

138. Heinrich Carlsohn und Gerhard Müller: Zur Chemie des Tones, I. Mitteil.: Über das Verhalten von Farbstoffen und von zur Farbsalzbildung befähigten organischen Verbindungen an Ton und verwandten Stoffen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. Febr. 1938; eingegangen am 24. Februar 1938.)

Unter dem Titel „Zur Chemie des Tones“ sollen eine Reihe von Arbeiten zusammengefaßt werden, welche sich mit dem chemischen Reaktionsvermögen der Tonsubstanzen befassen und in der Absicht ausgeführt worden sind, das chemische Verhalten dieser Stoffe mit deren Zusammensetzung und Konstitution in Zusammenhang zu bringen.

Mit Hilfe vorwiegend röntgenographischer Methoden ist bekanntlich die Existenz und Struktur der Hauptbestandteile des Tones, der sog. Tonmineralien, festgestellt worden. Bei der Vielseitigkeit der Tone im chemischen Verhalten erscheint es zunächst merkwürdig, daß die Zahl der exakt nachgewiesenen Tonmineralien verhältnismäßig nur sehr klein ist. Die drei wichtigsten Tonmineralien haben folgende empirische Zusammensetzung:

Halloysit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$,
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
Montmorillonit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$.

Kaolinit ist der Hauptbestandteil der keramischen Tone, Montmorillonit ist der Hauptbestandteil der Bodenkolloide sowie der Fuller- und Bleicherden¹⁾. Die Tonmineralien unterscheiden sich außer in der empirischen Zusammensetzung im wesentlichen bezüglich der Wasserabgabe in Abhängigkeit von der Temperatur und hinsichtlich ihrer Quellbarkeit.

Tone entstehen in der Natur durch topochemischen Abbau aus aluminium- und kieselsäurehaltigen Mineralien. Daneben ist auch eine Synthese aus Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure möglich. Das zeigen die in den letzten Jahren von R. Schwarz und anderen²⁾ ausgeführten Kaolinsynthesen. Auch die synthetische Darstellung von Tonsubstanzen vom Montmorillonit-Typ ist in allerletzter Zeit geglückt³⁾.

Der Verlauf des topochemischen Abbaues und die endgültige Zusammensetzung des Tones wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst. Unter der Voraussetzung, daß in den Mineralien, welche durch Abbau in Tonsubstanzen übergehen, Salze von Aluminokieselsäuren verschiedener Konstitution vorliegen, erscheint die Annahme verständlich, daß beim Abbau durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasser u. a., möglicherweise auch von Metallhydroxyden und Kieselsäure, infolge von chemischen Veränderungen wie Hydrolyse usw. die Stabilitätsbedingungen für bestimmte Aluminokieselsäuren wesentlich beeinflusst werden, und daß z. B. die Anwesenheit eines bestimmten Metalls ausschlaggebend für die Stabilisierung eines bestimmten

¹⁾ U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, *Angew. Chem.* **47**, 539 [1934].

²⁾ Robert Schwarz u. A. Brenner, *B.* **56**, 1433 [1923]; Robert Schwarz u. G. Trageser, *Chem. d. Erde* **7**, 566 [1932]; W. Noll, *Naturwiss.* **20**, 366 [1932]; E. Dittler, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **211**, 33 [1933].

³⁾ W. Noll, *Neues Jahrb. Mineral.* **70**, 65 [1935]; I. Sedleckij, *Compt. rend. (Doklady) Acad. Sciences URSS.* **17**, 375 [1937].

Aluminokieselsäurekomplexes sein kann. Dazu kommt noch die Abhängigkeit all dieser Vorgänge von Temperatur und Druck. In diesem Zusammenhange sei schon an dieser Stelle die Vermutung ausgesprochen, daß das Magnesium bei der Bildung von Tonsubstanzen vom Montmorillonit-Typ eine wichtige Rolle zu spielen scheint, und daß dieses Metall vielleicht überhaupt erst die Bildung von Montmorillonit-Tonen ermöglicht.

Bisher durchgeführte chemische Untersuchungen galten in erster Linie der genauen Ermittlung der Zusammensetzung sowohl der Tonsubstanz selbst als auch der in Tonsubstanzen stets mehr oder weniger vorhandenen Begleitstoffe. Ebenso ausführlich ist die Abhängigkeit der Wasserbindung von Temperatur und Druck, der Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Säurelöslichkeit und das Basenaustauschvermögen untersucht worden. So wichtig an sich diese Untersuchungen für die Erforschung der Tone sind, so genügen sie noch nicht, um mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse Konstitutionsformeln abzuleiten, die ihr chemisches Verhalten verständlich zu machen gestatten. Eine weitere Förderung auf dem Tongebiete ist zu erhoffen, wenn zunächst diejenigen Tonsubstanzen näher untersucht werden, welche durch ein besonders großes Reaktionsvermögen ausgezeichnet sind.

Bekanntlich spielen eine Reihe natürlicher und künstlicher, d. h. chemisch aufbereiteter Tone, welche dem Montmorillonit-Typ¹⁾ angehören, als Bleichstoffe und Katalysatoren in der organischen Chemie eine bedeutende Rolle.

Diese chemisch aktiven Tonsubstanzen haben höchstwahrscheinlich auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihres Aufbaus Säure-Struktur und sind daher zur Salzbildung befähigt^{4) 5)}. Die Feststellung der Existenz und die Ermittlung des Stabilitätsbereiches derartiger Säuren dürfte eine Grundlage für die weitere chemische Behandlung des Tonproblems bilden.

Die Tatsache, daß Tone vom Montmorillonit-Typ für Bleich- und Entfärbungszwecke geeignet sind, legt es nahe, das Verhalten geeigneter Farbstoffe an Tonsubstanzen festzustellen.

Untersuchungen über die Adsorption von Farbstoffen an Tonsubstanzen, zur Ermittlung der Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Konzentration einer Lösung und von der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorptionsmittels, werden auch heute noch in vielen Fällen mit Hilfe von wäßrigen und alkoholischen Farbstofflösungen durchgeführt. Auch Anfärbeversuche, die der Charakterisierung fester Substanzen dienen sollen, nimmt man vorwiegend unter Verwendung von Wasser oder Alkohol vor⁶⁾. Die genannten Lösungsmittel beeinflussen jedoch das Verhalten der Farbstoffe an festen Stoffen infolge ihrer Eigenadsorption⁷⁾.

Dieses Verhalten der Lösungsmittel hängt mit deren Zusammensetzung zusammen und tritt z. B. bei Verwendung von Benzol wesentlich zurück. Von ihm wird weitgehend bei der Durchführung chromatographischer Analysen Gebrauch gemacht. Man scheidet hierbei einen Farbstoff an einer geeigneten Substanz aus einem Lösungsmittel mit geringerer Eigenadsorption ab und verdrängt dann das Adsorbat durch Zusatz eines Mittels, welches stärker adsorbiert wird (Elution).

⁴⁾ s. hierzu Hofmann, Endell u. Wilm, *Angew. Chem.* **47**, 543 [1934].

⁵⁾ s. hierzu auch O. Eckart, *Angew. Chem.* **47**, 821 [1934].

⁶⁾ z. B. Erdheim, *Öle, Fette, Wachse* **1937**, Nr. 7, S. 9, 12; *Przemysł Chem.* **19**, 156 [1935] (C. **1936** I, 1476).

⁷⁾ B. Neumann u. S. Kober, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 337 [1927].

Auch bei der Entfärbung von technischen Produkten wie Ölen u. a. mit Hilfe von Bleicherden wird erstrebt, den Farbstoff quantitativ an das Adsorptionsmittel zu binden. Einerseits soll die Bindung des Farbstoffes an das Bleichmittel fest sein, andererseits muß die Entfernung des adsorbierten Stoffes zum Zwecke der Regenerierung des Adsorptionsmittels möglich sein. Abgesehen von unsicheren Glühmethoden und u. U. Neuaktivierung mit Säure sind auch hier Regenerier-Verfahren in Anwendung, welche den Verfahren der chromatographischen Analyse entsprechen. L. Gurwitsch⁸⁾ benutzte beispielsweise Alkohol als Verdrängungsmittel und fügte gleichzeitig ein Lösungsmittel zu, welches den von der Erde mit Alkohol verdrängten, aber in Alkohol unlöslichen Stoff löste.

Um Farbreaktionen auf Tonsubstanzen für die Konstitutionsforschung nutzbar zu machen, müssen diese Ergebnisse der Adsorptionstechnik berücksichtigt werden, insbesondere somit die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

Die zu untersuchende Tonsubstanz muß auf der Oberfläche frei von adsorbierten Stoffen sein. Allenfalls dürfen nur locker adsorbierte Stoffe gebunden sein, welche von dem zu adsorbierenden Farbstoff ohne Schwierigkeiten verdrängt werden. Das gilt besonders für die Lösungs- und Verdünnungsmittel. Als Lösungsmittel kommen daher in erster Linie Benzol und Benzin in Betracht. Alkohol und Wasser sowie andere stark adsorbierbare Lösungsmittel müssen unbedingt ausscheiden, weil deren Adsorption an Tonsubstanzen u. U. störend wirkt.

Als Farbstoffe müssen aus den dargelegten Gründen solche gewählt werden, welche in Benzol und Benzin löslich sind. Das sind z. B. sog. öllösliche Farbstoffe. Da im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen zunächst der Nachweis der Existenz einer säureähnlichen Tonsubstanz erbracht werden soll, ist es zweckmäßig, Farbstoffe anzuwenden, die bei ihrer Adsorption an nicht sauren Ton ohne Farbänderung, an säureähnlichen Ton dagegen unter Farbänderung, die durch Salzbildung bedingt ist, gebunden werden. Aus gleichen Gründen können auch organische Substanzen zur Verwendung kommen, welche an sich keine Farbstoffe sind, aber mit starken Säuren salzartige farbige Verbindungen geben, d. h. Halochromie zeigen.

Wir haben zwei organische Stoffe ausgewählt, welche nach unserer Meinung geeignet sind, in verhältnismäßig einfacher Weise Tonsubstanzen mit säureähnlicher Struktur zu erkennen. Als Farbstoff wurde Sudanrot angewandt. Als weiteres Halochromie gebendes Reagens bewährte sich Benzanthron vortrefflich.

1) Die Sudanrot-Reaktion.

Sudanrot B entsteht durch Diazotieren von *o*-Amino-azotoluol und Kuppeln des Diazoniumsalzes in alkalischer Lösung mit β -Naphthol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv grüner, etwas bläulichgrüner, in organischen Mitteln mit roter Farbe, in Wasser ist es unlöslich. Die blauen Lösungen, welche auf Zusatz von alkohol. Salzsäure zu alkohol. Lösungen von Sudanrot erhalten werden, hydrolysieren nach Zugabe von Wasser unter Rückbildung des roten Farbstoffes. An festen Substanzen findet je nach der Größe ihrer Oberflächenaktivität Adsorption des roten Farbstoffes statt,

⁸⁾ Kolloid-Ztschr. 88, 247 [1926].

doch ist die Haftfestigkeit nicht groß. Als Reagenslösung diente eine 1-proz. Lösung in Benzin.

An einer Auswahl von Substanzen, welche keine sauren Gruppen enthalten und nicht der Gruppe der Aluminosilikate angehören, wurde zunächst festgestellt, daß der Farbstoff ohne Änderung der Farbe adsorbiert wird. (Beispiele: Al_2O_3 , CaCO_3 .)

Bei den Tönen treten wesentliche Unterschiede auf. Die lufttrocknen natürlichen Bleicherden und eine Reihe anderer Tonsubstanzen nehmen beim Schütteln den Farbstoff ebenfalls rot auf. An den mit Mineralsäure aktivierten künstlichen Bleicherden dagegen wird er unter Salzbildung adsorbiert. Je nach dem Wassergehalt ist die Farbe violettblau, blau oder grünblau und nähert sich bei vollständiger Entfernung des locker gebundenen Adsorptionswassers dem grünen Ton der Farbe, welche der Farbstoff in konz. Schwefelsäure hat.

Im Gegensatz zu den Fällen, in welchen der Sudanfarbstoff ohne Salzbildung und Farbänderung, also rot, adsorbiert wird und reversibel durch das gleiche Lösungsmittel wieder ausgewaschen werden kann, ist diese unter Salzbildung verlaufende Adsorption offenbar sehr fest. Der so gebundene Farbstoff kann nur durch stärker adsorbierbare Substanzen wie Alkohol, Äther, Aceton von der Oberfläche verdrängt und wieder in Freiheit gesetzt werden. Gegen Wasser ist das feste blaue Adsorbat beständig. Trotz des großen Adsorptionsvermögens der künstlich aufbereiteten Bleicherden für Wasser kann das Wasser — im Gegensatz zu Alkohol — den Farbstoff deshalb nicht verdrängen, weil sich dieser nicht in Wasser löst.

Die Bildung von blauen bis blaugrünen Farbstoff-Salzen mit Sudanrot kann nicht auf die Anwesenheit von kleinen Mengen von Mineralsäuren zurückgeführt werden, welche sich von der Aktivierung her noch als Verunreinigung in der Tonsubstanz befinden. Behandelt man Kaolin, welches an sich mit Sudanrot angefärbt wird, vorher mit einer Mineralsäure, so wird auch dieser nunmehr mit Sudanfarbstoff blau angefärbt. Indessen ist dieses aus Farbstoff und Mineralsäure gebildete Salz nicht wasserbeständig, sondern zersetzt sich wie die blaue salzsaure alkoholische Lösung des Farbstoffes.

Mit Hilfe der Sudanrot-Reaktion haben wir zunächst untersucht, welche Veränderungen konstitutiver Art eintreten, wenn künstlich aktivierte Tonsubstanzen (Frankonit KL, Tonsil AC, Clarit Standard) unter verschiedenen Bedingungen entwässert werden.

Die künstlich aktivierten Erden enthalten bekanntlich eine mehr oder weniger große Menge Wasser. Ein bestimmter Teil dieses Wassers entweicht sowohl bei etwa 100° als auch im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 1 mm und gewöhnlicher Temperatur. Nahezu die gleiche Menge wird auch bei $300\text{--}400^\circ$ abgegeben. Die Menge dieses locker gebundenen Wassers ist bei lufttrockner Bleicherde je nach den äußeren Bedingungen (Wassergehalt der Luft) verschieden⁹⁾. Der restliche Wassergehalt wird jedoch nur bei höherer Temperatur, etwa von 400° an, abgegeben. Er war bei den drei oben genannten deutschen Bleicherden nahezu gleich und betrug etwa 5%. Die Abgabe dieses Wassers erfolgt nahezu proportional der Temperatur und ist mit wesentlichen chemischen Änderungen verbunden⁷⁾.

⁹⁾ s. hierzu auch: Hofmann, Endell u. Wilm, *Angew. Chem.* 47, 540 [1934].

Im Gebiet des locker gebundenen Wassers ist die Sudanrot-Reaktion eine Zeitreaktion, die umso rascher verläuft, je geringer der Gehalt an locker gebundenem Wasser ist. Es handelt sich hierbei um eine Verdrängungsreaktion, bei welcher adsorbiertes Wasser durch Benzin und den Sudanfarbstoff verdrängt wird. Die Schnelligkeit und Stärke der Bildung des Farbsalzes ist am größten, wenn das locker gebundene Wasser vorher völlig entfernt worden ist. Die Farbe geht dann gleichzeitig von blau in blaugrün über (s. o.). Die Entfernung des locker gebundenen Wassers bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum führt zu Stoffen, die etwas verschieden sind von denen, die bei 100—400° und unter gewöhnlichem Druck erhalten werden, obwohl sie praktisch die gleiche empirische Zusammensetzung haben. Die Farbe ist für die im Vakuum entwässerten Tone grünstichig blau, für die zwischen 100 und 400° entwässerten Tone mehr blau. Es soll noch untersucht werden, ob dieser Unterschied in der Farbe auf die Bildung neutraler und saurer Salze des Sudanrotes zurückzuführen ist.

Im Bereich der Abgabe des chemisch gebundenen Wassers, von 400° an, nimmt die Sudanrot-Reaktion mit abnehmendem Wassergehalt ab und wird von etwa 700° an für alle drei künstlich aktivierten Erden negativ. Der Tonsäure-Komplex verliert somit mit Abgabe des chemisch gebundenen Wassers seine Fähigkeit zur Salzbildung. Das bei etwa 700° noch in der Tonsubstanz vorhandene Wasser ermöglicht nach unseren bisherigen Ergebnissen die Salzbildung des Tonsäure-Komplexes nicht mehr. Da auch durch anschließende Bewässerung der Tonsäure-Komplex nicht wieder regeneriert werden kann, ist zu schließen, daß er im Gebiet zwischen 400 und 700° zerstört wird⁹⁾.

Floridin-Bleicherde gibt mit Sudanrot in Benzin besonders nach vorangegangener Entwässerung ebenfalls ein blaues Adsorbat, welches jedoch nur in Gegenwart von Benzin beständig ist und nach Verdunsten des Benzins und Adsorption von Wasser rot wird. Dieser natürliche Ton muß also ebenfalls Stellen im Molekül besitzen, welche eine merkliche Tendenz zur Salzbildung haben.

2) Die Benzanthron-Reaktion.

Benzanthron löst sich in Benzol mit goldgelber Farbe. Die Lösung dient als Reagens. Der Verdunstungsrückstand zeigt ebenso wie das Ausgangsmaterial eine sehr starke grüne Fluoreszenz unter der Analysenquarzlampe. Die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotorange, die Fluoreszenzfarbe unter der U-V-Lampe rotorange.

Benzanthron bietet somit als Reagens schon auf Grund der verschiedenen Fluoreszenzfarben den äußeren Vorteil, daß es auch zur Untersuchung dunkler Tone herangezogen werden kann, wo die Anwendung des Sudanrot-Reagens Schwierigkeiten bereiten würde.

Fluoreszenzfarben von Benzanthron aus Benzol-Lösung an festen Substanzen.

CaCO ₃ , Al ₂ O ₃ , Talk	canariengelb
Tonsubstanzen	
natürliche Bleicherden.....	leuchtend grün bis schwach grün
künstliche Bleicherden (Tonsäurekomplex)	goldgelb bis rotorange

Floridin gibt ein grün fluoreszierendes Adsorbat, künstlich aktivierte Tonsubstanzen geben je nach ihrem Gehalt an locker gebundenem Adsorptions-

wasser rotorange bis goldgelbe Fluoreszenzfarben. Rotorange Farbe geben die im Vakuum völlig von lockergebundenem Wasser befreiten Bleicherden, goldgelbe Farbe die handelsüblichen künstlichen Bleicherden mit zum Teil hohem Wassergehalt.

Durch stark adsorbierbare Lösungsmittel oder andere Substanzen, welche sich ähnlich verhalten, wird Benzanthron von der Oberfläche des Adsorptionsmittels verdrängt. Dies ist mit einem ausgesprochenen Wechsel der Fluoreszenzfarbe verbunden. Entsprechend der etwas geringeren Beständigkeit des Benzanthron-Komplexes gegenüber dem Sudanrot-Komplex erfolgt die Verdrängung des Benzanthrons von der Oberfläche des Ton-Komplexes leichter als die des Sudanrots. Die Verdrängungsvorgänge lassen sich außerordentlich gut beobachten, da hierbei die gelbe, grüne und orangefarbene Fluoreszenz in eine blaue übergeht. Die Reaktion ist sehr empfindlich, so daß man sie dazu benutzen kann, in Benzol oder Benzin (z. B. in Treibstoffen) kleine Mengen von Alkohol und anderen stark adsorbierbaren Lösungsmitteln nachzuweisen.

Auch mit Benzanthron haben wir die Aktivität und Stabilität des Tonsäure-Komplexes in Abhängigkeit von Wassergehalt und thermischer Behandlung untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit denen überein, welche wir mit dem Sudanrot-Reagens erhalten haben.

139. Heinrich Carlsohn und Gerhard Müller: Zur Chemie des Tones, II. Mittel.: Über das Verhalten von ätherischen Ölen und deren Bestandteilen an Ton und verwandten Substanzen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. Febr. 1938; eingegangen am 24. Februar 1938.)

Die ätherischen Öle enthalten zahlreiche Bestandteile, die auf Grund ihrer Zusammensetzung nicht sehr stabil sind und zu Umsetzungen verschiedener Art neigen. Sie stellen ein sehr geeignetes Material dar, das spezifische Verhalten von Tönen näher zu untersuchen¹⁾. Eine Reihe von ihnen werden ohne Veränderung an Tonsubstanzen adsorbiert, andere dagegen, wie z.B. Geraniol, Pinen, Dipenten, Limonen, werden an Bleicherden bestimmter Zusammensetzung und Konstitution chemisch mehr oder weniger weitgehend verändert. Diese Reaktionen, die vielfach mit sehr großer Wärmetönung verlaufen, können zum Nachweis und zur Erkennung der katalytischen Aktivität gewisser Erden herangezogen werden.

Derartige katalytische Reaktionen sind bisher nur bei ungesättigten Verbindungen festgestellt worden. Sie führen u. a. zu Polymerisationen, Ringschlüssen, Ringverengerungen und Wasserabspaltungen. Der erste Fall ist von L. Gurwitsch²⁾ gefunden worden: Amylen geht an Floridin in Diamylen über. Er stellte wenige Jahre später fest, daß auch Pinen an Floridin in Polyterpen übergeht und auch teilweise dabei isomerisiert wird³⁾. Grundlegend sind die von S. Lebedew und E. Filonenko⁴⁾ erhaltenen

¹⁾ s. hierzu auch H. Carlsohn u. G. Müller, B. 71, 858 [1938].

²⁾ Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 11, 17 [1912].

³⁾ Gurwitsch, Ztschr. physik. Chem. 107, 235 [1923]. ⁴⁾ B. 58, 163 [1925].