

Über die Konstitution der Thone.

Von

H. Le Chatelier.¹⁾

(Mit 1 Figur.)

Die Dissociationserscheinungen, d. h. die Erscheinungen der umkehrbaren Zersetzung können dazu dienen, bestimmte chemische Verbindungen zu kennzeichnen. Jede Verbindung besitzt bei gegebener Temperatur einen vollkommen bestimmten Dissociationsdruck. Das ist die Methode, welche von Debray auf das Studium der krystallwasserhaltigen Salze und von Isambert auf das der Ammoniakverbindungen der Metallchloride angewandt wurde. Dagegen versagt dieses Verfahren, wenn man es mit nicht umkehrbaren Zersetzungen zu thun hat. Ich habe mir gedacht, dass man in diesem Falle zum Zwecke, eine bestimmte Verbindung zu kennzeichnen, die Temperatur der Dissociation durch die der schnellen Zersetzung ersetzen könne. Die letztere ist im Gegensatz dazu, was man zunächst glauben könnte, einer recht scharfen Bestimmung fähig.

Der Versuch lehrt, dass die Geschwindigkeit eines nicht umkehrbaren Vorganges nach einer Exponentialfunktion der Temperatur anwächst, so dass für ein und dieselbe Änderung der Temperatur die Zunahme der Geschwindigkeit um so beträchtlicher ausfällt, je grösser die Geschwindigkeit selbst schon war. Wenn man die Schnelligkeit der Erhitzung des zu zersetzenden Stoffes ändert, wird man demnächst die Temperatur der Zersetzung nur sehr wenig steigern. Andererseits bringt die Notwendigkeit, durch Leitung einen äquivalenten Ersatz für die durch die Reaktion verbrauchte Wärme zu beschaffen, eine praktische obere Grenze der Zersetzungstemperatur mit sich, obwohl theoretisch genommen keine derartige obere Grenze zu bestehen scheint. — Daraus folgt, dass man bei schneller Zersetzung eines unter Wärmeentwicklung entstandenen Stoffes stets eine bestimmte stationäre Temperatur beobachten wird, welche so gut wie unabhängig von den Bedingungen des Versuches ist.

Ich habe diese Methode auf das Studium der natürlichen hydratischen Thonerdesilikate oder Thone angewandt, und habe so unter der

¹⁾ Nach dem Manuskript des Verfassers übersetzt vom Herausgeber W. O.

Unzahl derartiger Stoffe einige bestimmte Verbindungen zu charakterisieren gesucht.

Ich habe mich bei diesen Versuchen zur Temperaturmessung des thermoelektrischen Paares *Pt* (rein) $Pt + 10\%$ *Rh* bedient, welches ich schon bei früheren Arbeiten benutzt habe. Die Beobachtungen wurden auf photographischem Wege aufgezeichnet. Ein Induktionsfunke, welcher in regelmässigen Zwischenräumen von zwei Sekunden erzeugt wird, giebt nach seiner Reflexion durch den Galvanometerspiegel Bilder, deren Entfernung genau die Geschwindigkeit der Erwärmung misst. Die Berührungsstelle des Paares war inmitten einer kleinen, in einem Hohlkegel aus Platin von 5 mm Öffnung enthaltenen Masse Thon angebracht; dieser befand sich in einem grösseren, mit gebrannter Magnesia gefüllten und in einem Ofen nach Fourquignon erhitzten Tiegel. Unter den Bedingungen meiner Versuche dauerte es zehn Minuten, bis die Temperatur auf 1000° gestiegen war, was einer mittleren Erwärmungsgeschwindigkeit von 4° für zwei Sekunden entspricht. Die Graduierung des Paares war mittelst folgender Schmelz- und Siedepunkte ausgeführt worden:

<i>H²O</i>	<i>S</i>	<i>Se</i>	<i>Au</i>
100°	448°	665°	1045°

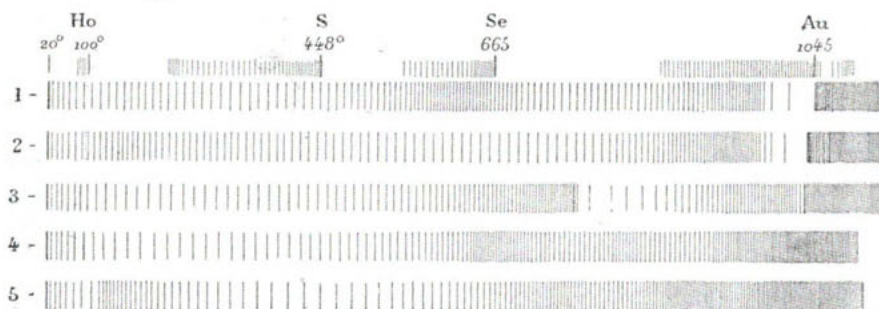
Ich begann mit der Untersuchung der Hydrate der Kieselsäure und der Thonerde. Unter dem Einflusse einer fortlaufenden Wärmezufuhr zeigt die Kieselsäure eine Verlangsamung der Erwärmung zwischen 100° und 200°. Thonerde zersetzt sich in sehr verschiedener Weise, je nach ihrer Abstammung. Aus Natriumaluminat gefällt zeigt sie ein erstes Anhalten vor 200° und dann ein zweites, welches bei 360° abschliesst. Aus Thonerdesalzen gefällt oder durch mässiges Erhitzen von Aluminiumnitrat gewonnen, giebt sie annähernd denselben ersten Aufenthalt und ausserdem eine plötzliche Beschleunigung bei 850°. Infolge dieser Wärmeentwicklung wird die Thonerde unlöslich in Säuren. Die hydratische Thonerde des roten (kieselsäurefreien) Bauxits endlich giebt eine Verlangsamung, welche bei 700° aufhört.

Das erste Ergebnis der mit Thon gemachten Versuche war, dass während des Erhitzens nicht nur Verzögerungen eintraten, welche dem Verlust des Hydratwassers entsprachen, sondern auch plötzliche Beschleunigungen, die das Stattfinden von wärmeentwickelnden Vorgängen anzeigten.

Ferner hat der Vergleich der über sehr zahlreiche Thone ausgedehnten Versuche ergeben, dass die Verschiedenheit dieser Stoffe viel geringfügiger ist, als man hätte befürchten können. Man kann sie auf

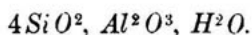
fünf wohl unterschiedene Typen beziehen, welche, wenigstens unter den Proben, die mir zur Hand waren, niemals stufenweise Übergänge von einem zum anderen zeigten.

Die beistehende, nach meinen photographischen Aufnahmen entworfene Abbildung giebt eine Anschauung des Erwärmungsgesetzes für jeden der fünf Typen.

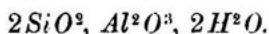


Die oberste Reihe ist die Wiedergabe der zur Graduierung des Paares ausgeführten Versuche. Im Augenblicke der Schmelzung oder Verdampfung bleibt die Temperatur stationär, wodurch mehrere aufeinanderfolgende Bilder des Funkens aufeinander fallen. Der auf diese Weise entstehende verstärkte Strich ist in der Zeichnung etwas verlängert worden, um ihn deutlicher zu machen. Die folgenden, mit den Nrn. 1 bis 5 bezeichneten Reihen beziehen sich auf verschiedene natürliche Silikate.

Nr. 4. Pyrophyllit von Beresow (Ural). Man bemerkt eine erst ziemlich deutliche Verlangsamung, welche bei 700° endet und eine zweite, zweifelhafte bei 850° . Ein Pagodit aus China verhielt sich ebenso. Die Konstitution dieser Stoffe ist längst bekannt; sie wird dargestellt durch die Formel

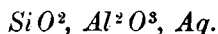


Nr. 3. Krystallisierter Kaolin von Red Mountains (Colorado). Man beobachtet eine einzige sehr ausgesprochene Verlangsamung, welche bei 770° aufhört, und eine leichte Beschleunigung gegen 1050° , deren Betrag von einer Probe zur anderen wechselt. Die letztere rührt von einem veränderlichen Anteil colloidalen Thons her, welcher stets im Kaolin enthalten ist. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Kaolinen aus Frankreich und China erhalten. Die wohlbekannte Formel der Kaoline ist



Nr. 2. Allophan von St. Antoine (Oise). Die einzige deutliche Verlangsamung liegt zwischen 150° und 220° ; bei 1000° erfolgt eine plötz-

liche Beschleunigung. Gleiches wurde an dem Allophan von Vizé, dem von Utah und dem Collyrit aus den Pyrenäen beobachtet. Die Zusammensetzung dieser vier Vorkommen wird sehr genau dargestellt durch die Formel



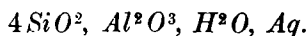
Das Wasser muss teilweise hygroskopisches, teilweise gebundenes sein, wenn überhaupt ein Unterschied zwischen diesen beiden Zuständen des Wassers besteht. Jedenfalls war es mir unmöglich, die beiden Zustände zu unterscheiden.

Nr. 5. Montmorillonit von St. Jean de Côle (Dordogne). Ein erster sehr bedeutender Anhalt erfolgt gegen 200°, ein zweiter, weniger scharfer bei 770° und ein dritter zweifelhafter bei 950°. Ebenso verhält sich der Montmorillonit und der Confolensit von Confolens (Charente), der Steargyllit von Poitiers (Vienne), der Cymolit von der Insel Cymolis (Griechenland), die Speckthone von Reigate (England) und von Illyrien. Bei den beiden letzten Thonen ist der Anhalt sozusagen unmerklich, so dass man aus ihnen möglicherweise eine besondere Klasse machen könnte.

Alle diese Stoffe sind im Allgemeinen sehr unrein und enthalten Alkalien, Kalk, Eisen, Mangan, von denen die ersten sich durch die Schmelzbarkeit der Substanz erkennen lassen. Unter ihnen schien mir der Steargyllit von Poitiers das reinste Produkt zu liefern. Mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen, giebt er ausser seinem Kalkgehalt einen äusserst feinen roten Thon ab, welcher suspendiert bleibt, und lässt als Rückstand einen weissen, sehr homogenen Thon, dessen Analyse mir gegeben hat:

SiO^2	49
Al^2O^3	23.1
Fe^2O^3	2.4
CaO	0.5
H^2O bei 250°	16.7
H^2O bei Rotglut	7
	98.7

Die älteren Analysen des Confolensites und des Montmorillonites nähern sich der obigen; die des Cimolites geben etwas mehr Kieselsäure. In allen diesen Stoffen ist das Wasser in zwei Anteilen enthalten, von denen der erste in 48 Stunden bei 150° entweicht, oder wenn man eine Viertelstunde auf 250° erhitzt. Der zweite Teil beginnt nicht unter 500° fortzugehen. — Die Zusammensetzung dieser Stoffe kann ziemlich genau dargestellt werden durch die Formel

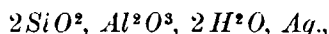


Indessen wage ich nicht zu behaupten, dass derart unreine Stoffe bestimmte Verbindungen sind; sie können auch Gemenge von hydratischer Kieselsäure, welche ihr Wasser unterhalb 300° verliert, und hydratischer Thonerde von derselben Beschaffenheit wie die des Bauxits sein; letztere giebt in kieselsäurefreiem Zustande eine Verlangsamung, welche bei 700° endet, ohne Beschleunigungen. Diese Annahme würde daher genügen, um die Aufenthalte beim Glühen dieser Thone erklären.

Nr. 1. Halloysit von Miglos (Ariège). Man bemerkt eine erste sehr bedeutende Verlangsamung, welche bei 700° endet und von 1000° ab eine plötzliche Beschleunigung.

Gleiche Bilder wurden mit sedimentären oder chemischen Thonen von folgender Herkunft erhalten: Feuerfester Thon von Forges (Seine inf.) und von Bolène (Vaucluse). Plastischer Thon von Gentilly (Seine). Halloysite von Angleur (Belgien), von Miglos (Ariège), von Laumède (Dordogne), von Huelgoat (Finistère), von Breteuil (Eure), von Russland; weisser Bauxit von Brignoles (Var); Lenzinit von la Vilate (Haute-Vienne), von der Eifel (Deutschland); weisser Seifenstein von Plombières (Vogesen) und Severit von St. Sever (Landes).

Diese Gruppe ist bei weitem die wichtigste, weil sie sämtliche sedimentären und den grössten Teil der chemischen Thone enthält. Die ersten sind nach den Arbeiten von Schlösing aus einem Gemenge von Quarz, krystallisiertem Aluminiumsilikat und colloidalem Thon gebildet. Sie sind zu sehr Gemenge, als dass man aus ihrer Bruttoanalyse irgend welche Schlüsse ziehen könnte. Die chemischen Thone kommen dagegen in einem Zustande grosser Reinheit vor; sie haben dann eine sehr regelmässige Zusammensetzung gemäss der Formel



wie es die folgenden Analysen sorgfältig ausgewählter Proben zeigen, welche mir zu meinen Kalcinationsversuchen gedient hatten. Die Zahlen beziehen sich auf 100 Teile bei 250° getrockneter Substanz; die Herkunft war die folgende: 1. Angleur, 2. Huelgoat, 3. Miglos, 4. Breteuil, 5. Laumède, 6. Eifel, 7. Russland.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Ber.
<i>SiO²</i>	46.3	47.9	46.3	48.3	48.7	46.6	47.4	46.4
<i>Al²O³</i>	39.5	38	38.7	39.6	36.9	39.3	38.8	39.7
<i>H²O</i>	14.3	14.3	14	14.3	13.6	13	14	13.9
	100.1	100.2	99	98.2	98.8	98.9	100.2	100.0
Wasser bei 250°	8.5	5.4	6.5	12.5	4	3.5	7	

Das Wasser trennt sich sehr deutlich in zwei Anteile: der eine entweicht bei 150° nach 24stündiger Erhitzung oder bei 250° nach einer Viertelstunde, der andere beginnt erst über 400° fortzugehen. Der Anteil desselben ist sehr genau zwei Äquivalente Wasser auf ein Äquivalent Thonerde.

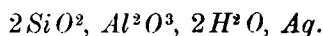
Das Verhältnis von Kieselsäure und Thonerde, welches in den meisten Fällen das durch die obigen Analysen gegebene ist, entfernt sich in gewissen Fällen von dem normalen Wert infolge einer Beimengung von freier Kieselsäure oder Thonerde. Ich erwähne zunächst die kieselhaltigen Bauxite. Der weisse Bauxit von Bignoles, auf den sich meine Versuche beziehen, enthält etwas weniger als ein Äquivalent SiO^2 auf ein Äquivalent Al^2O^3 , wie es die folgende Analyse zeigt:

SiO^2 und TiO^2	24.5
Al^2O^3	59.5
H^2O	15
CaO	0.3
	99.3

Über die Anwesenheit der Thonerde in diesem Produkt kann kein Zweifel sein, sie kann aber durch das Studium der Erwärmung nicht nachgewiesen werden, weil die Entwässerungstemperatur des Thonerdehydrats im Bauxit mit der des Halloysits zusammenfällt.

Dagegen geben die Analysen des Seifensteins von Plombières eine Kieselsäuremenge, welche von drei bis vier Äquivalent auf ein Äquivalent Thonerde variiert; ich habe aber auch in diesem Falle erkannt, dass die Wassermenge, welche bei Rotglut entweicht, zwei Äquivalent Wasser auf ein Äquivalent Thonerde beträgt. Dadurch wird die Anwesenheit von freier Kieselsäure sehr wahrscheinlich gemacht; übrigens ist der Stoff trotz seines Aussehens sehr unrein und sehr ungleichförmig, er enthält Calciumsulfat, Magnesia u. s. w.

Diese Abweichungen der Zusammensetzung sind indessen selten und man kann als Formel der Aluminiumsilikate dieser Gruppe annehmen



Dies ist, bis auf das hygroskopische Wasser, die Formel der Kaoline, doch kann man beide Verbindungen nicht in eine Gruppe vereinigen, weil sie sich durch die plötzliche Wärmeentwicklung der Halloysite bei 1000° unterscheiden.

Die Wärmeentwicklung entspricht der molekularen Umwandlung der Thonerde, durch welche sie in Säuren unlöslich wird. Diese Thonerde, welche im freien Zustande in den Halloysiten nicht vorgebildet ist, rührt

von einer Zersetzung des Thones in seine Bestandteile her, welche im Augenblicke der Entwässerung erfolgt. Diese Zersetzung lässt sich durch die leichtere Löslichkeit der Thonerde in Säuren, durch eine Zunahme der hydraulischen Eigenschaften in den Thonen erkennen. Im Gegensatz dazu zeigen die Kaoline keine dieser Eigenschaften. Es gäbe demnach fünf verschiedene hydratische Aluminiumsilikate, wobei die Existenz der fünften Gruppe zweifelhaft bleibt.

Kolloysit	$2SiO^2, Al^2O^3, 2H^2O, Aq.$
Kaolin	$2SiO^2, Al^2O^3, 2H^2O$
Allophan	$SiO^2, Al^2O^3, Aq.$
Pyrophyllit	$4SiO^2, Al^2O^3, H^2O$
Montmorillonit	$4SiO^2, Al^2O^3, H^2O, Aq.$

Paris, 4. Juni 1887.