.“ Daß die Allophanoide unbestimmte Verbindungen seien, glaube ich nicht behauptet zu haben, sondern ich habe versucht, sie als Gemenge der den stöchiometrischen Gesetzen gehorchenden Verbindungen Al_2O_3 und SiO_2 in der Gelform zu erweisen. Gegen diesen Versuch hat THUGUT nichts Stichhaltiges geltend machen können.

THUGUT's eigene Annahme des Vorhandenseins einer komplexen Tonkieselsäure in den Allophanoiden und den ihnen entsprechenden Laboratoriumserzeugnissen wird dagegen durch das P. P. von WEIMARN'sche Zitat widerlegt. Denn in diesen Körpern können die Basen nicht chemisch gebunden sein. Sie lassen sich auswaschen, würden also mit THUGUT's angenommener Säure unbestimmte Verbindungen bilden müssen. Diese aber gibt es nach P. P. von WEIMARN nicht.

Berlin, 16. Februar 1911.

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): Stremme H.

Artikel/Article: [Allophan, Halloysit und Montmorillonit sind in der Tat nur Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregel. 205-211](#)