

Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit.

Von

M. Mehmel in Rostock.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Mitteilung aus dem Min.-geol. Institut der Universität Rostock.)

I. Vorbemerkungen.

Im Rahmen der von C. W. Correns und seinen Mitarbeitern im Min.-geol. Institut in Rostock durchgeführten Untersuchungen an Tonen und Bodenproben machte es sich erforderlich, das Hauptaugenmerk auf die Erkennung und Identifizierung der Tonminerale zu legen. Von den verschiedenen Methoden, die von C. W. Correns im methodischen Teil des Meteorwerkes (1) eingehend beschrieben worden sind, haben sich als besonders brauchbar das optische und das röntgenographische Verfahren erwiesen. Beide Methoden bilden eine gegenseitige, wertvolle Ergänzung, insofern als dort, wo das optische Verfahren infolge der zu geringen Teilchengröße versagt, das röntgenographische Verfahren mit gutem Erfolge einsetzen kann (vgl. hierzu C. W. Correns (1)). Für die Anwendung der röntgenographischen Methode war es zunächst erforderlich, von den verschiedensten Tonmineralien Standardaufnahmen herzustellen. Dieser mühevollen Arbeit hat sich G. Nagelschmidt (2) unterzogen. Durch Verfeinerung des Aufnahmeverfahrens gelang es ihm, die verhältnismäßig geringen Unterschiede in den Diagrammen der einzelnen Tonminerale zu fixieren und für die Wiedererkennung in Gemischen nutzbar zu machen. Mit den Nagelschmidtschen Untersuchungen standen im guten Einklang die von J. W. Gruner (3) erhaltenen kristallstrukturellen Ergebnisse am Kaolinit. Außerdem konnten von Nagelschmidt selbst 2 mecklenburger Tone sowie vom Verf. etwa 50 Bodenproben der Meteorexpedition mit Erfolg identifiziert werden. In neuester Zeit wurde von U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm (4) gefunden, daß sich der Halloysit beim Erhitzen über 50° umwandelt. Das Umwandlungsprodukt soll nach den genannten Autoren Kaolinit sein. In bei 105° getrockneten Tonen dürfte demnach Halloysit nicht mehr nachweisbar sein. Sowohl von G. Nagelschmidt als auch vom Verf. wurde jedoch in derart vorbehandelten Proben »Halloysit« einwandfrei nachgewiesen. Die Klärung dieser Frage bildete den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung. Es wurde dabei festgestellt, daß das Umwandlungsprodukt des Halloysits nicht Kaolinit, sondern ein neues Mineral ist, das im folgenden als Metahalloysit bezeichnet werden soll.

II. Die Struktur des Halloysit.

Da die Röntgendiagramme von Halloysit und Kaolinit weitgehend ähnlich sind, so war es naheliegend die Struktur des Halloysits aus der des Kaolinit abzuleiten. Auch im Chemismus unterscheiden sich die beiden Mineralien nur dadurch, daß der Halloysit 2 Moleküle H_2O mehr enthält als der Kaolinit. Ein Vergleich der Interferenzen beider Mineralien (Tab. I) läßt erkennen, daß der Hauptunterschied in der Lage der 1. Inter-

Tabelle I. Vergleich der beobachteten Interferenzen von Halloysit, Kaolinit und Metahalloysit.

Halloysit			Kaolinit			Metahalloysit		
d (Int.) beob.	Index	$d_{\text{ber.}}$	d (Int.) beob.	Index ¹⁾	d nach Gruner	d (Int.) beob.	Index	$d_{\text{ber.}}$
40,1 (stst)	001	40,09	7,16 (st)	002	7,06	7,46 (st)	001	7,45
4,46 (st)	110	4,44	4,39 (mst)	110	4,39	4,41—	110	4,41
	111	4,31		111		4,45 (stst)	020	4,45
	020	4,46	4,17 (m)	021	4,21			
3,40 (m)	022	3,34				3,63 (m)	111	3,57
	003	3,36	3,56 (st)	004	3,57			
2,56 (m)	200	2,56				2,55 (m)	200	2,54
	201	2,59	3,36 (s)	113	3,35		201	2,54
	130	2,60	2,55	114	2,556		003	2,48
	004	2,52	(mst)	130			130	2,56
2,37 (ms)	201	2,38	2,48	202	2,491	2,32 (ms)	201	2,28
	114	2,35	(mst)	132			202	2,30
2,23 (ms)	220	2,22		132	2,341		040	2,23
	221	2,24	2,33 (st)			1,67 (ms)	310	1,66
	203	2,23	2,27 (mst)	201	2,272		203	1,64
	040	2,23					233	1,63
1,67 (ms)	310	1,67	1,97 (ms)	134	1,983		240	1,67
	240	1,68					204	1,64
	242	1,65	1,83 (s)	136	1,839	1,48 (m)	060	1,48
1,48 (m)	060	1,486					330	1,47
	330	1,480	1,78 (s)	008	1,785	1,27 (ms)	331	1,48
	332	1,482					400	1,27
1,28—	260	1,286	1,65 (st)	136	1,658		402	1,27
1,29 (s)	402	1,295		240			260	1,28
	400	1,280	1,61 (m)	208	1,61	1,23 (s)	421	1,24
1,23 (s)	420	1,230		311			422	1,22
			1,53 (m)	138	1,536			
				312				
			1,48 (st)	060	1,486			
				332				
			1,34 (s)	208	1,34			
				2.0.10				
				336				
			1,30 (m)	1.3.10	1,306			

1) Die Indizierung des Kaolinitdiagrammes wurde nach J. W. Gruner (3) vorgenommen.

ferenz beider Diagramme liegt. Während beim Kaolinit die 1. Interferenz bei $d = 7,16 \text{ \AA}$ beobachtet wird, tritt beim Halloysit dieselbe bei $d = 10,1 \text{ \AA}$ auf. Auf diese wichtige Interferenz beim Halloysit haben zum ersten Male U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm aufmerksam gemacht. Da die erste Interferenz beim Kaolinit nach Gruner den Index (002) erhält, so würde dies auf eine Aufweitung des Gitters in Richtung der c_0 -Achse hindeuten. Als weiterer Unterschied ist noch augenfällig eine Interferenz, die beim Kaolinit bei $d = 4,17 \text{ \AA}$ beobachtet wird, und die bei keinem der bisher untersuchten Halloysite auftritt. Versucht man nun die Interferenzen des Halloysits zu indizieren, so erhält man die in Tab. I angegebenen Indizes.

Als Gitterdimensionen ergeben sich dann die folgenden Werte:

Halloysit	Kaolinit (nach J. W. Gruner)
$a_0 = 5,20 \text{ \AA}; b_0 = 8,92 \text{ \AA}$	$a_0 = 5,14 \text{ \AA}; b_0 = 8,90 \text{ \AA};$
$c_0 = 10,25 \text{ \AA}; \beta \sim 100^\circ$	$c_0 = 14,50 \text{ \AA}; \beta = 100^\circ 12'$

Die Molekülzahl in der angegebenen Elementarzelle beträgt beim Halloysit $n \sim 2$, beim Kaolinit $n \sim 4$. Als Raumgruppe ergibt sich C_s^3 gegenüber C_s^4 beim Kaolinit. Die beiden Raumgruppen unterscheiden sich in der von E. Schiebold (5) angegebenen Aufstellung dadurch, daß in C_s^3 parallel (010) eine Schar Spiegelebenen auftritt, zwischen denen eine zweite nicht identische Schar von Gleitspiegelebenen liegt, während C_s^4 durch zwei Scharen identischer Gleitspiegelebenen charakterisiert wird. Man erkennt bereits daraus, daß trotz der guten Übereinstimmung der Gitterkonstanten in Richtung der a_0 - und b_0 -Achse eine Ableitung der Halloysitstruktur aus der des Kaolinites lediglich durch Veränderung der c_0 -Parameter wenig Erfolg verspricht, da ja die Symmetrie des Gitters eine andere ist. Ein Vergleich von berechneten und beobachteten Intensitäten, auf den hier nicht näher eingegangen werden soll, bestätigte diese Vermutung.

Von den zahlreichen geometrischen Anordnungsmöglichkeiten der Atome von 2 Molekülen Halloysit in der Raumgruppe C_s^3 läßt sich eine angeben, die der Verteilung der Atome beim Kaolinit weitgehend ähnlich ist. Die näherungsweise bestimmten Atomkoordinaten dieser Anordnung sind in Tab. II wiedergegeben.

Ein Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, wie er in Tab. III für eine Anzahl Netzebenen angegeben ist, ergibt eine hinreichende Übereinstimmung¹⁾. Auf eine weitere Korrektur der Atom-

1) Auch zahlreiche andere Netzebenen, die zwecks Platzersparnis nicht besonders angeführt sind, ordnen sich in guter Übereinstimmung ein.

parameter wurde aus diesem Grunde verzichtet, da sie prinzipiell an der Struktur nichts ändern.

Tabelle II. Atomparameter für Halloysit.

Atom	Symmetrie d. Lage	Freiheits- grade	Θ_1	Θ_2	Θ_3
Al	C_1	3	90°	60°	0°
Si	C_1	3	3	60	— 160
OH _I	C_1	3	— 16,5	— 60	42,5
OH _{II}	C_s	2	— 16,5	0	42,5
OH _{III}	C_1	3	— 16,5	120	143
OH _{IV}	C_1	3	— 16,5	— 60	— 42,5
OH _V	C_s	2	— 16,5	0	— 42,5
O _I	C_s	2	102	0	— 135
O _{II}	C_1	3	12	90	— 135

Tabelle III. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten.

Index	Int. ber.	Int. beob.	$d_{\text{beob.}}$	Index	Int. ber.	Int. beob.	$d_{\text{beob.}}$
001	240	stst	10,10	310	2	ms	1,67
110	40	st	4,46	240	10		
111	40			242	6		
020	150			060	28		
022	70	m	3,40	330	30	m	1,48
003	5			332	3		
200	70	m	2,56	260	15	s	1,29
201	20			402	15		
130	40			400	0,2		
004	20	s	1,23	420	1,4	s	1,23
20 $\bar{1}$	43			11 $\bar{1}$	3		
220	20	ms	2,23	021	2	—	—
221	7			023	7	—	—
203	7			331	0,2	—	—
040	40			332	1,7	—	—

In Fig. 1 ist die Projektion der angegebenen Struktur auf die Ebene (010) wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß der Halloysit in Richtung der c_0 -Achse aus abwechselnden Schichten von $H_2Si_2O_5$ und $Al(OH)_3$ aufgebaut ist, die hauptvalenzmäßig nicht miteinander verknüpft sind und deren Abstände voneinander annähernd dem Abstand zweier $(OH)_4Si_2Al_2O_5$ -Schichten im Kaolinit entsprechen¹⁾. Das erheblich ge-

1) Anm. während der Korrektur: Auch U. Hofmann nimmt nach einer brieflichen Mitteilung eine derartige Aufteilung der Schichten an.

ringere spez. Gewicht ($\sim 2,0$) gegenüber Kaolinit (2,6), sowie die größere Angreifbarkeit gegenüber Säuren und die von U. Hofmann (4) beschriebene Wasserabgabe bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (50°) stehen mit der Struktur im Einklang.

III. Die Struktur des Metahalloysits.

Von besonderem Interesse war der Metahalloysit, einmal weil er sicher in zahlreichen bei 105° getrockneten Ton- und Bodenproben vorliegt und zum anderen, weil er nach U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm (4) in seiner chemischen Zusammensetzung, im thermischen Verhalten und im Debye-Scherrer-Diagramm dem Kaolinit gleich sein soll. Auch von uns wurde eine Ähnlichkeit im Debye-Scherrer-Diagramm beobachtet (vgl. Tab. I). Ein größerer Unterschied ist durch die beim Kaolinit mit (021) indizierte Interferenz mit mittlerer Intensität gegeben, die J. W. Gruner (3) veranlaßte, dem Kaolinit die von ihm angegebene Atomanordnung zuzuordnen und die bei keinem der Metahalloysite beobachtet wird. Daneben sind noch eine Anzahl kleinerer Unterschiede vorhanden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Sie zeigen sich besonders in den d -Werten der Kaolinitinterferenzen (002), (004), $(11\bar{3})$ u. a.

Da beim Abbau des Halloysits 2 Moleküle Wasser bereits bei 50° heraustreten, so war zu vermuten, daß keine erheblichen Gitteränderungen eintreten. Es war daher naheliegend, die Struktur des Metahalloysits aus der des Halloysits durch Kondensation der $H_2Si_2O_5$ -Schichten mit den $Al(OH)_3$ -Schichten unter gleichzeitigem Austritt von Wasser abzuleiten. Unter Beibehaltung der Symmetrie des Gitters tritt dadurch nur eine Verkürzung der c_0 -Achse ein (vgl. Fig. 3a—c). Den Interferenzen des Metahalloysits können dann die in Tab. I angegebenen Indizes zugeordnet werden. Die Gitterdimensionen sind:

$$a_0 = 5,15 \text{ \AA}; \quad b_0 = 8,9 \text{ \AA}; \quad c_0 = 7,57 \text{ \AA} \quad \beta \sim 100^\circ.$$

Als Raumgruppe ergibt sich wiederum C_8^3 . In der Elementarzelle sind dann $n \sim 2$ Moleküle $(OH)_4Si_2Al_2O_5$ enthalten. Für die in Tab. IV angegebenen Atomparameter ergibt sich dann der aus Tab. V ersicht-

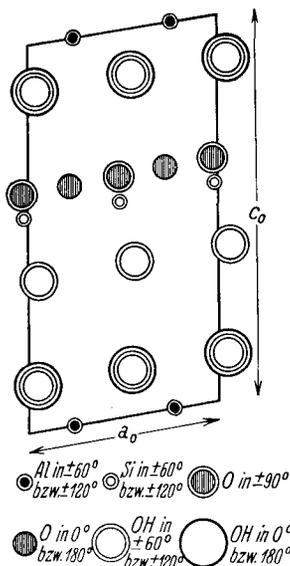


Fig. 1. Projektion der Halloysitstruktur auf die Ebene (010).

liche Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Man erkennt aus den angeführten Interferenzen, daß die Intensitätsverhältnisse durch die angegebenen Atomlagen hinreichend erfüllt sind.

Tabelle IV. Atomparameter für Metahalloysit.

Atom	Symmetrie der Lage	Freiheits- grade	Θ_1	Θ_2	Θ_3
Al	C_1	3	90°	60°	0°
Si	C_1	3	3	60	156
OH _I	C_s	2	-16,5	0	57,5
OH _{II}	C_1	3	-16,5	-60	-57,5
OH _{III}	C_s	2	-16,5	0	-57,5
O _I	C_s	2	102	0	-165
O _{II}	C_1	3	12	90	-165
O _{III}	C_1	3	-16,5	-60	57,5

Tabelle V. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten von Metahalloysit.

Index	Int. ber.	Int. beob.	$d_{\text{beob.}}$	Index	Int. ber.	Int. beob.	$d_{\text{beob.}}$
001	123	st	7,46	060	28	m	1,48
110	39	stst	4,41	330	2		
020	173		4,45	331	8		
11 $\bar{1}$	45	m	3,63	400	1	ms	1,27
002	2	—	—	402	9		
				260	16		
200	77	m	2,55	421	0,1	s	1,23
201	34			422	4		
003	40			004	9		
130	27			222	4	—	—
20 $\bar{1}$	37			420	1	—	—
202	6	m-	2,32	403	6	—	—
040	43	ms		022	1	—	—
310	2						
20 $\bar{3}$	11						
233	5	ms	1,67				
240	14						
204	8						

In Fig. 2 ist die Projektion der Struktur auf die Ebene (010) wiedergegeben. Ein Vergleich mit der Struktur vom Halloysit ergibt, daß die beiden Schichten $H_2Si_2O_5$ und $Al(OH)_3$ unter Austritt von Wasser zu einer Schicht hauptvalenzartig verknüpft sind. Die Verknüpfung

erfolgt über das O_{III} -Atom, das sich in Brückenstellung befindet. Die Schicht entspricht dann der Formeleinheit $[(OH)_4Si_2Al_2O_5]_2$. Der Abstand zweier solcher Schichten ist entsprechend demjenigen beim Kaolinit.

IV. Beziehungen zwischen Kaolinit, Halloysit und Metahalloysit.

Ein Vergleich der Strukturen von Kaolinit, Halloysit und Metahalloysit läßt sich am einfachsten an Hand der in Fig. 3 dargestellten schematischen Projektionen dieser drei Strukturen auf die (100)-Ebene durchführen. Man erkennt daraus ohne weiteres, daß die Unterschiede zwischen Kaolinit und Halloysit nicht nur in der Differenzierung der einzelnen in der c_0 -Richtung aufeinanderfolgenden Schichten des letzteren größer sind, sondern daß auch die Symmetrie eine andere ist. Weniger hervorspringend sind die Unterschiede zwischen Kaolinit und Metahalloysit. Die Schichten bilden bei beiden die gleiche chemische Einheit, auch sind sie in ihrem Aufbau

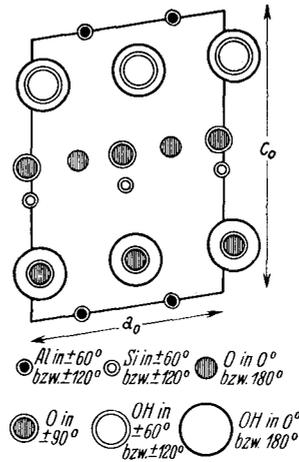


Fig. 2. Projektion der Struktur von Metahalloysit auf die Ebene (010).

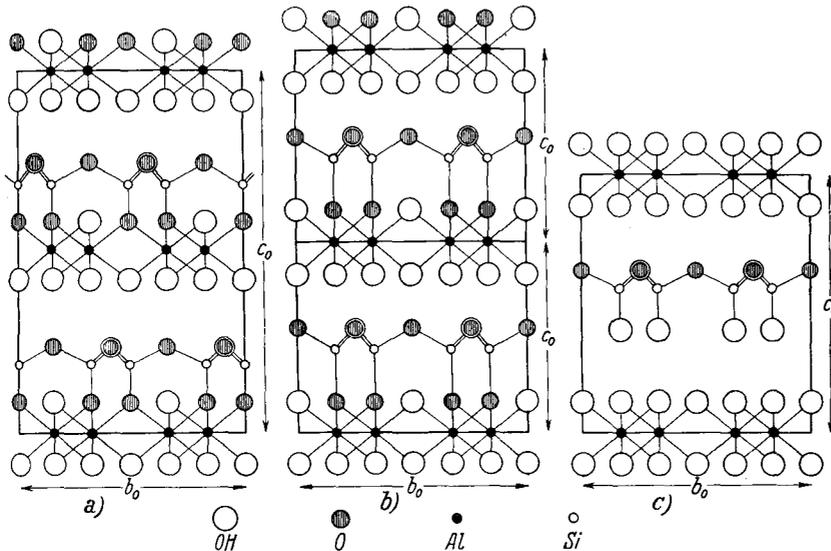


Fig. 3. Schematische Darstellung der Projektionen auf die Ebene (100). a) vom Kaolinit, b) vom Metahalloysit, c) vom Halloysit.

sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Symmetrie. Während beim Metahalloysit Spiegelebenen auftreten, zeigt der Kaolinit nur Gleitspiegelebenen.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß die physikalischen Daten wie spez. Gewicht u. a. wenn nicht vollkommen gleich so doch mindestens sehr ähnlich sind, und daß sich der thermische Abbau analog verhält. Ein außerordentlich empfindliches Kriterium ist aber in solchen Fällen immer die Optik. Aus diesem Grunde wurden Messungen der mittleren Brechungsindizes im monochromatischen (*Na*-)Licht nach der Einbettungsmethode an Halloysiten und deren Abbauprodukten (Metahalloysiten) verschiedener Vorkommen durchgeführt und mit denjenigen von Kaolinit verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. VI zusammengestellt.

Tabelle VI. Brechungsindex von Halloysit, Metahalloysit und Kaolinit.

Vorkommen	I	II
Halloysit von Djebel Debar ¹⁾	1,526 ± 0,002	1,549 ± 0,002
Halloysit vom Herrenberg b. Aachen	1,533 ± 0,002	1,549 ± 0,002
Halloysit von Elbingerode ²⁾	1,528 ± 0,002	1,550 ± 0,002
Halloysit von Fanatima, Argentinien	1,542 ± 0,002	1,551 ± 0,002
Halloysit Galmei Grube Tarnowitz	1,534 ± 0,002	1,549 ± 0,002
Kaolinit von Zettlitz	1,566 ± 0,002	

I. n_D vom Halloysit bzw. Kaolinit ohne Vorbehandlung (bzw. Vorbehandlung unbekannt).

II. n_D vom Metahalloysit (bei 105° entwässert).

Man erkennt daraus, daß sich die Brechungsindizes des Metahalloysits denjenigen des Kaolinites zwar nähern, daß aber in keinem der untersuchten Vorkommen der Brechungsindex des Kaolinites auch nur innerhalb der möglichen Fehlergrenze erreicht wird. Noch auffallender sind die Unterschiede in der Doppelbrechung beider Mineralien. Während beim Kaolinit von Zettlitz bei 0,01 mm Dicke eine Doppelbrechung von 0,004 bestimmt wurde, ist dieselbe beim Metahalloysit selbst bei einer Dicke von 0,02 mm noch so gering, daß sie mit Hilfe des Berek-Kompensators nicht mit Sicherheit gemessen werden kann. Die Optik gibt demnach einen weiteren sehr wichtigen Anhaltspunkt dafür, daß der Metahalloysit kein Kaolinit ist.

1) Eine Probe dieses Vorkommens wurde mir von Herrn Dr. U. Hofmann freundlichst zur Verfügung gestellt.

2) Der Brechungsindex des Halloysits vom gleichen Vorkommen wird von Erdmannsdörffer (6) zu 1,515—1,528 angegeben.

Über das Auftreten von Metahalloysit in der Natur und seine Entstehungsmöglichkeiten soll an anderer Stelle noch ausführlich berichtet werden. Bei gewissenhaftem Arbeiten nach der von G. Nagelschmidt beschriebenen Methode ist es in den meisten Fällen möglich, auch in einem bei 105° getrockneten Tone zu entscheiden, ob Metahalloysit oder Kaolinit vorhanden ist, wenn die Konzentration nicht zu gering ist.

V. Zusammenfassung.

An Hand von röntgenographischen Untersuchungen werden die Strukturen von Halloysit und Metahalloysit bestimmt. Die Struktur des Metahalloysit ist ähnlich derjenigen von Kaolinit, unterscheidet sich aber von letzterer durch die Symmetrie. Die Raumgruppe ist C_s^3 gegenüber C_s^4 beim Kaolinit. Die einzelnen Schichten sind in ihrem Bau denjenigen von Kaolinit sehr ähnlich. An Hand optischer Daten kann ebenfalls gezeigt werden, daß der Halloysit beim Abbau nicht in Kaolinit übergeht. Der Metahalloysit erweist sich sowohl optisch als auch röntgenographisch nur dem Kaolinit ähnlich, aber nicht identisch.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. C. W. Correns für die wertvollen Anregungen bestens zu danken. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sei für die zu diesen Untersuchungen freundlichst bereitgestellte Röntgenapparatur bestens gedankt.

Literatur.

1. Correns, C. W., Wissenschaftl. Ergebn. d. Deutschen Atlantischen Expedition 1925—1927, Bd. III, im Druck.
2. Nagelschmidt, G., Röntgenographische Untersuchungen an Tonen. Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 120—145.
3. Gruner, J. W., The Crystal Structure of Kaolinite. Z. Kristallogr. (A) **83** (1932) 75—88.
4. Hofmann, U., Endell, K., und Wilm, D., Röntgenographische und Kolloidchemische Untersuchungen über Ton. Angew. Ch. **47** (1934) 539—547.
5. Schiebold, E., Über eine neue Herleitung und Nomenklatur der 230 Raumgruppen mit Atlas. Abh. math.-physik. Kl. sächs. Adad. Wiss. Bd. 90, Nr. 5, Leipzig 1929.
6. Erdmannhörffer, O. H., Halloysit von Elbingerode. Chemie d. Erde **5** (1930) 1—3.

Rostock, den 16. Oktober 1934. Min.-geol. Institut der Universität.

Eingegangen den 18. Oktober 1934.