Die Adsorptionsfähigkeit der Talke und Kaoline.

Von Paul Rohland (Stuttgart).

(Eingegangen am 1. Okt. 1914)

Die Magnesiumsilikate, zu denen die in der Natur vorkommenden Talke (Steatite, Specksteine), Serpentine und Sepiolithe (Meerscham) gehören, haben, wie ich früher schon gefunden habe¹⁾, eine große Adsorptionsfähigkeit gegenüber kompliziert zusammengesetzten Farbstoffen, wie z. B. den Anilinfarbstoffen.

Die Konstitution dieser Silikate ist jetzt aufgeklärt; früher wurden die Talke als wasserhaltige Magnesiumsilikate bezeichnet; Th. Scheerer²⁾ fand, daß ca. 5 Proz. Wasser erst bei Weißglut aus den Talken entwich.

Rammelsberg³⁾ schreibt dem Serpentin die Konstitution, wie sie der Formel $H_2Mg_3Si_2O_8 + H_2O$ entspricht, zu, da ein Teil des Wassers bei mäßigem Erhitzen entweicht, während der andere erst bei anhaltendem Glühen frei wird.

Doch wurde auch der Serpentin als ein basisches Orthosilikat, der Formel $Mg_2(MgOH)H_3(SiO_4)_2$ entsprechend, aufgefaßt; darnach ist sämtliches Wasser chemisch gebunden. Jetzt werden die Talke im Gegensatz zum Serpentin: $Mg_2(MgOH)HSi_2O_7$, $2H_2O$ und Sepiolith $Mg_3H_2(SiO_3)_4$ als saure Salze der Metakieselsäure, entsprechend der Formel $Mg_2H_2(SiO_3)_4$, aufgefaßt.

Die zu meinen Versuchen benutzten Talke⁴⁾ stammten aus Steiermark und hatten die Analyse nach folgender Zusammensetzung:

SiO_2	61,85	Proz.
MgO	34,52	"
Al_2O_3	2,61	"
Fe_2O_3	0,25	"
H_2O (chemisch gebunden)	0,60	"
$CaCO_3$	Spuren	
	99,83	Proz.

Zieht man in Betracht, daß die Zusammensetzung des chemisch reinen Talkes ist: SiO_2 63,5 Proz., MgO 31,7 Proz., H_2O (chemisch gebunden) 4,8 Proz., so erkennt man, daß in dem benutzten Talke der chemisch gebundene Wasserstoff durch Magnesium oder Aluminium ersetzt worden ist.

Da der Enstatit, der kein chemisch gebundenes Wasser enthält, sich öfters in Talk verwandelt zeigt, so könnte der benutzte Talk als ein in dieser Umwandlung begriffenes Mineral angesehen werden.

Die Talke werden schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolytisch gespalten; bei 50° zeigen sie eine stark alkalische Reaktion.

Sie bilden in Berührung mit Wasser Kolloide, die Hydroxyde des Siliziums und Magnesiums, worauf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber kompliziert zusammengesetzten Farbstoffen (künstlichen, wie den Anilinfarbstoffen, natürlichen, pflanzlichen und tierischen) beruht.

Wie bei den Kolloidtonen ist auch bei den Talken die Adsorption diesen Farbstoffen gegenüber verschieden; es schienen sich konstitutive Einflüsse im Sinne der organischen Strukturtheorie bei den einzelnen Farbstoffen geltend zu machen. Verschiedene Mengen eines bestimmten Talkes sind notwendig, um diese Farbstoffe zu entfärben.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen Adsorption und Konstitution der einzelnen Farbstoffe, den weitere Untersuchungen aufgeklärt haben.

Die bisher aufgestellten Theorien stimmen mit den Versuchsergebnissen nicht überein, auch die von W. Biltz⁵⁾ nicht.

W. Biltz hat den Grad der Dialysierbarkeit durch Kollodium herangezogen und gefunden, daß der Farbstoff dialysiert, wenn die Anzahl der Atome in einem Farbstoffmolekül bis zu ca. 45 beträgt, bei einem Gehalt über 45 Atome geringe Verlangsamung eintritt, die Farbstoffe zwischen den Atomzahlen von ca. 55—70 nur wenig oder garnicht dialysieren, und bei über 70 Atome die Dialysierbarkeit aufhört, daß also die Größe des Moleküls im chemischen Sinne die Dialysierbarkeit beeinflusst.

Aber z. B. Anilinrot, Malachitgrün, Fluoresceïn, Aurin haben eine geringere Atomzahl im Farbstoffmolekül als 55 und werden doch leicht adsorbiert.

Ferner ist nicht richtig, daß bei diesen Adsorptionen der saure, basische oder sub-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 325 (1904); **56**, 46 (1907); **60**, 366 (1908); **64**, 116 (1912); **80**, 174 (1913).

²⁾ Pogg. Annal. **84**, 321 (1851).

³⁾ Handb. d. Mineralchemie (Dresden 1912/15).

⁴⁾ Bezogen von der Firma Rosenberg & Bernfeld, Wien, Währingerstraße.

⁵⁾ Ueber die Dialysierbarkeit der Farbstoffe. Gedenkbuch für J. M. van Bemmelen (Dresden 1910).

stantive Charakter des Farbstoffes eine Rolle spielen soll.

Nun spielt der Talk in der Papierfabrikation als Füllstoff eine bedeutende Rolle; wie ich gezeigt habe⁶⁾, ist der Grad seiner Adsorptionsfähigkeit ein Maßstab für seine Verwendbarkeit als Füllstoff, da durch die Bestimmung seiner Adsorptionsfähigkeit auch die Menge der kolloiden Stoffe, die er in Berührung mit Wasser abspaltet, annähernd bestimmt wird.

Davon ist aber seine Adhäsion an der Pflanzenfaser abhängig.

Daraufhin hat von Possanner zahlreiche Versuche mit verschiedenen Sorten von Talken ausgeführt⁷⁾. Bei Anwendung von 2 g Talk und 100 ccm Farbstofflösung wurde gefunden, daß mit Ausnahme von Papierscharlach extra saure Farbstoffe sehr gut adsorbiert werden. Die betreffenden Zahlen sind:

Papierscharlach extra	34,58	Proz.
Naphtholgelb	83,29	"
Neptungrün	94,04	"
Echttrot - A. V.	79,44	"

ebensogut aber auch basische:

Malachitgrün Kr. extra	72,77	Proz.
Safranin konz.	82,32	"
Diamantgrün B	93,05	"
Chrysoidin	94,04	"
Viktoriereinblau B	99,50	"
Vesuvin extra	96,02	"
Kristallviolett	95,03	"

Von den substantiven Farbstoffen werden Dianilgelb R. pat. und Papiertiefschwarz konz., ferner Eosin extra 5 B schlecht adsorbiert. Die betreffenden Zahlen sind:

54,20	Proz.
54,20	"
34,58	"

Bei diesen Adsorptionen ist der springende Punkt der, ob der Farbstoff — vorausgesetzt, daß er eine komplizierte Konstitution hat, denn so einfach konstituierte Stoffe wie Cuprisulfat oder Kalidichromat usw. werden überhaupt nicht von Kolloidtalk adsorbiert — in Lösung kolloider oder kristalloider Natur ist.

Je kolloider ein Farbstoff konstituiert ist, um so leichter wird er von Kolloidtalk adsorbiert.

Umgekehrt kann diese Adsorptionsfähigkeit des Talkes benutzt werden, festzustellen, ob ein Farbstoff kristalloid oder kolloid ist.

Da manche Farbstoffe in sehr verdünnter Lösung kristalloid, in konzentrierter kolloid konstituiert sind, so kann auch mit Hilfe des Kolloidtalkes dieser Uebergangspunkt in den kolloiden Zustand ermittelt werden.

Ferner kann auf diese Weise erkannt werden, welche Farbstoffe sich am besten zum Färben, das ja als Adsorptionsvorgang erkannt worden ist, eignen.

Wenn ferner von Possanner gefunden hat, daß die Adsorptionsfähigkeit verschiedener Talkarten den einzelnen Farbstoffen gegenüber verschieden ist, daß z. B. Dianolrot am besten von der Marke „Ellbogen“, Malachitgrün am besten von der Marke „Mausgrau“ adsorbiert wird usw., so liegen hier graduelle Adsorptionsunterschiede vor, die in der Zusammensetzung und Struktur der einzelnen Talken begründet sind.

Bei diesen Adsorptionsversuchen mit Talken tritt noch folgendes Phänomen auf: Setzt man zu der Talksuspension einen Anilinfarbstoff und von Zeit zu Zeit einen Tropfen Salzsäure unter stetigem Umrühren, so findet eine Quellung und Volumenvergrößerung statt, so daß das Becherglas usw. überläuft; dieser Vorgang erinnert lebhaft an das Schaumschlagen von Eiweißemulsionen.

Von den Aluminiumsilikaten, die in der Natur vorkommen, sind die Kaoline die ausgeprägtesten.

Versuche, die mit dem Freiherrlich von Schönberg'schen Kaolin in Hohburg bei Wurzen, dessen Zusammensetzung nach der rationellen und chemischen Analyse ich in dieser Zeitschrift⁸⁾ schon angegeben habe, bezüglich ihrer Adsorptionsfähigkeit gegenüber Anilinfarbstoffen angestellt wurden, ergaben folgende Resultate.

Zum Vergleich wurde ein böhmischer Kaolin, Podersaner Kaolin und die von von Possanner ermittelten Zahlen für die Adsorptionsfähigkeit, der einen böhmischen Kaolin und China clay benutzt hat, herangezogen; verwendet wurden je 2 g Kaolin und 100 ccm Farbstofflösung, die gleichmäßig geschüttelt wurden; nach dem Abhitzen wurde auf kolorimetrischem Wege der Gehalt an Farbstoff ermittelt. Die Differenz des ursprünglichen Gehalts der Farbstofflösung und des Gehalts

⁶⁾ Vgl. P. Rohland, Die Kolloidnatur der Talken und die Papierfabrikation. Zentralblatt f. d. österr.-ung. Papierindustrie 1913, 777; ferner der Papierfabrikant 1914, 360.

⁷⁾ Wochenblatt für Papierfabrikation 1914, 3010.

⁸⁾ Die Adsorptionsfähigkeit des Kaolins. Koll.-Zeitschr. 14, 4 (1914).

des Filtrats gibt die von Kaolin adsorbierte Farbstoffmenge an.

I. Safranin, basisch:

Hohburger Kaolin . .	100,0 Proz.
Podersaner Kaolin . .	82,0 "
Kaolin von Possanner	99,8 "
China clay	99,8 "

II. Tiefschwarz, substantiv:

Hohburger Kaolin . . .	80,1 Proz.
Podersaner Kaolin . . .	48,0 "
Kaolin von Possanner .	39,8 "
China clay	76,5 "

Wie man sieht, ist die Adsorptionsfähigkeit verschiedener Kaoline gegenüber ein und demselben Farbstoff ebenfalls variabel; je größer die Menge von Kolloiden ist, die ein Kaolin in Berührung mit Wasser bildet, um so größer ist auch seine Adsorptionsfähigkeit. Umgekehrt ist diese Eigenschaft eines Kaolins ein Maßstab für seine technische Verwertung in der keramischen und Papierindustrie.

Denn die Kolloidstoffe bedingen einerseits den Plastizitätsgrad eines Kaolins⁹⁾, andererseits seine Adhäsion an der Faser.

Es bestätigt sich auch bei den Kaolinen nicht, daß sie wegen ihrer sauren Natur gegenüber allen basischen Farbstoffen eine sehr große Adsorptionsenergie besitzen, z. B. wird Vesuvium von Kaolin schlecht adsorbiert.

Auch die von von Possanner gefundenen Adsorptionszahlen zeigen sauren Farbstoffen gegenüber eine ebenso große Adsorptionsfähigkeit wie bei basischen und substantiven Farbstoffen, mit Ausnahme von Papierscharlach extra, bei Anwendung von 100 ccm Farbstofflösung und 1—10 g Kaolin.

I. Papierscharlach, extra:

1	2	3	4	5	10
19,14	42,84	50,67	56,86	57,86	63,40

II. Naphtholgelb:

1	2	3	4	5	10
84,25	85,23	86,20	87,17	88,15	90,10

III. Neptungrün:

1	2	3	4	5	10
91,09	92,07	93,05	94,04	95,03	96,02

⁹⁾ Vgl. P. Rohland, Die Tone. (Wien 1909).

IV. Echtrot A. V.:

1	2	3	4	5	10
77,92	78,48	79,44	81,36	84,25	93,05

Solche Beträge finden sich auch bei den basischen und substantiven Farbstoffen.

Bei allen diesen Adsorptionen ist die Anfangsgeschwindigkeit sehr groß, um nach kurzer Zeit auf den Nullpunkt zu gelangen; sobald die Haarröhrchen und Kanäle der Kaolinkolloide mit Farbstofflösung imbibiert sind, betätigt sich die Adhäsionsenergie zwischen Farbstoff und Kolloidstoffen, auf der in letzter Linie diese Adsorptionen beruhen. Ich bin nicht der Ansicht, daß sich eine Beziehung zwischen chemischer Affinität und adsorbierender Kraft, wie M. Le Blanc¹⁰⁾ vermutet, konstruieren läßt.

Die von Talken und Kaolinen adsorbierten Farbstoffe sind hierdurch vollkommen wasserunlöslich geworden.

R. Marc¹¹⁾ hat bei seinen Adsorptionsversuchen kristalloide Stoffe benutzt, als Adsorbens mit Strontiumkarbonat, Baryumkarbonat usw.

Es ist nicht unmöglich, daß bei dem Uebergang aus dem gelösten in den festen Zustand Kristalloide das kolloide Stadium durchmachen, wie das R. Cavazzi für den Gips behauptet hat¹²⁾.

Da der kolloide Zustand des Gipses nur kurze Zeit anhält, so läßt sich der experimentelle Nachweis schwer führen. Man kann auch an Lehmann's flüssige Kristalle denken, die Quellbarkeit und Saugkraft besitzen. In diesem kolloiden Stadium haben die Kristalloide die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Farbstoffen usw. erworben.

Aber in viel ausgeprägterem Maße treten die Adsorptionsphänomene bei den Kolloiden auf; und zu technischen Adsorptionen lassen sich Kristalloide, wie es R. Marc¹³⁾ bezüglich der häuslichen Abwässer behauptet hat, überhaupt nicht anwenden.

¹⁰⁾ l. c.

¹¹⁾ R. Marc, Zeitschr. f. Elektrochemie **16/17**, 1914.

¹²⁾ Vgl. P. Rohland, Die Erhärtung des Gipses. Koll.-Zeitschr. **13**, 1 (1913).

¹³⁾ R. Marc, Silikat-Zeitschr. 1913.