

Ueber Allophanoide.

Von St. J. Thugutt¹.

Die zur Allophan-, Halloysit- und Montmorillonitgruppe gehörenden Tone, oder kurz Allophanoide, sind nach H. STREMME² als Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregeland aufzufassen, und zwar analog denjenigen künstlichen Gelgemengen, die bei der Neutralisation verschiedener Kieselsäure und Tonerdelösungen zur Ausbildung gelangen. Die Entstehungsbedingungen der Allophanoide sind jedoch wenig bekannt. Ein Teil derselben mag wohl wässrigen Lösungen entstammen, sonst sind es unlösliche Endprodukte der Zersetzung gewisser Silikate. Der Cimolit, der Anauxit, der Montmorillonit z. B. sind Umwandlungsprodukte des Augits, welchem sie auch oft ihre äußere Form zu verdanken haben. Organischen Farbstoffen gegenüber verhalten sich die Allophanoide sehr verschieden. Mit Kobaltoxydulnitrat liefern nicht alle Thénardsblau, was bei angeblicher Gegenwart freier hydratischer Tonerde doch wohl geschehen müßte.

Obigen Gedanken habe ich in diesem Centralblatte (1911), S. 97 Ausdruck gegeben und bald darauf erschien die Entgegnung des Herrn STREMME³, in welcher die frappante Ähnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften bei künstlichen Gelgemengen und bei den Allophanoiden von neuem hervorgehoben wurde. Nach Herrn STREMME ist das verschiedene Verhalten der Allophanoide zu organischen Farbstoffen nur eine Folge ungleichen Alters, resp. ungleichen Frische derselben, oder aber eine durch die Gegenwart fremder Einschlüsse bedingte Erscheinung. Das Ausbleiben der Kobaltreaktion beim Biliner Cimolit wird der Anwesenheit störender Oxyde zugeschrieben, und, anlässlich des Razoumofskins von Kosemütz, meine Beobachtung überhaupt nicht bestätigt gefunden.

Was nun die Ähnlichkeit der Allophanoide mit den künstlichen Produkten betrifft, so wäre folgendes zu bemerken:

1. Das Verhältnis von Kieselsäure zur Tonerde schwankt bei den Allophanoiden allerdings in weiten Grenzen. Man bedenke aber, daß der Analyse nicht homogene Stoffe, sondern meist Gemenge unterliegen. Die Inhomogenität bekunden zahlreiche doppelbrechende Einschlüsse, fleckige Färbungen nach dem Glühen, oder bei der Behandlung mit organischen Farbstoffen usw. Die Natur der Beimengungen ist nicht bekannt. Es mag wohl dabei hydatische Tonerde, oder freie Kieselsäure (Beauxit, Opal etc.) eine

¹ Der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften am 1. Juni 1911 vorgelegt.

² Dies. Centralbl. (1908). p. 622—632 und 661—669; Monatsber. d. deutsch. geol. Gesellsch. (1910). 62. 122.

³ Daselbst (1911). 205.

Rolle spielen, was übrigens wiederholt vermutet wurde¹; anderseits ist das simultane Auftreten von zwei oder gar mehr Tonkieselsäuren durchaus nicht ausgeschlossen. Solches sehen wir z. B. in der Biliner Pseudomorphose, wo der Cimolit von Anauxit und von einer noch dritten, hornartigen Tonkieselsäure begleitet wird. Herr STREMME verneint die Möglichkeit der Existenz freier Tonkieselsäuren. Er meint, da die künstlichen Produkte und die Allophanoide Kieselsäure und Tonerde an Wasser abgeben, so kann Säure und Base wohl absorbiert, nicht aber chemisch gebunden sein. Wie wenig entscheidend dieses Kriterium ist, folgt schon aus der früher angeführten Tatsache, daß z. B. der Nephelin, Sodalith u. a. — Tonerde und Alkali, der Orthoklas — Kieselsäure und Alkali an Wasser abgeben, ohne dabei Absorptionsverbindungen zu sein. Die bei obiger Zersetzung hervorgehenden Spaltungsprodukte repräsentieren wohldefinierte chemische Verbindungen. Ganz anders bei amorphen gelartigen Stoffen. Hier versagen die üblichen Trennungsmethoden, man analysiert Gemenge und erkennt den wirklich stattfindenden Vorgang nicht. Dadurch wird auch klar, warum es so selten gelingt, die einzelnen chemischen Individuen aus den sogen. Tonen zu isolieren. Hierzu wurde auch der Satz von WEIMARN zitiert² von der Nichtexistenz unbestimmter chemischer Verbindungen, was Herr STREMME, wie dies aus seiner gesperrt gedruckten Schlußbetrachtung hervorgeht, mißverstanden hat.

2. Den Säuren gegenüber verhalten sich die Allophanoide verschieden: ein Teil derselben ist in Salzsäure leicht löslich, andere werden erst von heißer konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, noch andere wiederum, wie der Steargilit, werden von Säuren überhaupt nicht angegriffen³. Die künstlichen Produkte lösen sich dagegen ohne Ausnahme in Säuren (Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure) auf, und zwar die frisch gefällten — bei gewöhnlicher Temperatur, die getrockneten — erst in der Wärme.

3. Die Härte schwankt bei künstlichen Produkten zwischen 2,5 und 3; bei den Allophanoiden — zwischen 1 und 4,5 (Kollyrit — Samoit), also zwischen viel weiteren Grenzen.

4. Das spez. Gew. der ersten beträgt annähernd 1,9, bei den letzteren schwankt es zwischen 1,21 (Termierit⁴) und 2,525 (Anauxit).

5. Die künstlichen Produkte sind ausnahmslos amorph, unter den Allophanoiden werden auch kristallisierte (Anauxit), oder

¹ Nach J. ROTH, Allg. und Chem. Geol. (1879). 1. p. 158, ist der Schrötterit ein Gemenge mit vorwaltendem Hydrargillit, der Dillnit — ein Gemenge von Diaspor mit Kaolin; der Alophan wird von Gibbsit, der Samoit von löslicher Kieselsäure begleitet usw.

² ST. J. THUGUTT, I. c. p. 99 und 102.

³ DANA, Syst. of Min. (1909). 690.

⁴ DANA, Syst. of Min. Append. 2. p. 105.

Aggregatpolarisation aufweisende (Saponit von Sötern am Rhein, Razoumoffskin von Lading in Kärnthen, Indianait von Lawrence Co., Montmorillonit aus Pala in Kalifornien usw.) angetroffen.

6. Die getrockneten und nachher pulverisierten künstlichen Produkte können mit Wasser zu einer plastischen Masse angerieben werden; die Allophanoide verhalten sich verschieden: es gibt solche, die mit Wasser plastisch werden, andere wiederum, die dieses nicht tun, wie z. B. der Samoit.

Mit einem Worte, ist die bei den Allophanoiden so stark ausgesprochene Mannigfaltigkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften bei den künstlichen Produkten nicht zu konstatieren.

Sind die künstlichen Stoffe und zum Teil die Allophanoide Ausscheidungsprodukte wässriger Lösungen, so entsteht die Frage, in welchem Zustande befanden sich dieselben in der Lösung? Schon 1847 lesen wir bei BISCHOF¹: „es ist mit Wahrscheinlichkeit zu vermuten, daß die Tonerde, welche viele Analysen in Quellen nachweisen, niemals als solche, sondern stets als Silikat darin vorhanden ist“; heute würde man eher sagen: als Sol einer komplexen Tonkieselsäure, welche bei günstigen Bedingungen in den Gelzustand übergehen kann. Es ist beispielsweise sehr wahrscheinlich, daß der aus der Zersetzung von Feldspäten und anderen Alumosilikaten hervorgehende Allophan, Halloysit etc. nicht erst im Moment der Abscheidung gebildet wird, sondern schon in der Lösung präformiert gewesen ist. Bei dem Übergang in den Gelzustand werden verschiedene fremde Stoffe mitabsorbiert, daher der Wechsel in der Zusammensetzung der einzelnen Allophanoide. Die Divergenzen innerhalb einer gegebenen Gruppe sind übrigens nicht so häufig. Unter den 27 von Herrn STREMME² angeführten Halloysitanalysen finden wir ein Drittel, die ziemlich genau das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$ aufweisen. LE CHATELIER teilt die Allophanoide in drei Hauptgruppen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Zahl, im Maße als unsere Kenntnisse über die Natur dieser Stoffe sich vertiefen, wird vergrößert werden müssen. Es wird vieles in einer Gruppe zusammengefaßt, was nicht zusammengehört.

Die überwiegende Mehrzahl der entwässerten Allophanoide färbt sich beim Glühen mit Kobaltoxydulnitrat blau. Mit Kobalt reagiert sowohl freie (Hydrargillit, Diaspor), wie an Kieselsäure chemisch gebundene Tonerde. Die Erkennung der ersteren neben der letzteren wird dadurch ermöglicht, daß die freie Tonerde bei weit niederer Temperatur mit Kobalt reagiert³, als die an Kiesel säure gebundene. Der Hydrargillit von Ouro Preto in Brasilien

¹ Lehrb. d. phys. u. chem. Geol. 1. p. 802.

² Dies. Centralbl. (1908). p. 665.

³ St. J. THUGUTT, N. Jahrb. f. Min. (1911). 1. p. 39.

wird schon in dunkler Rotglühhitze blau, der Diaspor von Ural bei etwas höherer Temperatur, dagegen der Razoumoffskin von Lading in Kärnthen bedarf schon einer starken Weißglühhitze dazu. Beim Biliner Cimolit wurde mit Kobalt keine Blaufärbung erzielt, welche Beobachtung auch von Herrn STREMME gemacht wurde. Der Schluß, im Cimolit sei freie Tonerde nicht vorhanden, erscheint somit berechtigt.

Was den Razoumoffskin von Kosemütz betrifft, so widersprechen sich die Ergebnisse: der dem mineralogischen Institut der Berliner Universität entnommene Razoumoffskin färbte sich mit Kobalt intensiv blau, während mein im Mineralhandel erworbene Handstück sich ganz indifferent verhielt. Um diesen Widerspruch zu klären, unterwarf ich mein Exemplar der chemischen Analyse. Es stellte sich leider heraus, daß mir statt des Razoumoffskins ein grüner weißgefleckter tonerdefreier Garnierit zugeschickt wurde. Ich lasse hier seine Zusammensetzung (No. 1) folgen:

	No. 1	No. 2
Si O ₂	48,25	48,25
Fe O	0,08	0,55 ¹
Mn O	0,17	—
Ni O	7,04	14,60
Mg O	24,86	16,40
H ₂ O	19,53	19,77
	99,93	99,57

Spez. Gew. 2,112. Kupfer, Kalk und Tonerde abwesend. Die Zusammensetzung nähert sich derjenigen des Numeits aus dem Serpentin von Numea in Neukaledonien No. 2². Es ist wohl möglich, daß der Razoumoffskin, welchen E. DITTLER³ der Tinktion mit organischen Farbstoffen unterworfen hat, ebenfalls ein Garnierit gewesen ist. Es sprechen dafür sowohl die von E. DITTLER beobachteten Reaktionen mit Methylenblau und Methylorange, wie auch die Farbenreaktionen des Numeits von Neukaledonien⁴. Die geringen Abweichungen in der Färbungsintensität sind auf Rechnung des sonst sehr wechselnden Magnesium und Nickelgehaltes zu setzen.

Um die Kobaltreaktion an möglichst reinem Cimolit zu studieren, unterwarf ich die bekannte Biliner Pseudomorphose von Cimolit und Anauxit nach Augit der mechanischen Analyse (in mit Benzol verdünntem Bromoform). Von den fünf im ganzen erhaltenen Fraktionen wies die allerleichteste, amorphe, erdige, schmutziggelb gefärbte Fraktion (Anal. No. 3) das spez. Gew. 2,3445 (22° C.) auf.

¹ Fe₂O₃ · Al₂O₃.

² HINTZE, Min. p. 804.

³ Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide (1909). 5. p. 96.

⁴ E. DITTLER Ibid.

Dieselbe bestand aus Cimolit, dem noch etwas Anauxit beigemengt war. Die allerschwerste weiße, aus doppelbrechenden, perlmuttglänzenden Körnchen und Blättchen bestehende Fraktion (Anal. No. 4) bestand aus mit Cimolit noch ziemlich stark verunreinigtem Anauxit. Ihr spez. Gew. 2,525 stimmt sehr gut mit demjenigen, welches W. P. SMIRNOFF¹ angegeben hat (2,524 bei 19° C) überein. Die mittleren Fraktionen stellten verschiedene Gemenge der beiden Endglieder dar. Der Cimolit und der Anauxit waren in dem pseudomorphen Kristall sehr ungleichmäßig verteilt. Stellenweise war der Anauxit zu einem größeren Klumpen zusammengehäuft und es bleibt ungewiß, ob derselbe dem Augit oder einem anderen in letzterem eingeschlossenen fremden Minerale seine Entstehung zu verdanken hat. Außer diesen beiden waren noch geringe Quantitäten einer dritten dunkelgrauen, hornartigen, rissigen, von Anauxit viel schwererer Substanz beigemengt, deren chemische Zusammensetzung wegen Mangel an Material nicht eruiert werden konnte.

	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
SiO ₂	65,63	56,12	65,93	62,20	56,75
Al ₂ O ₃	19,92	29,10	20,97	23,82	28,43
FeO	2,49	1,75	—	Spur	3,17 ²
CaO	Spur	—	0,30	1,00	0,54
MgO	Spur	—	0,45	Spur	0,34
H ₂ O	12,56	13,03	11,61	12,40	{ 10,67 2,72
	100,60	100,00	99,26	99,42	99,90

Das FeO tritt in No. 3 entweder als Fe CO₃ oder als Fe Si O₃³ auf. Der Cimolit No. 3 nähert sich sehr dem von HAUGHTON³ analysierten Hunterit No. 5, weniger dem von v. HAUER untersuchten Biliner Cimolit No. 6⁴, am wenigsten aber dem von SMIRNOFF isolierten Biliner Cimolit No. 7 an. Die von SMIRNOFF und von mir ausgeführten Anauxitanalysen weichen ebenfalls stark voneinander ab, was um so auffallender erscheint, als die spezifischen Gewichte gut übereinstimmen. Im Verhältnis zu No. 4 enthält der von SMIRNOFF analysierte Anauxit weniger Kieselsäure, dafür aber etwas Kalk und Magnesia.

Im Cimolit No. 3 nähert sich das Verhältnis Al₂O₃ : SiO₂ = 0,194 : 1,088 = 1 : 5,61 den Zahlen 1 : 6, welche z. B. im wasserreicherem Termierit von Massiac im Cantal Al₂O₃ · 6 SiO₂ · 18 H₂O beobachtet wurden⁵. Es ist sehr bezeichnend, daß der Termierit

¹ Zeitschr. f. Krist. (1907). **43**. p. 342.

² Fe₂O₃.

³ DANA, Syst. of. Min. (1909). 690. No. 4.

⁴ Vergl. die oben zitierte Abhandlung von SMIRNOFF.

⁵ DANA, Appendix II. 105.

mit Kobalt sich auch nur schwach-bläulichgrau färbt; mit Methylenblau, Rhodamin und Methylorange verhält er sich ähnlich dem Cimolit.

Die Zusammensetzung des Anauxits drückt SMIRNOFF durch die Formel $H_4 Al_4 Si_5 O_{18} \cdot 2 H_2 O$ aus. Nach der Behandlung mit wässriger $Mg Cl_2$ -Lösung im Digestor wurde das beigemengte Eisenoxydsilikat weggelöst und es blieb die Verbindung $H_4 Al_4 Si_4 O_{16} \cdot 1,5 H_2 O$ nach, welche, von zu niedrigen Wassergehalte abgeschen¹, genau der Zusammensetzung des Nakrits entspricht. Auch die von SMIRNOFF angeführten optischen Eigenschaften des Anauxits stimmen gut mit denjenigen des Nakrits überein: „bei gekreuzten Nikols erscheint der Anauxit deutlich doppelbrechend mit welliger Auslöschung und niedrigen (grauen) Interferenzfarben. Zweiachsig, der Winkel der optischen Achsen ist ziemlich groß, anscheinend optisch positiv,“ während der Nakrit optisch negativ ist. Da nun aber der Charakter der Doppelbrechung beim Anauxit nur mutmaßlich als positiv bestimmt ist, so fällt dieser Unterschied nicht sehr ins Gewicht. Sonst tritt der Nakrit ebenso wie der Anauxit in Form von perlmutterglänzenden, fächerförmig oder unregelmäßig aggregierten Täfelchen oder Schüppchen auf. Auch das spez. Gew. des Nakrits 2,627 ist nicht weit von demjenigen des Anauxits entfernt. Der niedrigere Wert beim letzteren ist der Beimengung von Cimolit zuzuschreiben.

Der Anauxit (Nakrit) färbt sich mit Kobaltsolution schön blau, der stark geglühte Cimolit bleibt dagegen unverändert; schwach erhitzt, mit Kobaltsolution benetzt und wiederum ge-glüht, färbt sich der Cimolit bläulichgrau, welche Färbung möglicherweise auf Rechnung des beigemengten Anauxits zu setzen ist. Das Ausbleiben der Kobaltreaktion beim Cimolit schreibt Herr STREMME der Gegenwart von Metalloxyden zu und beruft sich dabei auf die Autorität von PLATTNER und von FRESENIUS. Diese Forscher haben in der Tat die schädliche Wirkung von Metalloxyden auf das Auskommen der Kobaltreaktion statuiert; beide operierten aber mit metalloxydhaltigen Tonerdesilikaten, Tonerdeverbindungen, und nicht mit Gemengen. Nach Herrn STREMME ist der Cimolit ein Gemenge von Kieselsäure und von Tonerde, und für derartige Gemenge ist eine selbst bedeutende Beimengung von Metalloxyden ($Mg O$, $Fe O$, $Ca O$) für das Auskommen der Kobaltreaktion absolut irrelevant. Hierüber kann man sich leicht überzeugen, wenn man ein künstliches, feingepulvertes, gut durchgemischtes Gemenge von wasserfreien $Al_2 O_3$, $Si O_2$, $Ca O$, $Mg O$ und $Fe O$ mit Kobaltsolution benetzt und glüht, oder auch ein natürliches Gemenge von Tonerde und Eisenoxyd einer ebensolchen Behandlung unterwirft. In allen Fällen tritt Blaufärbung ein. Man muß die zerriebenen Stoffe im

¹ $Mg Cl_2$ wirkte hier wasserkontrollierend.

auffallenden Lichte betrachten, am besten im Greenoughschen Binokularmikroskope. Blaufärbung wurde nun statuiert: beim eisenoxydreichen Beauxit von Beaux Arles, vom Vogelsberg, von Wochein in Kraun, beim Laterit von St. Thomas, von Ceylon. Nicht zu erkennen war sie dagegen bei dem sehr feinkörnigen, tiefbrann-gefärbten Beauxit von Brignolles (Dept. Var), und bei einer, wie es scheint gibbsitfreien Probe des Laterits von Mungo in N. Kamerun. Kommt also die Kobaltreaktion beim Cimolit nicht aus, so sind daran nicht Metallocoxyde schuld, sondern die Tatsache, daß die Tonerde an Kieselsäure chemisch gebunden ist. Lockert man diese Bindung, indem man z. B. den Cimolit mit ein wenig Soda aufschließt, so kommt sofort die intensivste Blaufärbung zum Vorschein.

Beständen die Allophanoide einfach aus einem Gemenge von Tonerde und Kieselsäuregel, so müßten sie mit organischen Farbstoffen annähernd gleiche Färbung annehmen. Das findet aber nicht statt. Unter den von mir untersuchten und zu verschiedenen Gruppen gehörenden Allophanoiden gab es nicht zwei, die sich gleich verhielten. Herr STREMME meint, die Ursache dieser Verschiedenheit liege in verschiedenem Alter, in ungleicher Frische des untersuchten Materials. Auf eingetrocknete Gele wirken nach BEHRENS die Farbstofflösungen anders als auf frisch gefällte. Die von mir untersuchten Allophanoide waren längere Zeit unter gleichen Bedingungen aufbewahrt und alle gleich trocken. Ihr Alter allerdings läßt sich nicht bestimmen. Beim Herrn STREMME lesen wir aber hierüber¹: „man wird wohl annehmen dürfen, daß manche der gefundenen Allophane usw. nicht unmittelbar vor ihrer Entdeckung, sondern eventuell unendlich lange vorher entstanden sind.“ So große Altersunterschiede hat nun BEHRENS im Auge nicht gehabt.

Ganz anders verhält es sich aber mit den fremden Einschlüssen. Diese könnten schon eher den Verlauf der Farbenreaktionen modifizieren und so und anders gestalten. Dennoch stimmen die Ergebnisse über die Einwirkung von Fuchsin S z. B., mit alleiniger Ausnahme des bergfeuchten Allophans von Untersdorf, sowohl bei mir wie bei Herrn STREMME völlig überein.

Die Zeit zu Verallgemeinerungen ist bei den Allophanoiden noch lange nicht gekommen. Es müssen noch viele Detailuntersuchungen ausgeführt werden, bis es einmal gelingt, ein klares Bild über die Natur dieser Stoffe zu gewinnen. Sollten sich jedoch die von Herrn STREMME mit so großer Begeisterung verteidigten Ansichten über die Natur der Allophanoide in Zukunft bestätigen, so werden jedenfalls, wie oben gezeigt, der Cimolit, der Anauxit und wahrscheinlich auch der Termierit aus der Zahl der letzteren gestrichen werden müssen.

¹ Dies. Centralbl. (1908). p. 669.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

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

Artikel/Article: [Ueber Allophanoide. 35-41](#)