

Overdruk uit „Klei en Keramiek“, oktober 1962.

## Elektronenoptische, röntgenographische, infrarotspektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen von Kaolinit, ‚Fireclay‘-Mineral und Halloysit <sup>\*\*\*</sup>)

H. BEUTELSPACHER <sup>\*</sup>) und H. W. VAN DER MAREL <sup>\*\*</sup>)

Neben den metallurgischen Erzeugnissen und den organischen Produkten, die aus Kohle, Erdöl und Naturgas gewonnen werden, spielen in der Industrie die Silikate eine sehr wichtige Rolle. Sie werden z.B. als Rohstoff bei der Herstellung von Klinkern, Glas, Zement, Porzellan, Emaile, Glasuren, säure- und feuerbeständigen Fabrikaten für Materialien mit den verschiedensten Eigenschaften in der Technik verwendet.

Die synthetischen und natürlichen Silikate zählen zur Klasse der Sauerstoffverbindungen des Siliciums, welche sich durch eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen auszeichnen, die vielseitige physikalische und chemische Eigenschaften sowie eine eigenartige und wenig erforschte Struktur aufweisen.

Von besonderem Interesse sind Modifikationen der Kieselsäure und

der Aluminiumsilikate, die bei der Produktion korrosionsbeständiger Stoffe und Apparaturen eine wichtige Rolle spielen. Unter den silikatischen Tonen finden die Minerale der Kaolingruppe eine weitgehende Verwendung, insbesondere Kaolinit, „Fireclay“-Mineral und Halloysit. Der Bauplan dieser Tone ist aus der Abb. 1 zu ersehen, der von J. W. GRUNER (1932) für Kaolinit bzw. von S. B. HENDRICKS (1938) für Halloysit abgeleitet wurde.

Kaolinit zählt zu den wichtigsten Vertretern der Zweischichtminerale, die jeweils aus einer tetraedrischen Si-O-Schicht und einer oktaedrischen Hydrargillit (bzw. Brucit)-Schicht bestehen, und die sich in einer bestimmten Folge abwechseln. In der Si-O-Tetraederschicht liegen drei Sauerstoffatome in der Begrenzungsschicht (siehe Abb. 1) und in der Lücke zu dem aufgelegten vierten Sauerstoff das kleinere Siliciumatom. Im Zentrum jedes einzelnen Oktaeders befindet sich ein Aluminiumatom, dessen sechs Ecken vom Sauerstoff oder von Hydroxylionen besetzt sind. Jede Oktaederschicht kann über Brückenbindungen hauptvalenzmässig mit einer (Zweischichtminerale) oder zwei benachbarten Tetrae-

<sup>\*</sup>) Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode.

<sup>\*\*</sup>) Institut für Bodenkartierung, Wageningen, Laboratorium für Bodenmechanik, Delft.

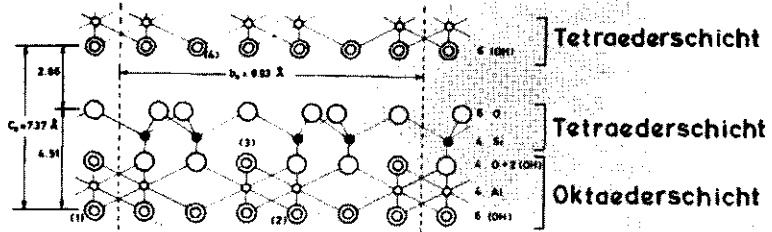
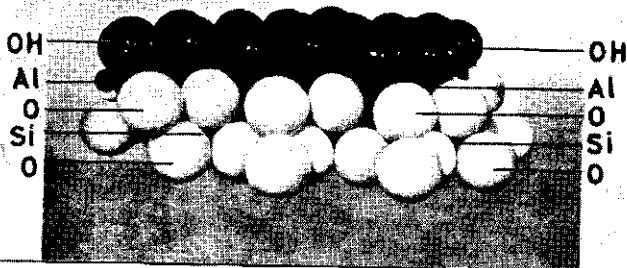
<sup>\*\*\*</sup>) Auszüge von Vorträgen, die auf der Zusammenkunft der Nederlandse Keramische Vereniging am 1. Juni 1961 in Roermond gehalten wurden.

BIBLIOTHEEK

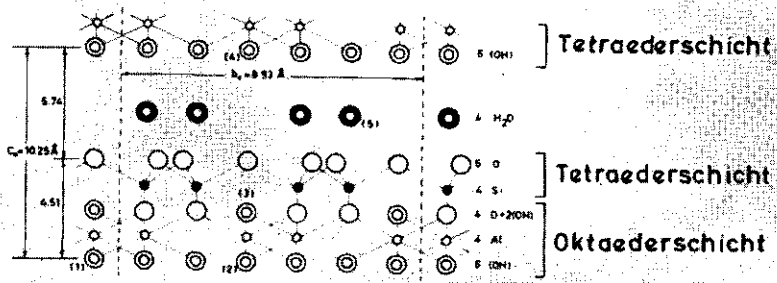
INSTITUUT VOOR

BODEMYRUCHTBAARHEID

GRONINGEN



**KAOLINIT nach J.W. GRUNER (1932)**



**HALLOYSIT nach S.B. HENDRICKS (1938)**

$\circ - O^{2-} = 2.80 \text{ \AA}$ ,  $\bullet - Si^{4+} = 0.76 \text{ \AA}$ ,  $\bigcirc - Al^{3+} = 0.90 \text{ \AA}$ ,  $\odot - OH = 2.80 \text{ \AA}$ ,  $\ominus - H_2O = 2.86 \text{ \AA}$

Abb. 1: Schematische Struktur von Kaolinit und Halloysit.

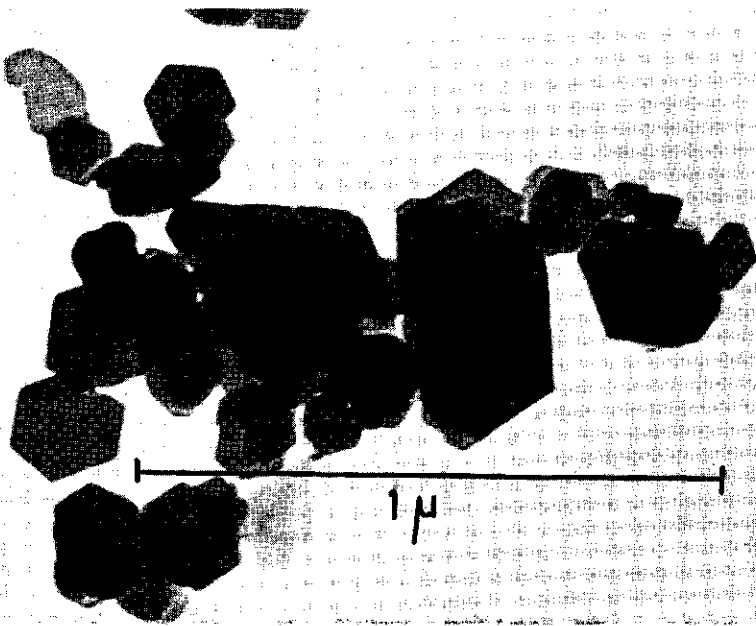


Abb. 2: Kaolinit aus Bath Carolina in USA (Nr. 327).

derschichten (Dreischichtminerale) zu einer Elementarschicht verbunden werden. Die Zweischichttone haben je eine Sauerstoff- und eine Hydroxylschicht als Begrenzungsfläche der Elementarschicht.

Verschiedene Eigenschaften der Tone hängen nicht nur von ihrem Aufbau, sondern von der Teilchenform, Grösse, Grad der Kristallisation, Ionenbindung, amorphen und kristallinen Beimengungen ab. Für die Identifizierung der Tonminerale, die im Bereich der Kolloide liegen, sind komplizierte Verfahren erforderlich, bei denen die Röntgenographie, Elektronenoptik, Differentialthermoanalyse (DTA) und Infrarotspektroskopie eine wichtige Rolle spielen. Einige Beispiele sollen im Folgenden kurz die Leistungsfähigkeit dieser Methoden charakterisieren.

Das Arbeiten mit dem Elektronenmikroskop hat den Vorteil, dass die Teilchen direkt sichtbar gemacht werden können. Bei diesem Gerät liegt z. Zt. die Grenze des Auflösungs-

vermögens bei ca.  $1 \mu$ , d. h. bei  $10^{-7}$  cm. Die Tonminerale der Kaolin-Gruppe zeigen bei elektronenmikroskopischer Betrachtung typische Formen. Die Ausbildung der einzelnen Kaolinitkristalle kommt elektronenoptisch besonders klar zum Vorschein. Man erkennt nicht nur die hexagonale Umgrenzung der einzelnen Plättchen bei dem Kaolinit z. B. aus Bath Carolina in Abb. 2, sondern kann auch ihre Grösse genau vermessen. Durch Stereoaufnahmen oder Metallbedampfung im Vakuum unter einem bestimmten Winkel kann aus der Schattenlänge auch die Dicke der einzelnen Kristalle berechnet werden. Diese schwankt bei den verschiedenen Kaoliniten innerhalb weiter Grenzen und sinkt oft bis auf eine Elementarschicht. Die Biegsamkeit der Plättchen hängt von der Dicke ab. Viel kleinere Kristalle zeigt der Kaolinit aus Murfreesboro in USA, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist.

Die eben erwähnten sehr gut kristallisierten Kaolinite zeigen ein Rönt-

genspektrum mit intensiven und scharfen Interferenzlinien auch bei höheren Glanzwinkeln (Abb. 4, Nr. 326 u. 327).

Die Infrarotspektren (Abb. 5) der Kaolinite besitzen drei ausgeprägte Absorptionsbanden im Bereich der OH-Valenzschwingungen, die bei 3698, 3660 und 3630  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Diese Banden verschwinden, wenn die Kaolinite über 600° geglüht werden. Charakteristisch sind auch die Schwingungen der Spektren bei 1099, 1034 und 1010  $\text{cm}^{-1}$ , auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die Differentialthermoanalyse (Abb. 6) weist beim Kaolinit einen starken endothermen Effekt bei ca. 600° C auf, der durch den Verlust der OH-Gruppen im Kristallgitter hervorgerufen wird, denn die Infrarotspektren zeigen danach nur noch die Banden der amorphen Kieselsäure. Mit abnehmender Teilchengrösse ändert sich der endotherme Kurvenverlauf

insofern, als der Temperaturabfall zum Minimum hin über ein breiteres Temperaturintervall erfolgt und die Kurve infolgedessen unsymmetrisch wird. Der unsymmetrische Gang der endothermen Reaktion macht sich auch dann bemerkbar, wenn der Ordnungsgrad im Kristallgitter abnimmt. Gleichzeitig verringert sich auch die Temperatur bei der Abspaltung der OH-Gruppen, so dass die Entscheidung meist schwerfällt, die Kurvenänderung bei der DTA auf den Ordnungszustand oder die Kristallgrösse zurückzuführen. Die Form der Kaolinitkristalle wird bei höherer Temperatur nicht zerstört. Ausserdem zeigt der Kaolinit eine starke endotherme Reaktion bei ca. 950° C, bei der sich neben  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Mullit als neue Phase bildet.

Das „Fireclay“-Mineral wird durch die Art der Unordnung im Kristallgitter definiert. Praktisch wird dieser Unordnungsgrad nur im unterschiedlichen Masse erreicht. Es kommt

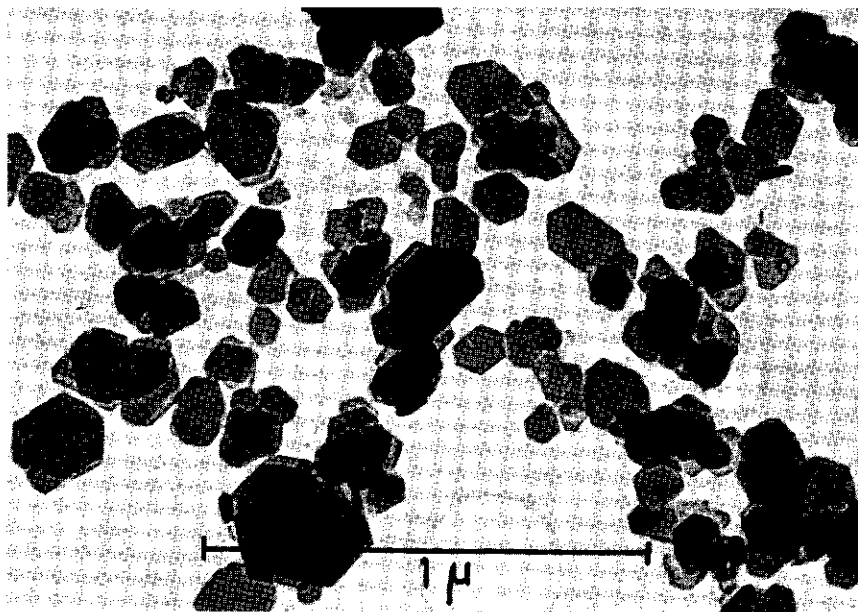


Abb. 3: Kaolinit aus Murfreesboro in USA (Nr. 326).

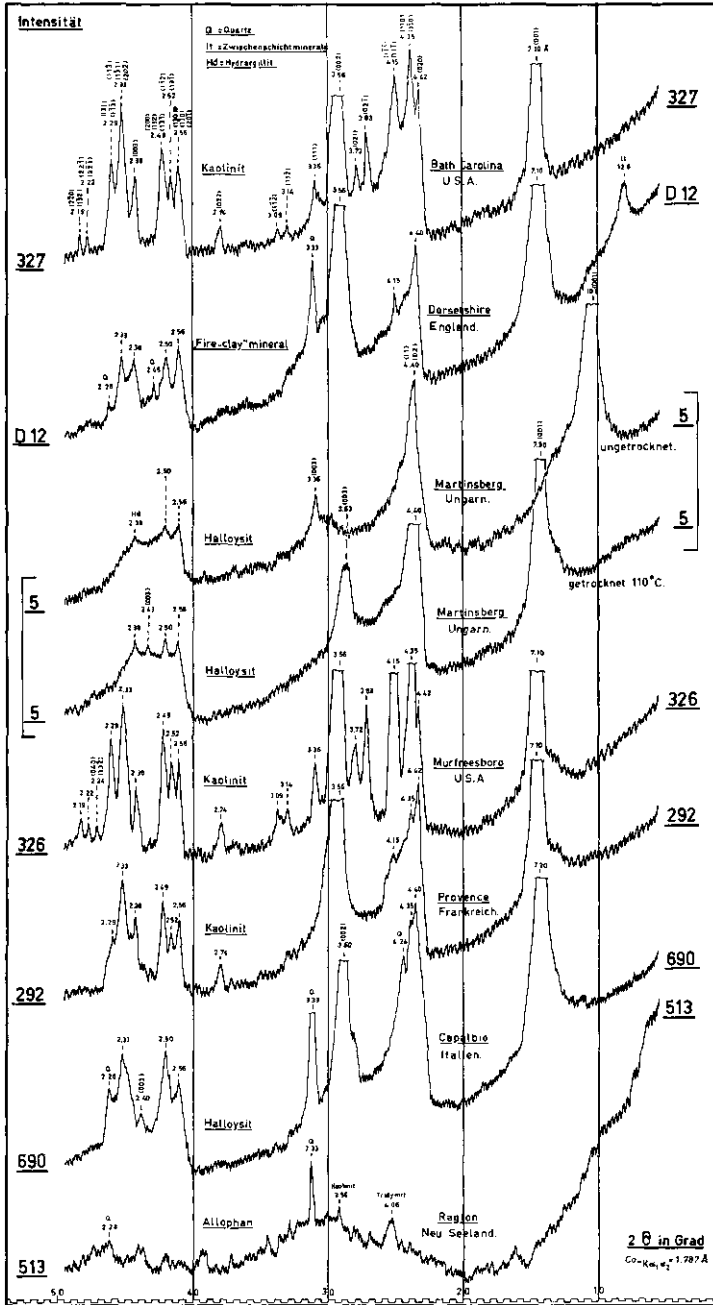


Abb. 4: Röntgenspektren mit dem Goniometer von Kaolinit, „Fireclay“-Mineral, Halloysit und Allophan.

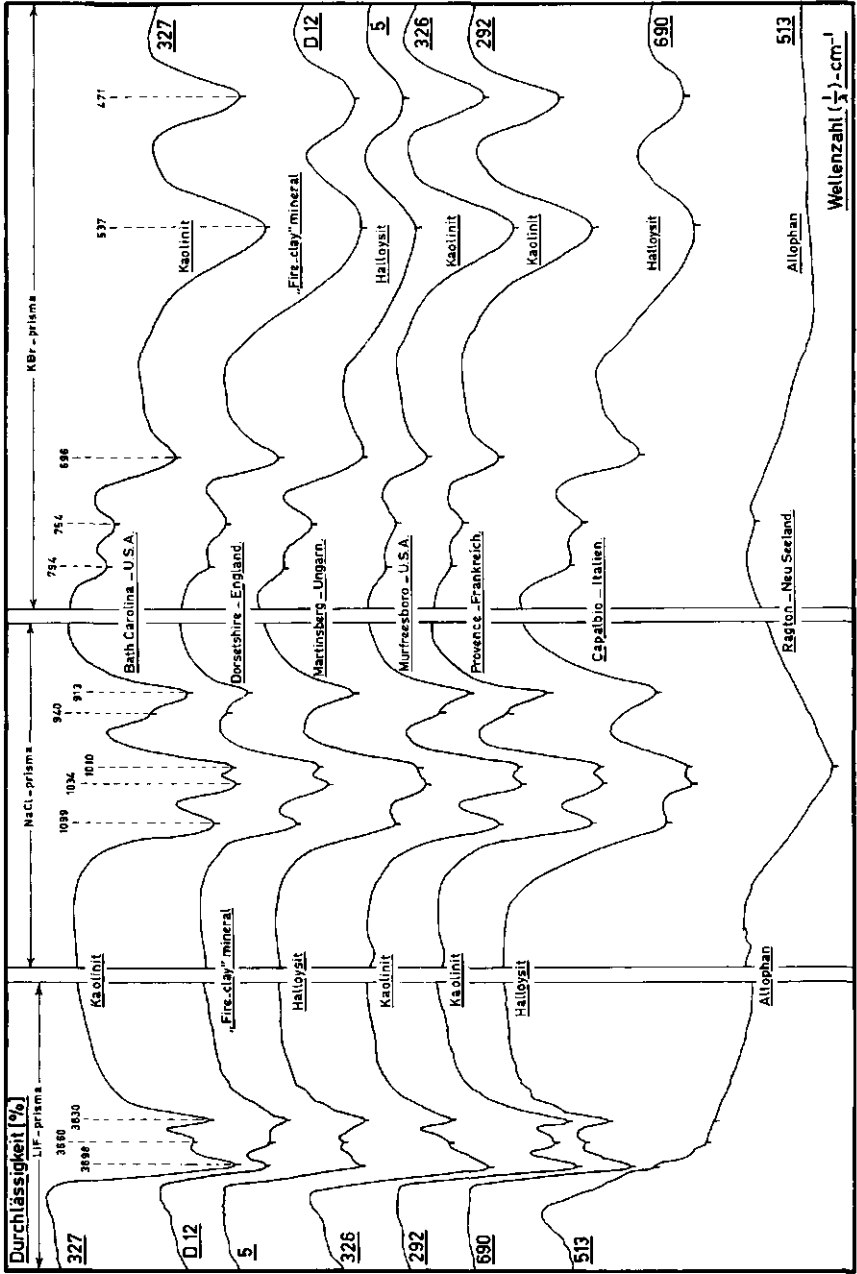


Abb. 5: Infrarotspektren von Kaolinit, „Fireclay“-Mineral, Halloysit und Allophan.

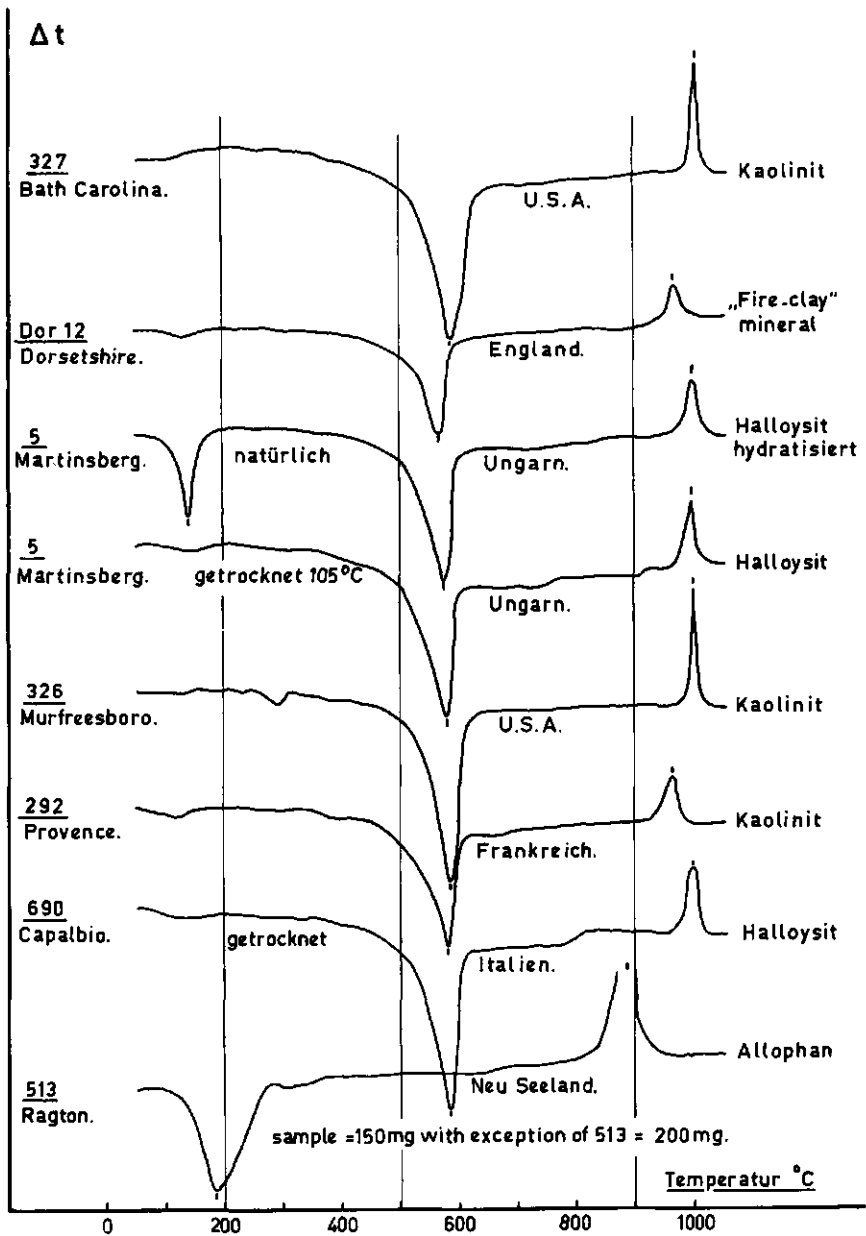


Abb. 6: Differentialthermoanalyse von Kaolinit, „Fireclay“-Mineral, Halloysit und Allophan.

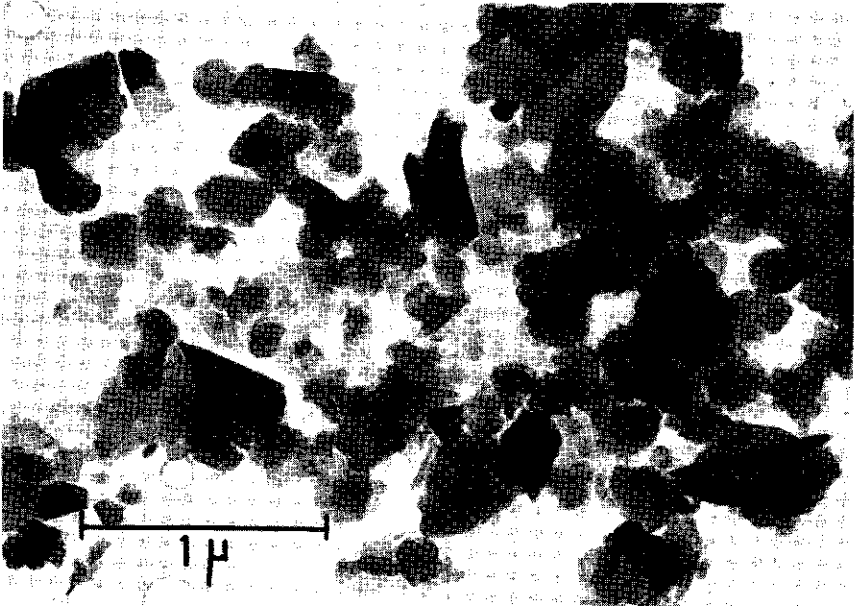


Abb. 7: „Fireclay“-Mineral aus Sheffield, England (Nr. 333).

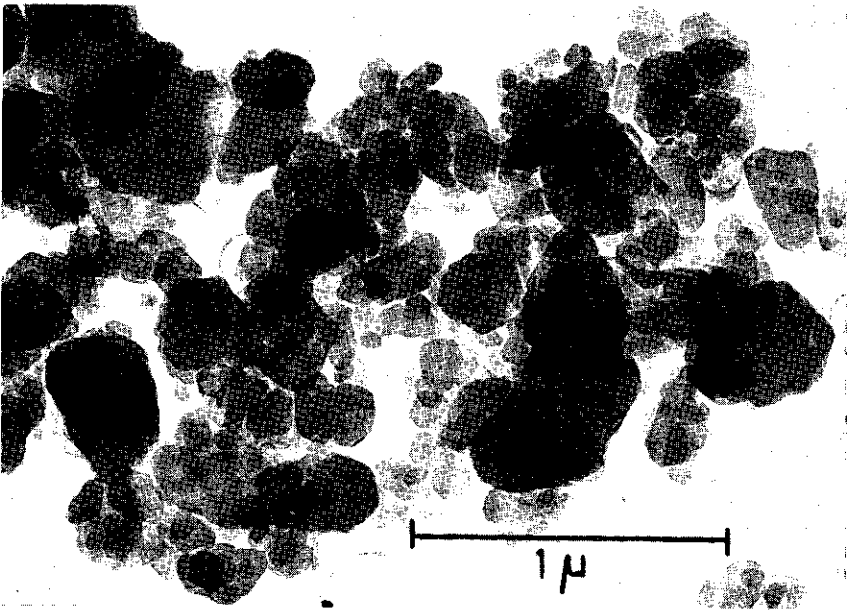


Abb. 8: „Ballclay“ aus Dorsetshire in England (Dor 12).



nicht so rein vor wie Kaolinit und gibt beim Brennen eine höhere Festigkeit.

„Fireclay“-Minerale bestehen aus sehr kleinen dünnen Plättchen von undefinierbarer Gestalt (Abb. 7), die sich leicht verbiegen. Hydroglimmer und Illit sind im „Fireclay“ als ständige Begleitstoffe zu finden, während diese in dem sogenannten „Ballclay“ eine Ausnahme bilden. Durch die geringe Grösse und Dicke der Teilchen beim „Ballclay“ (Abb. 8) zeigt sich dieser plastischer als Kaolinit und „Fireclay“-Mineral. Der „Ballclay“ hat eine bessere Kristallisation als „Fireclay“ und muss morphologisch als schlecht kristallisierter Kaolinit beurteilt werden. Das „Fireclay“-Mineral hat auch einen viel niedrigeren Brennpunkt als der grob kristallisierte Kaolinit.

Die Interferenzlinien der Röntgenspektren und die Infrarotbanden von „Fireclay“-Mineral und „Ballclay“ unterscheiden sich nicht wesentlich vom Kaolinit. Sie sind infolge der Unordnung im Gitter breiter (Abb. 4; D 12). Die charakteristische endotherme Reaktion der DTA liegt bei diesen Mineralen zwischen 550 bis 560° C, d. h. niedriger als beim Kaolinit (Abb. 6; D 12).

Halloysite haben in der Technik nicht die Bedeutung wie die Kaolinite, da sie bis jetzt seltener in grossen Lagerstätten gefunden wurden. Bei Temperaturen über 40° C setzt die Dehydratisierung und Umwandlung in Metahalloysit ein. Durch die grössere Unordnung im Halloysitgitter tritt das zweite endotherme Minimum der Kurve im Bereich von 600° C früher als beim Kaolinit bzw. „Fireclay“-Mineral auf. Die Kurvenasymmetrie nimmt ausserdem zu, ein Effekt, den man auch bei schlecht kristallisiertem Kaolinit beobachtet. Der (020)-Röntgenreflex des Halloysits ist sehr breit, asymmetrisch und besitzt eine starke Intensität. Gemeinsam mit dem breiten, aber sym-

metrischen (001)-Basis-Reflex sind dies die wichtigsten Interferenzen im Spektrum des Halloysits, da alle anderen Reflexe eine geringere Intensität und sehr breite Linien aufweisen.

Als weiteres Kennzeichen für die Unterscheidung von Halloysit und Kaolinit dient die Teilchenform. Bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung erscheinen die Halloysitkristalle als Röhrenchen. Die röhrenchenförmige Gestalt des Halloysits ist dadurch bedingt, dass die Hydroxylionen der Oktaederschicht in Richtung der  $b_0$ -Achse eine Strecke von 8,62 Å einnehmen, während die sechs Sauerstoffatome der Si-O-Tetraederschicht 8,93 Å benötigen. Da beim Halloysit die Schichtpakete durch Wassermoleküle (Abb. 1) voneinander getrennt werden (Schichtpaketabstand 5,74 Å), ist die Kraftwirkung zwischen den Schichten sehr gering, so dass eine Streckung der Oktaederschicht nicht möglich ist und dadurch gekrümmte Netzebenen zustande kommen. Beim Kaolinit dagegen treten keine Wasserschichten zwischen den Schichtpaketen auf, so dass die Kraftwirkungen gross genug sind (der Abstand beträgt nur 2,86 Å), um eine Streckung der Al-OH-Oktaederschicht und damit die Ausbildung plättchenförmiger Kristalle zu ermöglichen.

Im Infrarotspektrum unterscheidet sich Halloysit von Kaolinit durch das Fehlen der Bande bei 940  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 5). Ein weiteres Kennzeichen für Halloysit ist die schlechtere Auflösung der Banden bei 1034 und 1010  $\text{cm}^{-1}$ . Im Spektralbereich zwischen 833 bis 416  $\text{cm}^{-1}$  unterscheidet sich Kaolinit von Halloysit nicht wesentlich.

Der röhrenchenförmige Halloysit kann ausserdem mit Hilfe der Elektronenbeugung von dem plättchenförmigen Kaolinit unterschieden werden.

Aus dem Erwähnten folgt, dass mehrere Methoden zur Unterscheidung der Tonminerale der Kaolin-



Abb. 9: Halloysit und Metahalloysit aus Martinsberg in Ungarn (Nr. 5/6).



Abb. 10: Halloysit und Metahalloysit aus Capalbio in Italien (Nr. 690).

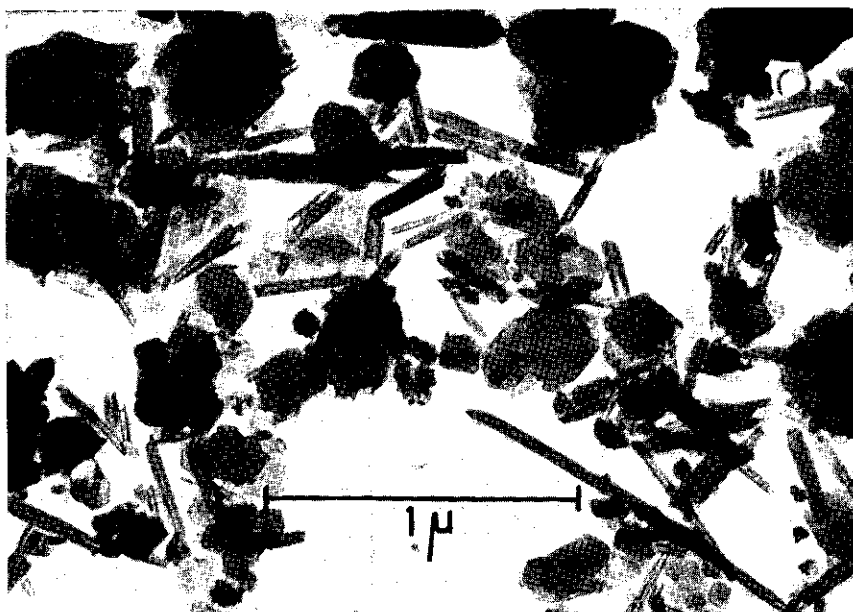


Abb. 11. Roter Ocker aus Tasmanien; Fraktion  $< 2\mu$

gruppe benutzt werden müssen, um ein zuverlässiges Analyseergebnis zu erzielen.

Die Röntgenaufnahmen von einigen Halloysiten (Abb. 4) zeigen, dass die Intensität der Spektren nach dem Trocknen des Halloysits ( $4 \text{ H}_2\text{O}$ ) bei  $105^\circ \text{ C}$  und Ueberführung in Metahalloysit ( $2 \text{ H}_2\text{O}$ ) stark zugenommen hat, wobei sich die Lage der d-Werte (001) von  $10 \text{ \AA}$  auf  $7,30 \text{ \AA}$  und (003) von  $3,36 \text{ \AA}$  auf  $2,43 \text{ \AA}$  verschoben hat. Im Elektronenmikroskop zeigt der Halloysit von Martinsberg in Ungarn (Abb. 9) dünne und lange Röhrchen, während der von Capalbio in Italien (Abb. 10) kurze und dicke besitzt.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen führen zu dem Ergebnis, dass die Identifizierung von Kaolinit und Halloysit in den Sedimenten nicht so leicht ist, wie aus den in der Literatur erwähnten Kennzeichen zu erwarten wäre. Die Infrarotspektroskopie ist für quantitative Unter-

suchungen zu unempfindlich, da sich die Absorptionsbanden bei den Gemischen nicht wesentlich unterscheiden (Abb. 5).

Diese können aber elektronenoptisch durch ihre verschiedene Teilchenform zuverlässig bestimmt werden (Abb. 11).

Die Differentialthermoanalyse ist zur Bestimmung der Tonminerale in Böden kaum geeignet, da die Analyseergebnisse von der Teilchengröße, Zusammensetzung und dem Ordnungsgrad der Kristallite abhängig und wichtiger für die Ausbildung des Diagramms sind, als für die Art des Kaolin-Mineral. Eine weitere Schwierigkeit tritt dort auf, wo die Kaolinitteilchen mit amorphen Substanzen überzogen oder mit Verwitterungsresten stark vermengt sind. Dies führt zu unterschiedlichen Werten, die durch die Verminderung der Wärmeleitfähigkeit in der betreffenden Probe bedingt sein können.

Die Röntgenspektren werden durch Beimengungen nicht so stark gestört wie bei der DTA. Sie ermöglichen, die besser geordneten von den schlechter geordneten Halloysiten zu unterscheiden, lassen jedoch die Identifizierung sehr feiner, gut kristallisierter Kaolinite von schlecht kristallisierten Kaoliniten des „Fire-clay“-Typus nicht zu.

Elektronenoptisch lässt sich die Bestimmung des Kaolinites und Halloysits weit besser als mit allen anderen Methoden sichern.

Sehr umfangreiche Untersuchungen mit tropischen Böden, die wir durchgeführt haben, zeigen, dass sich z. B. in Java, Sumatra und Celebes dort Halloysit (Abb. 12) bildet, wo die jährliche Niederschlagsmenge 2000 bis 3000 mm betrug. In diesen Gebieten werden die Regenfälle nur von einer kurzen Trockenperiode (Monsun) unterbrochen. In den zahlreichen Proben aus Brasilien, Kuba, Ceylon, Ecuador, Fidschi-Inseln,

Borneo, Kongo, Cook-Inseln, Australien, Surinam usw. wurden nur selten Halloysite, dafür aber sehr feiner Kaolinit (Abb. 13) gefunden.

Diese Gebiete sind im Laufe eines Jahres einer längeren Trockenperiode unterworfen. Anscheinend bildet sich aus dem Muttergestein bei rascher Verwitterung unter feuchten und heißen tropischen Bedingungen ohne Dürreperioden erst Halloysit und kein Kaolinit. Allophan kann als Vorstufe bei der Bildung von Halloysit auftreten. Unter Allophan versteht man röntgenamorphe Tonfraktionen (Abb. 4, 513), die aus Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure mit wechselndem Gehalt an Wasser bestehen. Im Elektronenmikroskop zeigt er meist Aggregate (Abb. 14), die eine Häufung von runden Teilchen aufweisen.

Kaolinit ist im Gegensatz dazu ein Produkt der Verwitterung des Gesteins in Gegenden mit längerer Dürreperiode. Der Ordnungsgrad des

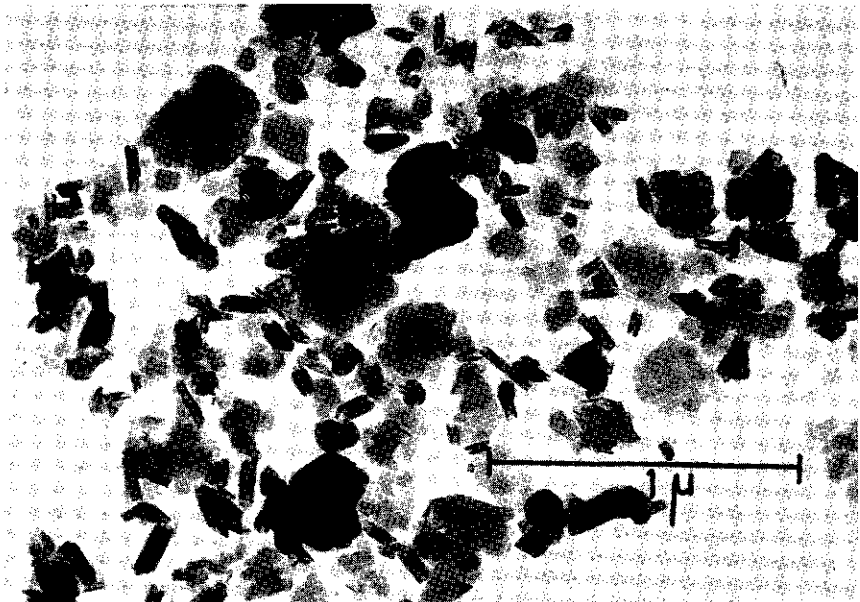


Abb. 12: Halloysit in der Bodenfraktion  $< 2\mu$  aus Jogjakarta; Java (Nr. 460).

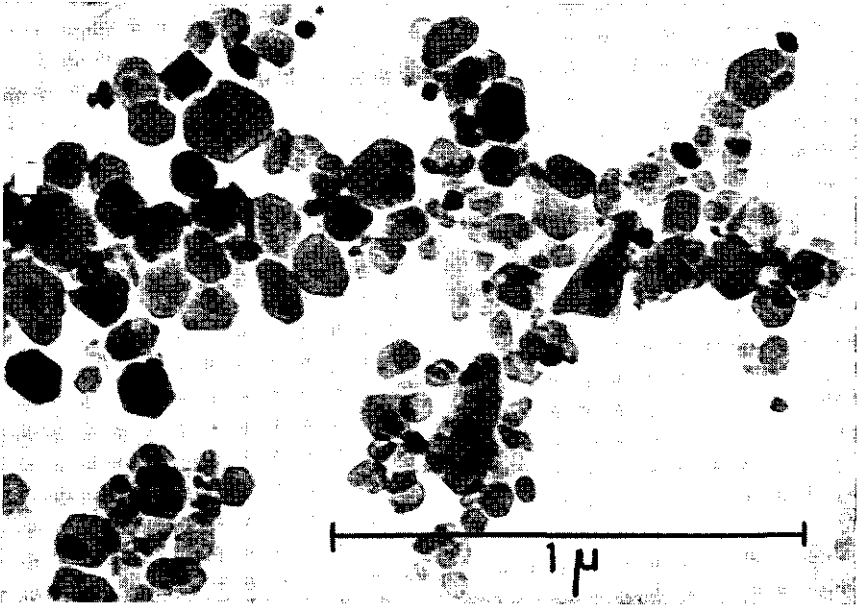


Abb. 13: Kaolinit in der Bodenfraktion  $< 2\mu$  aus Ecuador (Nr. 87)

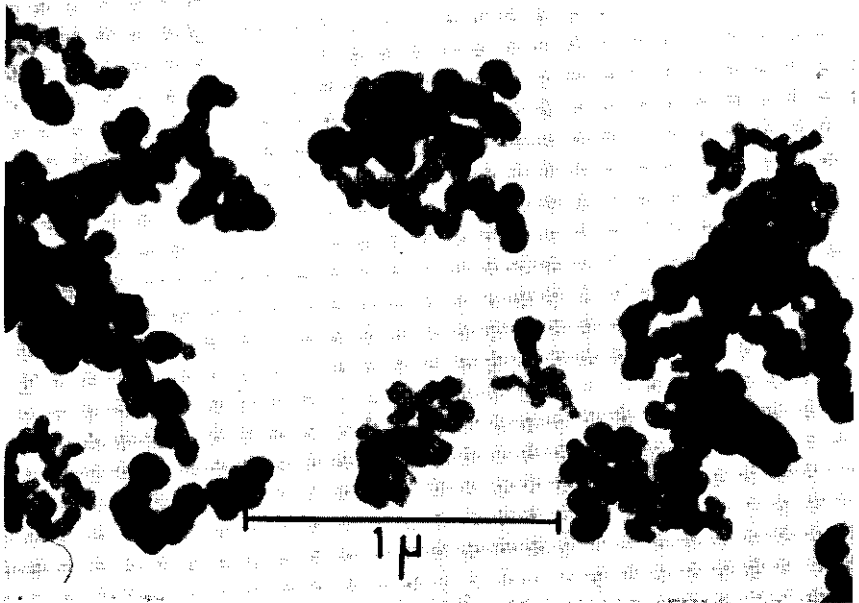


Abb. 14: Allophan aus Westtown in Neuseeland (Nr. 1316).

Kristallgitters hängt von den örtlichen Verwitterungsbedingungen ab, wie z. B. Reinheit der Verwitterungsagenzien, Konzentration, Begleitstoffe.

Ueber die Bildung von Kaolinitlagerstätten, die in allen Erdteilen gefunden werden und manchmal eine Mächtigkeit von einigen hundert Metern erreichen, wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

Die Identifizierung von Kaolinit, „Fireclay“-Mineral und Halloysit lässt sich allein mit Hilfe der Röntgenanalyse oder der DTA nicht durchführen, sie müssen durch elektronenoptische Untersuchungen ergänzt werden. Nur mit Hilfe der letzten Methode konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass in den Tropenböden Halloysit unter den erwähnten Bedingungen vorliegt.

Von der Teilchengrösse, Form und dem Kristallisationsgrad hängen

die verschiedenen Eigenschaften der Tone ab, wie Plastizität, Viskosität, Thixotropie, Bindefestigkeit usw. In der keramischen Anwendung wurde z. B. festgestellt, dass Halloysite mit langen Röhren unplastisch sind und die daraus hergestellten keramischen Materialien eine geringere Bruchfestigkeit besitzen, während solche mit kurzen röhrenförmigen Teilchen grosse Bruchfestigkeit zeigen. Für die Papierindustrie eignet sich der grobe röhrenförmige Halloysit nicht so gut wie der plättchenförmige Kaolinit.

Eine zuverlässige Tonanalyse ist nicht nur für die keramische Industrie, sondern auch für die Klassifikation der Böden, die Bodenmechanik und die Tonstratigraphie wichtig. Aus diesem Grund stellten wir uns die Aufgabe, durch Vergleichsuntersuchungen die verschiedenen Methoden auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.