

## Über die physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate.

Entgegnung an R. GANS.

Von H. Stremme in Berlin.

Mit großem Interesse habe ich die Arbeit von R. GANS „Über die chemische und physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate“<sup>1</sup> gelesen, welche sich in so ausführlicher Weise hauptsächlich mit den von VAN BEMMELEN, WIEGNER, HISSINK (und zahlreichen ungenannten anderen Forschern) und auch von mir<sup>2</sup> vertretenen Ansichten beschäftigt.

R. GANS legt bei seinen Studien über die „Aluminatsilikate“ das Hauptgewicht auf die von ihm vermutete Bindung zwischen der Tonerde und der Base, während ich selbst mich in einer Arbeit über die gemengten Gele<sup>2</sup> mit dem Verhalten der Base kaum beschäftigte, sondern fast lediglich den möglichen Zusammenhang zwischen Tonerde und Kieselsäure im Auge hatte. GANS identifiziert z. T. seine Aluminatsilikate mit meinen gemengten Gelen. Die Aluminatsilikate wären „gemengte Gele“ mit bestimmten, konstanten Molekularverhältnissen der einzelnen Bestandteile und infolge dieser Konstanz keine Gemenge, sondern Verbindungen, aber dies nur in besonderen Fällen. Doch bezieht sich, was GANS in Sperrdruck über die konstanten Molekularverhältnisse bei seinen Aluminatsilikaten sagt, in erster Linie auf das unter gewissen Bedingungen anscheinend konstante Verhältnis zwischen Tonerde und Base und höchstens untergeordnet auf das Verhältnis zwischen Tonerde und Kieselsäure. GANS hält beides nicht streng auseinander.

Die vielen Tatsachen, welche GANS aus der Literatur und nach den eigenen Versuchen zusammenstellt, zeigen immer wieder, daß die Tonerde in den Tonerde-Kieselsäuregele stets in gleicher Weise reagiert, gleichgültig, wieviel Kieselsäure vorhanden ist. Alle möglichen Zahlen weist das Verhältnis von Tonerde zur Kieselsäure auf, während die Base anscheinend unabhängig von der Kieselsäuremenge der Tonerde folgt. Daher steht das Verhalten der Tonerde zur Base in keinem Zusammenhang mit der Frage der Bindung von Tonerde und Kieselsäure. Aus der nachstehenden Erörterung scheidet sich infolgedessen alles aus, was sich auf Tonerde-Base bezieht (ohne damit der GANS'schen Annahme einer Verbindung zwischen der Tonerde und der Base in den Gelen zustimmen zu wollen. Da hierin speziell die Versuche von HISSINK und WIEGNER kritisiert werden, so bleibt diesen Autoren die Beantwortung überlassen).

Während ich selbst bei meinen Versuchen über das Verhältnis

<sup>1</sup> Dies. Centralbl. 1913. No. 22 u. 23, besonders p. 700—712.

<sup>2</sup> Dies. Centralbl. 1908. p. 622.

von Tonerde und Kieselsäure mehrfach die Umstände änderte, untersucht GANS nur die Fällungen von Tonerde-Kieselsäuregele, wenn diese ursprünglich in alkalischen Lösungen waren. Doch hat GANS den vielleicht wichtigsten Versuch nicht angegeben: wenn die Einzellösungen von Tonerde und Kieselsäure gleiche Konzentration der Natronlauge haben, dann ergibt ihre Mischung keine Fällung. Wenn aber Konzentrationsunterschiede vorliegen oder die Lauge so weit abgeschwächt wird, daß auch jedes der Gele allein niederschlagen würde, so entstehen die gemeinsamen Fällungen. Hieraus folgt, daß an sich hierbei eine Reaktion zwischen der Tonerde und der Kieselsäure nicht eintritt, sondern die Fällungen sich lediglich den Änderungen des Gleichgewichts anpassen.

Den Kernpunkt der GANS'schen Ausführungen, soweit sie die Ansicht von der chemischen oder physikalischen Natur nicht von Tonerde und Base, sondern der Tonerde-Kieselsäure betreffen, sehe ich in den folgenden Sätzen: „Arbeitet man jedoch mit größeren Überschüssen freier fixer Alkalien, so erhält man auch eine Konstanz des Verhältnisses  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ . So resultiert bei Anwendung gewisser Mengen Natriumsilikat und Natriumaluminat immer auf 3 Mol.  $\text{SiO}_2$  je 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 1 Mol. Base; erhöht man aber den Gehalt an Natriumsilikat, so ergab sich die Zusammensetzung 4 Mol.  $\text{SiO}_2$ , 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 Mol. Base. Den Gehalt an Mol.  $\text{SiO}_2$  wird man vermutlich durch weiteren Zusatz von Natriumsilikat noch erhöhen können. Jedenfalls erhält man unter Innehaltung derselben Bedingungen immer die gleichen Molekularverhältnisse. Grundbedingung für das Zustandekommen dieser Konstanz der  $\text{SiO}_2$  ist, daß im Reaktionsgemisch eine genügende Menge freien Alkalihydrats verbleibt, welches die überschüssige Kieselsäure in kristalloider Lösung erhält, die sonst als Kolloid durch die kolloidale  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbindung mit zur Ausfällung gelangt und die letztere verunreinigt.“

Hier glaubt GANS eine Versuchsanordnung gefunden zu haben, bei welcher konstante Molekularverhältnisse auch zwischen Kieselsäure und Tonerde zur Abscheidung kamen. Aber wie sehen diese konstanten Molekularverhältnisse aus? Unter nicht angegebenen Bedingungen bei Anwendung „gewisser“ Mengen fallen 3 Mol.  $\text{SiO}_2$  auf 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; nimmt man aber mehr  $\text{SiO}_2$ -Lösung, so fallen 4 Mol.  $\text{SiO}_2$ : 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , „vermutlich“ bei noch größerem Zusatz noch mehr  $\text{SiO}_2$ . Man wird ohne weiteres folgern dürfen, bei Anwendung von weniger  $\text{SiO}_2$ -Lösung fallen auch geringere Mengen an  $\text{SiO}_2$ , z. B. 2  $\text{SiO}_2$ : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1  $\text{SiO}_2$ : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . D. h. GANS erhält konstante Verhältnisse, wenn er die zur Ausfällung bestimmter Zusammensetzungen notwendigen Mengen an Natriumsilikat und Natriumaluminat immer wieder unter den gleichen Bedingungen aufeinanderwirken läßt. In entsprechender Weise hatte ich, was GANS übersieht, konstante Molekularverhältnisse erhalten,

wenn ich Lösungen mit bestimmtem Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  unter Herstellung einer neutralen Endkonzentration aufeinander wirken ließ. Die hierbei entstehenden Fällungen enthielten die Gesamtmenge der Tonerde und der Kieselsäure.

Bei Anwesenheit von Elektrolyten beeinflussen diese die Ausfällung in erheblichem Maße. Wichtiger als das Arbeiten mit elektrolythaltigen Lösungen ist daher das mit reinen, elektrolytfreien. Im Verfolg seiner Studien über die Ausfällung des Eisens in Podsolböden hat B. AARNIO<sup>1</sup> nach einer freundlichen Mitteilung untersucht, in welchen Verhältnissen positives Tonerdehydrosol und negatives Kieselsäurehydrosol einander fällen. Beim Vermischen der elektrolytfreien Sole trat stets vollständige Fällung ein, wenn Tonerde und Kieselsäure sich verhielten wie  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,73 \text{ SiO}_2$  bis  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 14,63 \text{ SiO}_2$ . Bestimmte stöchiometrische Verhältnisse sind hier so wenig festzustellen, wie sie in Böden und Tongesteinen vorkommen, in welchen schon nach den Untersuchungen von AARNIO und mir<sup>2</sup> Tonerde und Kieselsäure schwanken zwischen  $1 : 1,19$  und  $1 : 14$  — eine auffallende Übereinstimmung mit den Ergebnissen von AARNIO's Fällungsversuchen. Doch lasse ich dahingestellt, ob diese Übereinstimmung mehr als zufällig ist.

Derart konstante Molekularverhältnisse, welche allein schon genügten, die Annahme einer Verbindung zwischen der Tonerde und der Kieselsäure zu rechtfertigen, sind also nicht zu erhalten. Einen Versuch, auf anderem Wege als dem der einfachen Ausfällung das Bestehen einer Verbindung zwischen Tonerde und Kieselsäure zu erweisen, hat GANS nicht unternommen. Was wäre aber bei einer solchen Grundlage nicht alles Verbindung!

Was nun noch die Bezeichnung „zeolithische“ oder „zeolithartige“ Silikate anlangt, welche GANS für die kolloidalen, wasserhaltigen Aluminatsilikate vorschlägt, so ist diese zu verwerfen. Die Gruppe der Zeolithe besteht keineswegs nur aus Mineralien, welche starken Basenaustausch besitzen, sondern GANS selbst hat festgestellt<sup>3</sup>, daß Apophyllit, welcher keine Tonerde enthält, auch keinen Austausch hat. Genauer wäre also die Bezeichnung „tonerdezeolithische“ Silikate.

Aber der von GANS untersuchte Analcim zeigte selbst bei erhöhter Temperatur einen so geringen Austausch, daß GANS ihn nicht als „Aluminatsilikat“ ansah, sondern darin anfangs ein „Ton-

<sup>1</sup> B. AARNIO, Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Ausfällung des Eisens in Podsolböden. Intern. Mitt. Bodenk. 1913.

<sup>2</sup> H. STREMMER und B. AARNIO, Die Bestimmung des Gehaltes anorg. Koll. etc. Zeitschr. f. prakt. Geol. 19. 1911. p. 337.

<sup>3</sup> R. GANS, Zeolithe und ähnliche Verbindungen etc. Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 1905. 26. p. 179; — Konstitution der Zeolithe etc. Ebenda, 1906. p. 63.

erdedoppelsilikat“ vermutete. Demgegenüber haben LEMBERG und THUGGTT vollständigen Basenaustausch des Analcim bei erhöhter Temperatur beobachtet. GANS benutzte einen Analcim von der Seißer Alpe, welcher 14,05 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8,98 %  $\text{CaO}$ , 0,18 %  $\text{H}_2\text{O}$  bei 105°, 10,72 % Glühverlust aufwies. Unter den 56 Analcimanalysen, welche HINTZE in seinem Handbuche zusammenstellt, haben nur 2 einen ähnlich hohen Wassergehalt, die übrigen durchschnittlich nur 8—9 %. Noch ungewöhnlicher ist der hohe Kalkgehalt von fast 9 %. Von HINTZE's Analcimen haben nur 2 mehr als 5 %, nämlich 5,63 und 5,83. Beide werden als rauhe Kristalle auf Prehnit bezeichnet, andere seien in Prehnit umgewandelt. Die meisten Analcime haben sogar weniger als 1 %  $\text{CaO}$ , mehr als 1 % von den 56 nur 7. Über den Analcim der Seißer Alpe zitiert HINTZE: „Auf der Seißer Alpe am Frombache in Hohlräumen des Melaphyrs mit blättrigem Apophyllit und Kalkspat bis über 10 cm große, rötlichweiße bis fleischrote Kristalle, durch Verwitterung schneeweiß. Zuweilen im Innern in porösen Kalkspat umgewandelt. . . . Am Cipit-Bache am Nordfuße des Schlerngebirges milchweiße bis fleischrote, kaum über 1 cm große Kristalle mit Apophyllit, seltener mit Kalkspat- und Natrolithnadeln bedeckt. . . . Früher kamen große, meist verwitterte Kristalle mit Comptonit und Apophyllit am nordwestlichen Ende der Seißer Alpe gegen Pufels zu vor.“ — Ungewöhnlich ist bei dem GANS'schen Analcim auch der außerordentlich niedrige Gehalt an Tonerde, während von HINTZE's Analcimen keiner weniger als 19,91 % enthält. Es kann also das  $\text{CaO}$  im GANS'schen Analcim nicht etwa das  $\text{Na}_2\text{O}$  ersetzt haben, sondern war in irgend einer Form beigemischt. Mit einem anscheinend so stark verunreinigten Analcim lassen sich aber naturgemäß keine für das Mineral Analcim gültigen Versuche anstellen. — Ferner ist auch der Kalkgehalt (6,12 %) des von GANS verwendeten Natroliths ungewöhnlich hoch.

Später hatte GANS dem Analcim und dem Natrolith bei ihrem vermeintlich geringen Austauschvermögen sogar eine dreifache Bindung zwischen Tonerde und Kieselsäure zugeschrieben.

Nach den GANS'schen Versuchen würden also die Aluminatsilikate höchstens als „austauschtonerdezeolithische“ Silikate zu bezeichnen sein. Mit anderen Worten: während die Aluminatsilikate nur hinsichtlich des Aluminatgehaltes übereinstimmen, sind die Zeolithe gerade hierin ungemein verschieden.

Die von mir angewandte Bezeichnung „Allophantone“ oder „Allophanoide“ ist lediglich eine Abkürzung der langatmigen Bezeichnung „Tone aus den Gruppen des Allophan, Halloysit und Montmorillonit“. Einen eigentlichen Namen habe ich nicht damit schaffen wollen. Doch ist es jetzt zeitgemäß, einen solchen anzuwenden. Während ich früher nicht sicher beweisen konnte, daß Allophantone im Boden wirklich vorkommen, ist die Kette der

Beweisstücke jetzt anscheinend durch B. AARNIO's Versuche<sup>1</sup> mit zwei Allophantonen geschlossen, welche von C. GÄBERT gesammelt waren. AARNIO zeigte, daß diese außer der Base auch unzersetztes Salz absorbieren. Gleiches hat VAN BEMMELLEN für den entsprechenden Teil der Ackererde nachgewiesen. Für diesen hat E. A. WÜLFING<sup>2</sup>, sofern man nicht von der Existenz von darin vorkommenden Verbindungen überzeugt sei, den Ausdruck „Geolyte“ vorgeschlagen. Dieser dürfte als Sammelbezeichnung für die Allophantone anzuwenden sein<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> B. AARNIO, Dies. Centralbl. 1914. p. 75.

<sup>2</sup> E. A. WÜLFING, Untersuchung des bunten Mergels der Keuperformation auf seine chemischen und mineralogischen Bestandteile. Jahresh. Ver. vaterl. Naturk. Württ. 1900. 58. p. 35.

<sup>3</sup> Mit wenigen Worten will ich hier auf einen Angriff ENDELL's eingehen, der in dies. Centralbl. 1913. p. 677, gegen mich gerichtet ist. Dort wird behauptet: schon seit mehr als 20 Jahren sei die Tonentstehung aus Silikatgesteinen, auch rein analytisch, ziemlich genau untersucht. Die zahlreichen älteren Arbeiten hätte ich in einer Arbeit über Kaolinbildung „(wohl aus Unkenntnis)“ nicht erwähnt. Auch auf den Zusammenhang von Kaolinen mit Mooren sei bereits von MITSCHERLICH, HOCHSTETTER, JULIEN und besonders von RAMANN hingewiesen worden. Infolgedessen sei mein Prioritätsanspruch abzulehnen. Hierzu ist zu bemerken: Schon seit langer Zeit war die Entstehung von Ton aus Silikaten auch analytisch untersucht (vergl. J. ROTH, Lehrbuch der allgem. u. chem. Geologie). Das Faktum selbst ist wohl so lange bekannt, wie die Geologie existiert. Ich behandelte nun aber in der betr. Arbeit (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908. p. 251—254) ein ganz spezielles Thema: einen Versuch, auf Grund rein chemischer Erwägungen aus dem analytisch festgelegten Vorgang der Entstehung von Rohkaolin aus Granit oder Porphyry auf die kaolinisierenden Agentien zu schließen. Dazu hatte ich keine Veranlassung, die Literaturverweise über jede beliebige Tonentstehung aus Silikaten etwa aus den Lehrbüchern abzuschreiben, um so weniger, als die Form der Abhandlung die denkbar knappste ist. Von den Analysen, die ich zitiere, stammt die Mehrzahl aus der Literatur, darüber lasse ich keinen Zweifel. Im einzelnen nenne ich im Sperrdruck als Autoren der Analysen: SAUER (p. 123), SEGER (p. 124), BOLTON (p. 124), SOMMARUGA (p. 124), EAKINS (p. 124), BUNSEN (p. 124), HAVER (p. 124), KAISER bezw. GRUPE (p. 125), TELLER (p. 125), KOLBECK (p. 126).

Bei der Frage der Kaolinisierung durch Moorwasser habe ich mich ausdrücklich auf SENFT (p. 126) bezogen, den Autor, der durch ausführliche Besprechung des Verhaltens der Mineralien unter dem Moor das Bestehen der Kaolinisierung glaubhaft macht. Die genannten Autoren MITSCHERLICH, HOCHSTETTER, JULIEN, RAMANN versuchen keinen Beweis. Übrigens nehme ich in meiner Betrachtung den Ausgang von RAMANN's Annahme, daß die Kaolinisierung durch Humussäure erfolge, und habe auch wieder da, wo ich die Frage in geologischer Hinsicht behandle (N. Jahrb. f. Min. etc. 1909. II. p. 93) die wörtlich zitierte Ansicht RAMANN's an den Anfang gesetzt und hinzugefügt, daß ich glaube, die Richtigkeit dieser Ansicht, welche sich mit der zahlreicher Geologen und Pedologen deckt, erweisen zu können. Die Weiß-

Ich glaube vorstehend in Kürze haben zeigen zu können, daß R. GANS keineswegs die Existenz einer Bindung zwischen Tonerde und Kieselsäure weder in den „Aluminatsilikaten“ noch in den von mir erhaltenen Fällungen der gemengten Gele erwiesen hat. Auch ist die von ihm gewählte Bezeichnung „zeolithische Silikate“ für die „Aluminatsilikate“ zu verwerfen.

Berlin, den 15. Dezember 1913.

### Das Übergreifen der pelagischen Trilobitengattungen *Tropidocoryphe* und *Thysanopeltis* in das normale Rheinische Mitteldevon der Eifel (und Belgiens).

Von **Rudolf Richter** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Textfiguren.

Im Jahre 1909<sup>1</sup> wurde das Schwanzschild eines Proetiden bekannt gemacht, das sich in mehreren Exemplaren im *Calceola*-Mergel der Gerolsteiner Mulde, und zwar auf den „Geeser Trilobitenfeldern“ südlich des Wegkreuzes Gerolstein—Gees, Pelm—Salm gefunden hatte. Kopf und Rumpf blieben unbekannt. Mit der Vorsicht, die die bekannte Vielgestaltigkeit der Proetidenschwänze so lange gebietet, als deren gesetzmäßige Beziehung zu den zugehörigen Köpfen noch nicht auf Grund einer durchgreifenden Unterteilung der Gattung *Proetus* i. w. S. klargelegt ist, wurden jene Reste damals als zu *Tropidocoryphe* gehörig angesprochen und die Auffindung eines dementsprechenden Kopfes vorausgesagt, so sehr auch das Auftauchen dieser pelagischen Charakterform in der Eifel überraschen mußte.

Inzwischen ist es nun uns selbst, namentlich aber den jahrelangen und überaus dankenswerten Bemühungen von Herrn P. DOMM in Gerolstein gelungen, zu den Schwänzen an demselben Fundpunkte zunächst den Kopf in einzelnen losen Stücken, schließlich aber auch das ganze Tier im Zusammenhang zu finden. Dadurch hat sich unsere Vermutung bestätigt, und es liegt nunmehr in der Tat eine regelrechte Art der Gattung *Tropidocoryphe* NOVÁK

bleichung und Zermürbung von Granitgeschieben in den norddeutschen Mooren (die mit Unrecht ohne weiteres als Kaolinisierung bezeichnet wird) ist eine seit langen Zeiten den meisten Moorkundigen bekannte Erscheinung.

Einen Prioritätsanspruch bezüglich der Entstehung von Ton aus Silikatgesteinen oder von Kaolin unter Mooren habe ich nirgendwo gestellt.

Dieser Angriff entbehrt also der sachlichen Grundlage.

<sup>1</sup> RUD. RICHTER, Beitr. z. Kenntn. dev. Trilob. Vorbericht. Diss. Marburg. p. 14.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [1914](#)

Autor(en)/Author(s): Stremme H.

Artikel/Article: [Über die physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate. 80-85](#)