

## Zur Wasserbindung im Halloysit.

Von  
G. Ruess.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Dez. 1945. Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Jan. 1946.)

Die Ermittlung der Kristallstruktur des Halloysits hat bisher zu widersprechenden Anschauungen geführt. Halloysit von der Zusammensetzung  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  geht nach *U. Hofmann, K. Endell* und *D. Wilm*<sup>1</sup> bereits bei  $50^\circ\text{C}$ , bzw. bei Stehenlassen an trockener Luft oder über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur, in ein Mineral derselben Zusammensetzung wie Kaolinit  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  über. *U. Hofmann, K. Endell* und *D. Wilm*<sup>1</sup> haben vermutet, daß der bei  $50^\circ$  entwässerte Halloysit dem Kaolinit identisch ist, da sich das Röntgenbild des Halloysits nach der Entwässerung nur durch etwas geringere Linienschärfe und das Fehlen von (hkl) Interferenzen von dem des Kaolinitis unterscheidet, während die thermische Entwässerung im weiteren Verlauf völlig der des Kaolinitis entspricht. Da das spezifische Gewicht des Halloysits beweist, daß das gesamte Wasser im Kristall gebunden ist, würde sich daraus eine Struktur für den Halloysit ergeben, bei der zwischen je zwei Schichtpaketen derselben Zusammensetzung wie beim Kaolinit  $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4)_n$  je eine Wasserschicht  $(2\text{H}_2\text{O})_n$  eingelagert ist (Abb. 1a).

Andererseits hat *M. Mehmel*<sup>2</sup> angenommen, daß das gesamte Wasser des Halloysits in Form von Hydroxylgruppen gebunden vorliegt und daß im Halloysit daher Schichten von Dikieselsäure  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  mit Hydrargillit-schichten  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  abwechseln (Abb. 1b). Bei der Entwässerung sollte

<sup>1</sup> Z. angew. Chem. 47, 539 (1934).

<sup>2</sup> Z. Kristallogr. (A) 90, 35 (1935).

dann eine Kondensation je zweier solcher Schichten unter Wasseraustritt erfolgen, der entwässerte Halloysit wird von *Mehmel*<sup>2</sup> als Metahalloysit bezeichnet. Insbesondere aus dem etwas verschiedenen Interferenzbild und aus den optischen Eigenschaften des Metahalloysits hat *Mehmel* auch auf eine verschiedene Symmetrie in den Schichtebenen des Metahalloysits und des Kaolinitis geschlossen, er ordnet dem Metahalloysit eine andere Raumgruppe zu als dem Kaolinit.

Die Reaktion der Hydroxylgruppen zweier getrennter Schichtebenen miteinander unter Wasseraustritt ist aber, wie auch *St. B. Hendricks*<sup>3</sup> in

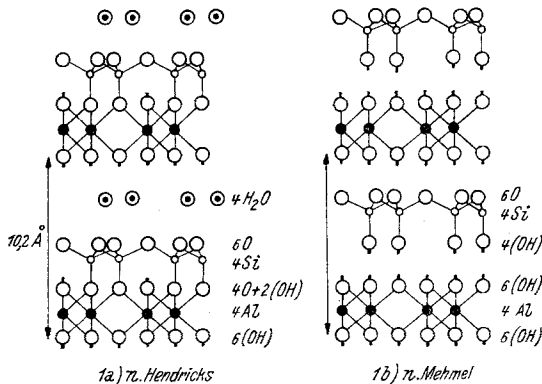


Abb. 1. Struktur des Halloysits.

einer neueren <sup>2</sup>Arbeit feststellt, bei den milden Bedingungen, bei denen die Entwässerung des Halloysits erfolgt, sehr unwahrscheinlich, da solche Reaktionen, so z. B. bei Hydrargillit, erst bei wesentlich höherer Temperatur vor sich gehen. Außerdem hat *Hendricks*<sup>3</sup> gezeigt, daß die Berechnung der Intensitäten der (001) Interferenzen für die von *Mehmel*<sup>2</sup> vorgeschlagene Struktur nicht mit den beobachteten Intensitäten in Einklang zu bringen ist. Während bei der *Mehmelschen* Struktur die (002) Interferenz als stärkste Interferenz neben einer weniger intensiven (001), bzw. sehr schwachen (003) Interferenz auftreten müßte, wird tatsächlich bei Halloysit immer die (001) Interferenz als intensivste neben einer weniger intensiven (003) Interferenz beobachtet. Die zweite Ordnung tritt nie auf. Diese Intensitätsverteilung entspricht aber der von *Hendricks*<sup>3</sup> vorgeschlagenen Struktur, bei der Kaolinitischen mit Wasserschichten abwechseln.

Trotz dieser Intensitätsberechnungen, die auch mit unveröffentlichten Rechnungen von *U. Hofmann* und *D. Wilm* (nach einer freundlichen Mitteilung von *U. Hofmann*) übereinstimmen, und die wohl ziemlich

<sup>3</sup> The American Mineralogist 23, 295 (1938).

einwandfrei für die Einlagerung von Wasserschichten im Halloysit und gegen das Vorhandensein von getrennten Dikieselsäure und Hydrargillitschichten sprechen, schien es interessant, die Wasserbindung im Halloysit auch noch auf anderem Wege zu untersuchen. Besonders geeignet erscheint hierzu die *Methode der dielektrischen Wasserbestimmung*, wie sie von *L. Ebert*<sup>4</sup> entwickelt wurde.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß das Wasser im Feststoff, das als Kristallwasser oder Oberflächenwasser vorliegen kann, durch eine Flüssigkeit niedriger Dielektrizitätskonstante verdrängt (eluiert) wird, so daß nach Abtrennung der festen Phase aus der Zunahme der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf den Wassergehalt des Feststoffs geschlossen wird. Als sehr zweckmäßig zur Verdrängung von Wasser aus Oberflächen hat sich hier absolut reines *Dioxan* erwiesen, das mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, ohne dabei störend hygroskopisch zu sein (die Lösungswärme kleiner Wassermengen in viel Dioxan ist negativ)<sup>4</sup>, und das dabei eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante (2,22) besitzt. Die große Differenz zur Dielektrizitätskonstante des Wassers (80) ermöglicht so die Wasserbestimmung mit großer Genauigkeit. Da die Entwässerung durch Dioxan nur auf rein physikalischen Lösungs- und Verdrängungerscheinungen beruht, gibt diese Methode der dielektrischen Wasserbestimmung die Möglichkeit, zwischen im Kristall eingelagerten molekularen Wasser bzw. an der Oberfläche adsorbiertem Wasser einerseits und in Form von Hydroxylgruppen chemisch gebundenem Wasser andererseits zu unterscheiden. *R. Büll*<sup>5</sup> hat gezeigt, daß die Eluierung des gesamten Kristallwassers von Kupfersulfat mit Dioxan möglich ist, daß aber eine Abspaltung der Hydroxylgruppen bei Calciumhydroxyd auch unter den günstigsten Bedingungen nicht erfolgt.

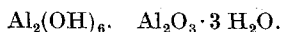
Da nun die Bindung der Hydroxylgruppen des Calciumhydroxyds sehr stabil ist, während andererseits die in den Hydrargillitschichten, die ja nach der *Mehmelschen* Struktur im Halloysit vorliegen sollen, vorhandenen Hydroxylgruppen schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (etwa 150°) zum Teil abgespalten werden, wurde im Fall des *Hydrargillits* nachgeprüft, ob diese locker gebundenen Hydroxylgruppen durch Dioxan angegriffen werden. Dazu wurde nach einer Vorschrift von *Kraut*<sup>6</sup> ein Bayeritpräparat gefällt und bei 70° getrocknet. Das Röntgenbild dieses Präparats zeigte nur geringe Unterschiede gegenüber der Röntgenaufnahme von natürlichem Hydrargillit aus Schischimskaja im Ural, und etwas größere Unterschiede gegenüber dem Bayerit C von *Kraut*. Eine Bestimmung des Glühverlustes nach zehnstündigem Glühen bei 1000° ergab 33,2% gegenüber einem theoretischen Gehalt an Hydroxylgruppen entsprechend 34,7% Wasser. Die geringe Differenz findet eine einfache Erklärung durch die starke Hygroskopizität des bei 1000° geblühten Aluminiumoxyds.

<sup>4</sup> Z. angew. Chem. **47**, 305 (1934).

<sup>5</sup> Z. angew. Chem. **49**, 145 (1936).

<sup>6</sup> *H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt und H. Volmer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1357 (1942).

Tabelle 1. Hydrargillit.



	H <sub>2</sub> O
Theoretischer Wassergehalt .....	34,7%
Bestimmt durch Glühen bei 1000° ..	33,2%
An Dioxan abgegebenes Wasser:	
12 Stunden bei 70° getrocknet .....	} 4,92%
15 „ mit Dioxan geschüttelt...	
22 Stunden bei 70° getrocknet .....	
30 „ mit Dioxan geschüttelt...	} 3,12%

Präparat H 32.  
über Blaugel  
getrocknet  
*Halloysit*

Präparat H 32  
mit Dioxan  
entwässert  
*Metahalloysit*

Präparat H 32  
bei 70°  
getrocknet  
*Metahalloysit*

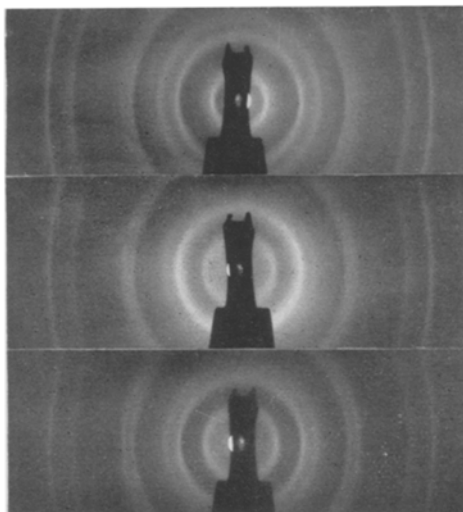


Abb. 2. Röntgenaufnahmen von Halloysit vor und nach der Entwässerung.  
(CuK $\alpha$ -Strahlung, Kameraradius 28,7 mm.)

Der Entwässerungsversuch des Hydrargillits mit Dioxan ergab, daß beim Hydrargillit keine nennenswerte Abgabe von Wasser an das Dioxan erfolgt (Tabelle 1). Die kleinen Wassermengen, die in allen Fällen gefunden werden und die auch bei längerer Behandlung mit Dioxan nie über 3 bis 4% betragen, sind wohl auch hier auf die Aufnahme von hygroskopischem Wasser beim Umfüllen der Präparate zurückzuführen. Die Hydroxylgruppen des Hydrargillits werden also durch Dioxan nicht angegriffen.

Dagegen gelang es leicht, durch einfaches Übergießen von *Halloysit* mit *Dioxan* den Halloysit in *Metahalloysit* zu überführen, wie das Röntgenbild vor und nach kurzer Dioxanbehandlung ergibt (Abb. 2). Die elektrische Wasserbestimmung ergibt hier in allen Fällen gute Über-

einstimmung der Wasserabgabe an Dioxan mit der Wasserabgabe beim Trocknen bei 70° bis zur Gewichtskonstanz (Tabelle 2). Dabei wird das der Kaolinitstruktur entsprechende Wasser nicht angegriffen.

Tabelle 2. Entwässerung von Halloysit.

Präparat	Trocknung	% H <sub>2</sub> O bestimmt m. Dioxan*	% H <sub>2</sub> O bestimmt durch Trocknung bei 70° C	% H <sub>2</sub> O beim Glühen bei 850° C**
H <sub>3</sub>	(3 Stunden Blaugel) ....	21,7	23,4	
H <sub>2</sub>	(4 Stunden Blaugel) ....	20,9	21,2	
H <sub>4</sub>	(6 Stunden Blaugel) ....	18,3	18,3	
H <sub>32</sub>	(8 Stunden Blaugel) ....	16,9	17,0	
H <sub>21</sub>	(12 Stunden Blaugel) ...	9,5	11,6	
H <sub>1</sub>	(70° z. Gew. konst.) ...	0,8	0,8	14,7 (theoretisch 13,8)

Zu den Versuchen wurde ein Halloysit von Djebel Debar in Algier verwendet, der schon von *U. Hofmann*, *K. Endell* und *D. Wilm*<sup>1</sup> wie auch von *St. B. Hendricks*<sup>2</sup> zu ihren Untersuchungen herangezogen worden war. Zur Prüfung der Wasserabgabe wurden aus dem Inneren der großen weißen Stücke, die unter Wasser aufbewahrt worden waren, kleine Stücke herauspräpariert, in der Reibschale zerdrückt und über Kieselgel getrocknet, bis sie sich zu einem nicht mehr klebenden Pulver zerreiben ließen. Ein Teil jedes Präparats wurde in Schüttelzylinder eingewogen, mit je 20 ccm reinstem Dioxan übergossen, kurz umgeschüttelt, durch ein Faltenfilter filtriert und die Dielektrizitätskonstante des Dioxans mit dem Dielektrimeter gemessen. An Hand einer vorher durch Messung der Dielektrizitätskonstante von Dioxanwassermischungen ermittelten Eichkurve wurde die vom Dioxan aufgenommene Wassermenge festgestellt und auf die Halloysiteinwaage, die etwa 0,3 bis 0,5 g betrug, umgerechnet. Ein zweiter Teil jedes Präparats wurde jeweils im Trockenschrank bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Gewichtsabnahme als Prozente Wasser angegeben. Vor und nach der Entwässerung wurden in allen Fällen Röntgenaufnahmen angefertigt, außerdem wurde in einem Fall das restliche Kaolinitwasser durch Glühen des Metahalloysits bei 850° bestimmt.

Es gelingt zwar bei dieser Arbeitsmethode nicht, Wassergehalte zu bestimmen, die der theoretischen Abgabe von 2 Molen H<sub>2</sub>O = 12,2% beim Übergang von Halloysit in Metahalloysit genau entsprechen, da es durch das Trocknen des lange unter Wasser aufbewahrten und daher mit Wasser völlig durchtränkten Halloysits über Kieselgel nicht möglich war, alles adsorbierte Wasser völlig zu entfernen, ohne daß dabei bereits der Abbau des Halloysits zu Metahalloysit eintrat. So zeigte z. B. das Präparat H 21, das 12 Stunden getrocknet worden war und dessen Wassergehalt nur wenig unter dem theoretischen Wert liegt, bereits beginnende Zersetzung im Röntgenbild.

Jedenfalls zeigt aber die gute Übereinstimmung zwischen den dielektrischen Wasserbestimmungen und der Entwässerung bei 70° im Verein

\* Prozente bezogen auf die über Blaugel getrockneten Präparate.

\*\* Prozente bezogen auf das bei 70° getrocknete Präparat.

mit der Röntgenuntersuchung einwandfrei, daß Halloysit durch kurze Behandlung mit Dioxan ebenso vollständig in Metahalloysit übergeführt wird, wie durch Entwässerung bei Temperaturen über 50° C.

Da nach den Vorversuchen am Hydrargillit eine Abspaltung von Hydroxylgruppen der Hydrargillitschichten durch Dioxan nicht erfolgt, ist dies ein sicherer Beweis für die von *St. B. Hendricks*<sup>3</sup> (s. Abb. 1a) für den Halloysit entworfene Struktur, bei der Kaolinitsschichten mit Wasserschichten regelmäßig abwechseln. Das Vorhandensein von Dikieselsäure und Hydrargillitschichten im Halloysit nach der *Mehmel'schen* Anschauung<sup>2</sup> ist außerordentlich unwahrscheinlich.

Es dürfte außerdem kein zwingender Grund dafür bestehen, dem Metahalloysit eine grundsätzlich andere Struktur als dem Kaolinit zuzusprechen. Das Fehlen von (hkl) Interferenzen findet eine zwanglosere Erklärung durch die Annahme einer Gitterstörung, bei der die einzelnen Schichtpakete unregelmäßig gegenüber dem idealen Raumgitter verschoben sind. Auch die Verbreiterung der Röntgeninterferenzen weist auf eine solche Störung hin. Außerdem zeigen die (hkl) Interferenzen deutlich die Intensitätsverteilung von Kreuzgitterinterferenzen, worauf schon *W. Eitel*<sup>7</sup> hingewiesen hat.

Auch haben *E. Maegdefrau* und *U. Hofmann*<sup>8</sup> bei den glimmerartigen Tonmineralien das Fehlen von (hkl) Interferenzen gegenüber den grobkristallinen Glimmern beobachtet und deswegen ebenso wie *St. B. Hendricks*<sup>9</sup> für Dickit, Pyrophyllit, Biotit und Talk eine Schichtstruktur mit unregelmäßiger Schichtfolge angenommen.

Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen also die von *St. B. Hendricks*<sup>3</sup> entworfene Struktur des Halloysits. Der bei der Entwässerung des Halloysits bei 50° entstehende sog. Metahalloysit dürfte einem Kaolinit geringer Ordnung entsprechen. So ist der Halloysit wohl, wie dies schon *U. Hofmann*, *K. Endell* und *D. Wilm*<sup>1</sup> angenommen haben, als Vorstufe des Kaolinitis anzusprechen.

Herrn Prof. *U. Hofmann* sei an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die Überlassung des verwendeten Halloysitpräparats (zur Verfügung gestellt von *M. Fichter* aus Digoin) Dank gesagt.

<sup>7</sup> Abh. d. preuß. Akad. Wiss. 1943, Math.-Naturw. Kl. Nr. 5.

<sup>8</sup> Z. Kristallogr. (A) 98, 31 (1937).

<sup>9</sup> Z. Kristallogr. (A) 99, 264 (1938); The American Mineralogist 24, 529 (1939); Phys. Rev. 57, 448 (1940).