

# Chemisch-Genetische Probleme der Ton- und Kaolinforschung

V o n D r. E. D i t t l e r  
Professor der Mineralogie an der Universität Wien

---



**B e r l i n**

Verlag der Tonindustrie-Zeitung, Berlin NW 21, Dreysesstraße 4

Der äußere Mantel unserer Erdrinde erweist sich bekanntlich nicht als ein starres totes Gebilde, wie ein solches Oberflächenbeobachtungen wohl vorzutäuschen vermögen, sondern auch hier herrscht wie überall in der Natur dauernd Bewegung. Die Gesteine der Erdkruste unterliegen den mannigfaltigsten Umsetzungen; ihre Bestandteile werden in verschiedenstem Grade und mit wechselnder Geschwindigkeit umgewandelt oder auch völlig zerstört. Es ist hier nicht der Ort, um auf die neuen Anschauungen über jene Kräfte einzugehen, welche den Verwitterungsvorgang der Gesteine vorbereiten. Nach wie vor haben wir in der Lockerung des Gesteinsgefüges durch **Sonnenbestrahlung, Sprengung durch Frost und biologische Vorgänge** jene Faktoren vor uns, welche das Gestein für die chemische Verwitterung erst angreifbar machen.<sup>2)</sup> Wir wenden uns vielmehr sogleich dem Thema unseres Vortrages zu und wollen uns zunächst mit den Produkten der chemischen Verwitterung befassen.

Die Rückstände der chemischen Verwitterung zeigen auf den ersten Blick eine außerordentliche Mannigfaltigkeit in bezug auf Genesis und Beschaffenheit. Es lassen sich aber im wesentlichen zwei Hauptrichtungen erkennen, nach denen die chemische Verwitterung die Gesteine zu zersetzen im Stande ist.

Auf der einen Seite steht diejenige Art der Verwitterung, die zur Ausbildung von wasserhaltigen **Aluminium-Kieselsäurekomplexen** führt, denen fast stets Eisen beigemischt ist, während freie Tonerde ganz oder fast ganz zu fehlen scheint. Diese Aluminium-Eisen-Kieselsäurekomplexe werden kurzweg als **Ton** oder neuerdings auch als **Siallite**<sup>3)</sup> bezeichnet. Es ist die tonige Verwitterung. Fehlt das Eisen im Endprodukt und liegt ein definiertes Verhältnis zwischen Tonerde und Kieselsäure vor, so erhalten wir Verwitterungsrückstände, die wir kurzweg mit dem Namen **Kaolin** bezeichnen.<sup>4)</sup>

---

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag am 27. Mai 1932.

<sup>2)</sup> E. Blanck, Bodentehre II, 1929.

<sup>3)</sup> H. Harrassowitz, Laterit, Fortschr. d. Geol. u. Pal. IV, 1926.

<sup>4)</sup> Fr. Behrend und G. Berg, Chemische Geologie, 297 ff. 1927.

Was zunächst die Namen Kaolin und Kaolinit betrifft, so ist es unter den Mineralogen üblich, unter dem Namen Kaolin (Nakrit, Pholerit) das Mineral und unter Kaolinit das kaolinführende Gestein zu verstehen. Für die Technik ist eine solche Trennung der Begriffe vorläufig nicht brauchbar, weil sie den Begriff Kaolin sowohl für das rohe als auch für das geschlämmte Material anwendet. Es werden in der Technik tatsächlich zwei verschiedene Materialien mit ein und demselben Namen bezeichnet, denn das geschlämmte Material enthält ja eine starke Anreicherung des Minerals Kaolin, das sich von dem rohen Gestein Kaolinit weitgehend unterscheiden kann. Aus diesem Grunde sollte auch die Technik die Trennung der beiden Begriffe einführen und das Rohmaterial Kaolinit nennen. Diese Feststellung ist wichtig, weil immer wieder in einschlägigen Arbeiten eine Begriffsverwechslung von Kaolin und Kaolinit statthat, die schon zu schweren Mißverständnissen geführt hat.

Reichliche Beimengungen von fremden Substanzen enthaltende Kaoline bezeichnet die Technik als Kaolintone (Feldspatresttone), im Gegensatz zu den Allophantonen, bei denen die Tonsubstanz nicht aus kristallisiertem Kaolin, sondern aus amorphen, kolloidalen Allophanen besteht, wobei wir nach van Bemmelen unter Allophanen solche wasserhaltige Tonerdesilikate verstehen, die in Salzsäure löslich sind und deren Tonerde-Kieselsäureverhältnis über die Zahl 2 des Kaolins nach unten oder nach oben hinausgeht ( $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,4 \text{ SiO}_2$  bis  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ SiO}_2$ ). Es wäre aber falsch, für diese Allophantone ein bestimmtes Kieselsäure-Tonerdeverhältnis anzugeben, wie das in der Literatur so oft geschieht. Um Kaolin von Allophan in den Tonsubstanzen zu trennen, bedient man sich bekanntlich der van Bemmelen'schen Methode der Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure, wobei man den salzsäurelöslichen Komplex A (Dichte der HCl ca. 1.10) als Allophan, den in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Anteil B mit Rücksicht auf seine Zusammensetzung, annähernd  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ , als Kaolin bezeichnet. Die dem Kaolin entsprechende Eisenverbindung wäre der Nontronit.

Die nach der jeweiligen Säurebehandlung kolloidal ausgeschiedene Kieselsäure muß hierbei durch Behandlung mit 10%iger Natronlauge wieder entfernt werden. Es ist klar, daß ein derartig roher Eingriff wie die Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure aus verschiedenen Gründen, deren Diskussion hier zu weit führen würde, keine genaue Trennungsmethode darstellt.<sup>5)</sup> Jedenfall haben Versuche, welche am Mineralogischen

<sup>5)</sup> L. K ö l b l, Tschermaks Min. Petrogr. Mitt. 37, 173, 1927.

Institut der Universität Wien ausgeführt wurden, bewiesen, daß auch reinster Zettlitzer Kaolin von 10%iger Salzsäure in der Siedehitze sehr beträchtlich angegriffen wird, wenn das Mineralpulver nur in genügend feiner Verteilung vorliegt.<sup>6)</sup>

Eine scharfe Trennung der verschiedenen Allophane ist auch heute noch nicht möglich, weil diese Stoffe in physikalischer, chemischer und geologisch-mineralogischer Beziehung allzu viele gemeinsame Eigenschaften aufweisen; es scheint auch in hohem Grade zweifelhaft, ob bei der Genesis der Kaoline zunächst allophanartige Kieselsäure-Tonerdegele entstehen, aus denen erst in späteren Stadien die Kaolinform hervorgeht, oder ob nicht vielmehr bei der Verwitterung des Feldspates direkt Kaolin gebildet wird, wie die neueren experimentellen Arbeiten zu beweisen scheinen.

Die von H. Harrassowitz vertretene Auffassung, daß aus Kalknatronfeldspaten durch Salzsäure leicht aufschließbare Allophane, aus Alkalifeldspaten hingegen der nur schwefelsäurelösliche Kaolin hervorgeht, ist in dieser strengen Form wohl unrichtig.<sup>7)</sup>

Daß das Problem „Entstehung und Beschaffenheit“ der beiden so nahe verwandten Minerale Ton und Kaolin trotz aller Bemühungen bis heute noch wenig gelöst ist, beweist die umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand. Bis 1900 waren es etwa 300 Arbeiten, und seit dieser Zeit ist die Anzahl der sich mit Ton und Kaolin beschäftigenden Studien nicht geringer geworden.<sup>8)</sup>

Die Chemie und Physik des Kaolins, sein Alter und seine Entstehung haben viele Forscher beschäftigt, aber wohl keines dieser Gebiete ist endgültig geklärt. Die umfangreiche Literatur erfordert, daß man den ganzen Komplex in einzelnen Teilfragen bearbeitet, um ein vollständiges Bild über den heutigen Stand der wissenschaftlichen Forschung des Kaolinproblems zu gewinnen. Erst dann kann man beurteilen, in welcher Richtung sich neue Arbeiten zu bewegen haben werden, um dem Ziele näher zu kommen.<sup>9)</sup>

Die außerordentlich wichtige geologische Bedeutung beider Vorgänge, der Ton- und der Kaolinbildung, tritt besonders in Erscheinung, wenn wir darauf verweisen, daß etwa 70 % der Sedi-

---

<sup>6)</sup> Siehe hierzu auch die interessanten Versuche von G. Keppeler und H. Gotthardt, Sprechsaal 64, 863, 1931.

<sup>7)</sup> H. Harrassowitz, Laterit, loc. cit. 255 bis 265.

<sup>8)</sup> Siehe H. Rössler, N. Jb. f. Min. BB. XV. 231. 1902, ferner A. Stahl, Arch. f. Lagerstättenforschung 12, 1912 und H. Niklas, Chemische Verwitterung der Silikate und Gesteine. Verl. f. Fachliteratur, Berlin 1912.

<sup>9)</sup> F. Kästner (Sprechsaal 60, 1927) hat in jüngster Zeit einen guten Überblick über die Genesis des Kaolins gegeben, dem wir nicht viel hinzuzufügen haben.

mente aus Tonsubstanz bestehen, während nur etwa 20 % auf Sandstein und der Rest auf Kalk und andere Sedimente kommen.

Eine zweite Art der Verwitterung, die zur Abscheidung mehr oder weniger reiner Aluminiumhydroxyde mit wechselnden Mengen von Eisenhydroxyd führt und die je nach der Zusammensetzung des Ursprungsgesteines auch gelegentlich vorwiegend nur Eisenhydroxyd mit Beimengungen von Aluminiumhydroxyd liefern kann, scheint sich unter besonderen klimatischen Bedingungen als Fortsetzung aus der tonigen Verwitterung zu entwickeln. Diese Verwitterungsart bezeichnen wir als **bauxitische** oder **lateritische**, allgemein als **allitische** Verwitterung. Die letztere Verwitterungsart hat als erste Vorbedingung ein tropisches oder subtropisches Klima und das Vorhandensein basischer Feldspate zur Voraussetzung. Unter den Bedingungen unseres mitteleuropäischen Klimas sind die Tone jedenfalls einer weiteren hydrolytischen Spaltung nicht mehr fähig, während in südlicheren Breiten die Hydrolyse der Tone mit der Temperatur entschieden wächst. Nach einmal eingeleiteter Hydrolyse vermag auch die Kohlensäure sich erheblich am Zerlegungsvorgang der Minerale zu beteiligen, indem sie einesteiis direkt Karbonate bildet, andererseits gebildetes Kalisilikat in Alkalikarbonat überführt und durch Zerstörung der kolloiden Überzüge von Aluminiumkieselsäuren einen vollständigen Zerfall in kolloide Tonerde und Kieselsäure herbeiführt.<sup>10)</sup>

Die Silikate werden bekanntlich durch Kohlensäure und verschiedene Humussäuren zersetzt, und zwar geht dieser Prozeß derart von statten, daß zunächst die Alkalien, hierauf das Kalzium und etwas später das Magnesium aus dem Silikat bzw. Gestein herausgelöst werden, wobei das Eisenoxyd gewöhnlich erst nach seiner Reduktion aus den Silikaten entfernt wird und so die Bildung eisenhaltiger Quellen sowie von Eisenoxydablagerungen bewirkt. Am wenigsten geklärt ist aber der Reaktionsmechanismus, der das Aluminium aus seinem silikatischen Zusammenhang löst und die Bildung von Aluminiumhydraten veranlaßt.

Während die alkalischen Erden und Alkalien befähigt sind, wanderungsfähige echte chemische Lösungen von, je nach den Bedingungen, wechselnder Konzentration zu bilden, zeigen Kieselsäure, Aluminium- und Eisenoxyd gewisse physikalische Eigenschaften, welche ein abweichendes Verhalten dieser Stoffe in den Verwitterungslösungen bedingen. Sie haben nämlich die Neigung, sehr schnell und bereits in geringen Konzentrationen

<sup>10)</sup> E. B l a n c k , Bodenlehre II, 202 (1929).

in kolloidale Lösungen überzugehen; ihr Wanderungsradius wird dadurch außerordentlich stark eingeschränkt gegenüber den molekulargelösten Stoffen, und sie bilden daher neben den ungelösten Mineralteilchen einen wesentlichen Bestandteil des Verwitterungsrückstandes der Gesteine.

Über die Kieselsäure unterrichten insbesondere die neueren Arbeiten von R. Willstätter, welcher nachwies, daß diese Säure tatsächlich imstande ist, echte Lösungen zu bilden, Lösungen, welche 5 bis 7 %  $\text{SiO}_2$  im molekulardispersen Zustand enthalten können.<sup>11)</sup>

Die molekulargelöste Monokieselsäure ist, soweit die bisherigen Laboratoriumsuntersuchungen erkennen lassen, nur bei einer ganz bestimmten  $\text{pH} = 2$  bis 3 beständig; in stärker saurem oder schwächer saurem Medium geht sie in Dikieselsäuren verschiedener Zusammensetzung und diese wieder durch Verkettung mehrerer Molekeln unter Anhydridbildung in Polykieselsäuren über. Daß auch in der Natur Monokieselsäuren existieren, zeigen die großartigen Verkieselungsvorgänge pflanzlicher und tierischer Reste, welche nur durch echte Lösungen einfachster Kieselsäuren erfolgen können.

Die zuerst rasch diffundierenden  $\alpha$ -Kieselsäuren gehen allmählich in langsamer diffundierende Formen und schließlich in die kolloide  $\beta$ -Form über, die uns als Opal bekannt ist. Für die Ton- und Bauxitbildung von Wichtigkeit ist jedenfalls die Feststellung, daß sich echte Kieselsäurelösungen unter geeigneten Umständen längere Zeit in molekulardisperser Form erhalten können und daher neben Alkalisilikaten an chemischen Reaktionen in den Verwitterungslösungen teilnehmen können. Die aus der molekulargelösten Kieselsäure entstehenden Sole sind Tröpfchenkolloide und sind in schwach sauren wie alkalischen Lösungen elektrisch negativ geladen. Durch allmähliche Steigerung des Säuregrades gelingt es, das Kieselsäuresol positiv umzuladen, ohne daß Ausflockung eintritt. Doch dürfte dies in der Natur wohl nie in Betracht kommen, und wir können daher davon absehen.

Die Dissoziationskonstanten der Kieselsäuren sind uns nicht oder nur unsicher bekannt. Nach der heutigen Auffassung ist die Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache, d. h. in wässriger Lösung wenig dissoziierte Säure; die mit ihr in den Silikaten verbundenen Kationen setzen bei der Hydrolyse reichlich  $\text{OH}^-$ -Ionen in Freiheit, was bekanntlich die alkalische Reaktion der Silikate bedingt. Es ist klar, daß derartige alkali-

<sup>11)</sup> R. Willstätter u. Mitarb. Ber. d. D. Chemischen Ges. 58, 2462 (1925), 61, 2280 (1928), 62, 2027 (1929).

sche Lösungen wieder lösend auf andere Silikate und selbst Quarz einwirken werden und den Fortgang der Verwitterung günstig beeinflussen.

Die **Tonerde** ist von den drei zur Kolloidbildung neigenden Hauptbestandteilen der Silikate unter den bei der Verwitterung herrschenden Bedingungen der am schwersten bewegliche; sie geht bei der Hydrolyse der Silikate schnell aus der molekularen in kolloide Lösung über, die elektrisch positiv geladen ist und daher bei der tonigen Verwitterung leicht und meist vollständig von der negativen kolloiden Kieselsäure ausgefällt wird. Allerdings kann diese gegenseitige Fällung verhindert werden, sobald ein Humussol als Schutzkolloid auftritt; dann kann der Fall eintreten, daß, wie in saurer Lösung, die Tonerde wandert und irgendwo anders abgesetzt wird, wie wir dies in den eigenartigen Bildungen der sogenannten „Ortsteine“ augenfällig beobachten können. Im Ortstein kann bekanntlich auch die Tonerde zusammen mit Eisenoxiden und Manganoxiden im Untergrund angereichert werden.

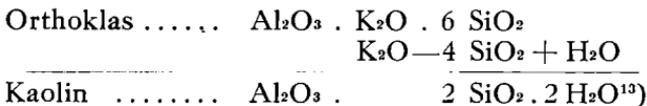
Es ist ferner die Annahme gerechtfertigt, daß die Tonerde als der verhältnismäßig beständigste Anteil bei der Verwitterung der Gesteine angesehen werden kann, so daß man häufig den Verlust oder Gewinn an anderen Komponenten im Verlaufe der Verwitterung im Vergleich mit der Tonerde berechnet. Weiterhin besitzt die Tonerde im Gegensatz zum Eisen, das sich ja sonst in vielen Eigenschaften der Tonerde ähnlich verhält, das wichtige Merkmal, daß sie keine Karbonate bildet, wodurch eine Lösung und Wanderung im Gegensatz zum Eisen wesentlich behindert wird. Mit der Schwefelsäure bildet sie hingegen leicht lösliche Verbindungen, und dort, wo sich bei der Zersetzung von Sulfiden freie Schwefelsäure bildet, kann eine mehr oder weniger vollständige Auslaugung der Tonerde aus den Zersetzungsprodukten zustande kommen, wie dies lokal bei manchen Kaolin- oder Bauxitbildungen der Fall ist.

Über die verschiedenen Tonerdehydrate und ihre Alterung mit dem Endprodukt Hydrargillit hat uns in verdienstvoller Weise G. F. H ü t t i g in Prag in den letzten Jahren eingehend berichtet. Seine Arbeiten gewinnen besondere Bedeutung, wenn wir versuchen, die für die Tonforschung so wichtige Adsorption von molekularen Kieselsäurelösungen an Tonerdehydrate einem näheren Studium zu unterziehen.

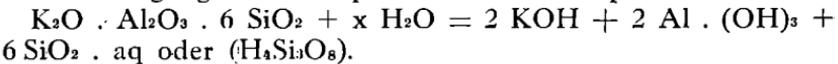
Als drittes Kolloid spielt im Ton das **Eisenoxyd** eine wichtige Rolle, das ja in den Silikaten im allgemeinen in zweiwertiger Form vorhanden ist und erst im Verlaufe der Verwitterungsvorgänge in die stabile dreiwertige Form übergeht, um dann, wie das Aluminiumhydroxyd, elektrisch positive, kolloide

Lösungen zu bilden. Die Form, in der das Eisen an der Zusammensetzung der Tone Anteil hat, ist nach Fr. Behrend und G. Berg noch recht unklar. Es ist z. B. nicht sicher, ob das Ferrihydroxyd bei der gegenseitigen Fällung der positiven Sole durch die Kieselsäure etwa einen Teil des Aluminiums vertritt oder ob eine selbständige Ausflockung Eisenoxyd-Kieselsäure stattfindet. Unsicher ist auch das Verhalten des Eisens unter reduzierenden Bedingungen, bei denen das Eisen also in zweiwertiger Form auftritt. Geht das Eisen auch in diesem zweiwertigen Zustand bei Verwitterungsvorgängen in kolloide Formen über und wird es zugleich mit der Tonerde ausgeflockt oder ist es in molekulardispenser Form vorhanden und wird es zunächst adsorptiv an das sich ausscheidende Tonerde-Kieselsäuregel gebunden? Über all diese Fragen wissen wir nichts. Im Gegensatz zum Tonerdehydrat ist der Stabilitätsbereich des Eisenhydroxyds jedenfalls ein begrenzter. Das aus sauerstoffarmen, tieferen Schichten an die Oberfläche gebrachte Eisenbikarbonat wird erst durch den Zutritt von Sauerstoff zerstört und als Eisenhydroxyd ausgeschieden. So ist das Eisen sehr viel leichter beweglich als das Aluminiumhydroxyd und kann unter geeigneten Umständen vollkommen aus dem Zersetzungsrückstand der Gesteine ausgelaugt werden.

Schon Haüy, Kennigott und Forchhammer haben als wichtigstes Ursprungsmaterial des Kaolins die Feldspate<sup>12)</sup> erkannt. Von letzterem stammt die erste Formulierung der Zersetzung des Orthoklases zu Kaolin:



R. Schwarz ist hingegen der Ansicht, daß der primäre Vorgang des Überganges von Feldspat in Kaolin auf einer restlosen Zerlegung des Feldspates in seine Komponenten beruht:



Daraus soll sich dann synthetisch Kaolin bilden.

Die eben erwähnte Art der Kaolinbildung verlangt also eine durchgreifende Hydrolyse, eine restlose Zerlegung des Feld-

<sup>12)</sup> Auch Nephelin, Skapolith und andere Silikate können zu Kaolin verwittern.

<sup>13)</sup> Orthoklas: 64,63 % SiO<sub>2</sub>, 18,49 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 16,88 % K<sub>2</sub>O. Daraus können 46,49 % Kaolin entstehen, der aus 46,50 % SiO<sub>2</sub>, 29,54 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 13,94 % H<sub>2</sub>O besteht. Bei diesem Prozeß gehen neben dem Kaliumoxyd 48,05 % SiO<sub>2</sub> verloren; die in den Lehrbüchern häufig angegebene Gleichung 2 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + 2 H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> = H<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 4 SiO<sub>2</sub> hat nur schematischen Wert, weil sich in erster Linie Alkalisilikat bildet, das später hydrolytisch zerlegt wird.

Die Umwandlung von Orthoklas in Kaolin ist mit einer Volumabnahme von 54,44 % verbunden; wird der Quarz sofort wieder abgeschieden, so beträgt die Volumabnahme nur 12,57 %. (Fr. Behrend u. G. Berg, loc. cit. 324.)

spatmoleküls in Kalium-, Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure.

Nach P. Schachtschabel und W. J. Vernadsky soll der einmal gebildete Kaolin beim Entwässern nicht mehr zerfallen, sondern in das Anhydrid übergehen nach der Gleichung  $2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  (Kaolinkern)<sup>14)</sup>. Beim Erhitzen mit Wasser bildet sich der Kaolin wieder zurück. Das würde also besagen, daß der Aufbau des Kaolins nicht im Sinne von R. Schwarz erfolgt, sondern aus den Feldspäten sofort Alumokieselsäuren entstehen, die ein stabiles Raumgitter besitzen.

R. Ganssen hat ferner gezeigt, daß, wenigstens in stark alkalischen Medien, bestimmte stöchiometrische Alumokieselsäuren existieren, wobei an je ein Mol Base und Tonerde mindestens drei Mol Kieselsäure gebunden wären, und daß bei sinkender Alkalität der Lösungen weiter Kieselsäure in kolloider Form an die Alumokieselsäuren angelagert wird; aber viel Anerkennung haben diese Folgerungen nicht gefunden. Die Schwierigkeit liegt eben darin, daß sich neben zweifellos Molekularreaktionen auch Kolloidreaktionen abspielen und daß das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{SiO}_2$ , je nach der Konzentration der Lösungen, ihrer Wasserstoffionenkonzentration und der Oberflächenenergie der sich kolloid ausscheidenden Gele, in hohem Maße schwankt. Dazu treten noch Unterschiede in der elektrischen Ladung und Größe der Teilchen sowie der nicht zu vernachlässigende Faktor der Menge der Elektrolyte und der ursprünglichen Mineralzusammensetzung, welche die Frage der Tonentstehung so unübersichtlich machen. Es liegen aber in neuerer Zeit wichtige Arbeiten vor, die eine allmähliche Klärung dieser Fragen erhoffen lassen.

R. Schwarz und A. Brenner<sup>15)</sup> besonders haben experimentell zu zeigen versucht, daß Aluminiumchlorid bzw. -acetat und Natriummetasilikat, unbeeinflusst von einem allenfalls vorhandenen Kieselsäureüberschuß, bei großer Verdünnung und in angenähert neutralem wässrigen Medium ein rasch kristallin werdendes Gel zur Ausfällung bringen, das Kaolinzusammensetzung hat. Besonders leicht soll diese Kaolinfällung dann eintreten, wenn auf ein Mol Tonerde wie im Feldspat 6 Mol Kieselsäure kommen. Wenn in wässrigem Medium in großer Verdünnung Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure aufeinander einwirken, tritt durch gegenseitige Flockung der entgegengesetzt geladenen Kolloide eine Ausfällung ein, welche bei

<sup>14)</sup> P. Schachtschabel, Chemie der Erde IV, 412, 1930.

<sup>15)</sup> R. Schwarz u. A. Brenner, Ber. d. D. Chem. Ges. 56, 1927 und Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 145, 304, 1925.

einem ursprünglichen Molverhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{SiO}_2$  die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hat, im Laufe der Zeit jedoch durch  $\text{SiO}_2$ -Aufnahme in  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  übergeht. Ist das ursprüngliche Molverhältnis aber  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$ , so fällt **sogleich ein amorpher Körper der Zusammensetzung des Kaolins aus**. Der Verfasser dieses Artikels hat diese Versuche überprüft und das Resultat voll bestätigen können; inzwischen ist es W. Noll gelungen, durch Erhitzen des amorphen Bodenkörpers im Autoklaven ( $200\text{--}250^\circ \text{C}$ ) kristallisierten Kaolin zu erhalten (Naturwissenschaften 366, 1932). Röntgenspektrographische Untersuchungen ergaben, daß die jungen Fällungen nur in frischem Zustand amorph sind, nach dreiwöchigem Stehen aber in den kristallinen Zustand übergehen. Aus der primären Adsorptionsverbindung entsteht allmählich eine kristalline Verbindung, die eine dem natürlichen Kaolin nahestehende Struktur besitzt.

Bei alkalischer Reaktion des Mediums flockt nur  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus, es bildet sich Bauxit. Aus den sehr wichtigen Versuchen von R. Schwarz und Mitarbeitern würde zu schließen sein, daß die Kaolinbildung eine kolloidchemische Flockung zwischen Tonerde- und Kieselsäuresol ist, nicht aber eine Ionenreaktion, wie etwa bei der Fällung der Tonerde durch Metallsilikate. Die Versuche zeigen, daß schwach saure, verhältnismäßig warme Sickerwässer die Kaolinbildung begünstigen müssen.

Anschließend daran haben dann R. Schwarz und R. Walcker<sup>16)</sup> festgestellt, daß eine Ausflockung von Kaolin nur bei einer Wasserstoffionenkonzentration von  $\text{pH} = 4,5$  bis  $5,2$ , also nur in schwach saurem Medium statthat. Die Azidität etwa  $3,8$  besitzt das Wasser, wenn es bei  $20^\circ \text{C}$  mit Kohlensäure gesättigt ist, wie es beim Regenwasser der Fall ist. Da diese Azidität durch im Wasser gelöste Karbonate etwas erniedrigt wird, darf man annehmen, daß unter bestimmten Umständen das die Zersetzung des Feldspates bewirkende atmosphärische Wasser gerade diejenige saure Reaktion besitzt, welche der Ausfällung des Kaolins günstig ist.

Jedenfalls ist soviel richtig, daß eine **Kaolinbildung in alkalischem Medium unmöglich** ist. In diesem Falle erfolgen vielmehr Ausscheidung des Aluminiums als Hydroxyd und Bauxitbildung, während andererseits in stärker saurem Medium eine gänzliche Abwanderung der Tonerde eintritt.

Danach hätte man sich die Kaolinbildung so vorzustellen, daß schwach kohlenensäurehaltige Wässer das Kristallgitter

<sup>16)</sup> R. Schwarz u. R. Walcker. Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 145, 304. 1926, R. Walcker, Dissertation, Freiburg 1925.

des Feldspates zunächst an irgendeiner Stelle angreifen, wo durch bei Annahme vollständiger Hydrolyse Sole des Aluminiumhydroxydes und der Kieselsäure entstehen; bei der oben angegebenen pH-Konzentration tritt Flockung zu Kaolin ein. Das Alkali und die überschüssige Kieselsäure wandern ab, oder letztere wird als Gel koaguliert. Vermutlich verlaufen die Reaktionen nach H. W. Kohlschütter<sup>17)</sup> topochemisch, d. h. der Feldspat wird, wie bei den bekannten Kaolinpseudomorphosen dieses Minerals, Molekül für Molekül durch unlösliche Kaolinmolekel ersetzt. Wesentlich erscheint mir hierbei die Feststellung, daß die Kaolinbildung nur bei einer ganz bestimmten Wasserstoffionenkonzentration erfolgt, die natürlich auch durch Schwefelsäure oder Humussäuren bedingt sein kann. Man kann sich dann auch sehr gut vorstellen, daß bei anderen Werten der pH-Zahl statt Kaolin Alumokieselsäuren, etwa vom Charakter der Allophan, gebildet werden.

Die Bildung aus Feldspat macht es begreiflich, daß gewisse, meist saure und feldspatreiche Eruptivgesteine wie Granit, Quarzporphyr, Liparit, Andesit, Gneise, aber auch feldspathaltige Sande und Konglomerate, viel seltener Basalte und Phonolite, also selbst basische Gesteine, in Kaolin oder in sogenannte Kaolinsandsteine umgewandelt werden. Wenn der Feldspatanteil z. B. von Pegmatiten nicht vollständig in Kaolin umgewandelt ist, dann ergibt sich ein Mineralgemenge, das wegen des noch vorhandenen Feldspatgehaltes technisch besonders verwertbar ist, wie z. B. der englische „Cornish“ oder „China Stone“ und manche deutsche Pegmatitvorkommen.

Der Kaolin befindet sich in der Natur entweder auf primärer oder sekundärer Lagerstätte, auf welcher letzterer er von seinem Ursprungsgestein her zusammengeschwemmt ist. Da auf diesen sekundären Lagerstätten sehr häufig eine Ausschlämmung der feinsten Kaolinbestandteile erfolgt war, enthalten diese Lagerstätten bekanntlich oft ein äußerst reines Material. Genetisch ist jedenfalls zwischen Kaolinsandsteinen auf primärer Lagerstätte und solchen sekundärer Lagerstätte zu unterscheiden, wobei die letzteren häufig viel reiner sind.

Verschiedene Theorien über die Kaolinbildung haben sich in den letzten Jahrzehnten Bahn gebrochen.<sup>18)</sup>

Die Theorien über die Kaolinbildung sind zweierlei Art:

Die Kaolinbildung ist entweder eine endogene und dann auf postvulkanische Prozesse zurückzuführen oder sie ist eine exogene. Die exogene Kaolinbildung wird bedingt durch:

- a) Zerstörung des Gesteinsmaterials durch Kohlensäure;

<sup>17)</sup> H. W. Kohlschütter, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 105, 1919.

<sup>18)</sup> Zum Teil wörtlich nach F. Kästner, Sprechsaal 60, 278, 1927.

b) durch Humussäuren bzw. andere organische Säuren (Zellulosederivate):

c) durch Schwefelsäure.

Alle drei Säuren wirken am intensivsten unter Humus- bzw. Braunkohlen- oder Moorbedeckung.

d) Die Kaolinbildung ist ein rein atmosphärischer Verwitterungsvorgang.

Zu Anfang dieses Jahrhunderts traten E. Weinschenk und H. Rösler für die alleinigen Ursachen der Kaolinbildung durch **postvulkanische Prozesse**, Pneumatolyse und Thermene Wirkung, also für eine rein „endogene“ Entstehung ein. In seiner umfangreichen Arbeit versuchte H. Rösler den Beweis zu erbringen, daß auch die weitestgehende Verwitterung niemals zu einer Kaolinbildung führen könne. Bei der Verwitterung der Granite z. B. erhielten sich die Feldspate meist noch sehr lange Zeit frisch, während die dunklen Bestandteile schon viel früher zerstört und fortgeführt würden. Auch geht nach H. Rösler der Kaolinisierung keinerlei mechanische Auflockerung voran, sondern die intensive chemische Zersetzung erfolgt im noch völlig festen Gestein. Ferner glaubte Rösler feststellen zu können, daß immer zuerst die Einsprenglinge und zuletzt erst die Grundmasse kaolinisiert werden. Alle diese Ergebnisse bezogen ihn, anzunehmen, daß Verwitterung und Kaolinisierung zwei grundverschiedene Vorgänge seien, ja sogar, daß halb kaolinisierte Gesteine durch normale Verwitterung nicht weiter kaolinisiert werden könnten. Ganz besonders aber betont er, daß die Kaolinbildung nach der Tiefe nicht abnehme, sondern sich unverändert fortsetze. Diese letzte Schlußfolgerung, welche einen normalen Verwitterungsprozeß von vornherein ausschließt, ist aber von vielen Forschern widerlegt worden.

Als weiteren Beweis führte dieser Forscher die kaolinisierende Wirkung der **Thermalwässer** an. Auch heute können wir diesen Vorgang verfolgen; doch geht er nur so langsam voran, daß die Kaolinisierung den viel heftiger wirkenden Gasexhalationen zugeschrieben werden muß, d. h. einer Zeit intensiver vulkanischer Tätigkeit, kurz nach dem Empordringen der Granite bzw. Quarzporphyre. So kommt Rösler zu dem Resultat, daß lediglich **postvulkanische pneumatolytische Prozesse** die Kaolinisierung herbeigeführt hätten.

Die Vertreter der postvulkanischen Theorie gehen nach E. Kästner sogar so weit, daß sie die Kaolinbildung in den **Graphitlagern von Passau** mit diesen Prozessen in engsten genetischen Zusammenhang bringen. Auch der Kaolin von Passau soll seine Entstehung pneumatolytischen Vorgängen verdanken, während der Graphit durch kontaktmetamorphe Um-

wandlung oder Einschmelzung bitumenreicher, sedimentärer Schichtgesteine und nicht aus Metallkarbonylen entstanden sei.

Hierzu nahmen M. L. Barvir und O. Stutzer auf Grund mikroskopischer Untersuchung Stellung. Beide konnten feststellen, daß der Graphit mit den Feldspaten innig verwachsen sei, was den Beweis gleichzeitiger Kristallisation erbringe. A. Stahl kommt andererseits zu dem Schluß, daß in Passau und analogen Vorkommen der Kaolin nebst den begleitenden Mineralien (insbesondere Nontronit) eine charakteristische Hutbildung in der Oxydationszone der Graphitlagerstätten, entstanden durch Oxydation des Pyrites, darstellt.

Von der überwiegenden Mehrzahl aller Forscher wird eine exogene Entstehung des Kaolins angenommen.

Gegen die Rösler'schen Anschauungen führt zunächst H. Stremme vom chemischen Standpunkte an, daß Kaolin nur durch die Wirkung schwacher Säuren gebildet werden könne, da alle starken Säuren die Tonerde des Feldspates lösen; so bildet Schwefelsäure Alunit und keinen Kaolin. Ferner erwähnt er die Zinnlagerstätten des Erzgebirges als Beispiel pneumatolytischer Bildung, wo die Feldspate völlig zersetzt sind und statt Kaolinisierung vielmehr eine Silifizierung eingetreten sei. (Greisenbildung.)

A. Stahl vertritt in seiner Abhandlung über die deutschen Kaolinlagerstätten die Ansicht, daß Pneumatolyse im Sinne Rösler's in keinem einzigen Falle als kaolinisierendes Agens in Frage komme. Er unterscheidet vielmehr zwischen endogenen Kaolinen, welche durch aus der Tiefe aufsteigende kohlenensäurehaltige Wässer entstanden, und exogenen Kaolinen, die durch Oberflächenzersetzung gebildet wurden. Bei den endogenen Kaolinen handle es sich wohl um postvulkanische Prozesse, aber nicht um eine Pneumatolyse, sondern vielmehr um Pneumatohydato-lyse. Die Mitwirkung von Wasser sei das erste Postulat bei der Kaolinisierung, denn Kaolin ist ja ein wasserhaltiges Alumosilikat. Auch die bei der Kaolinisierung häufig beobachteten Neubildungen der Minerale Opal, Chalcedon usw. sowie das stets vorhandene Eisenhydrat wären ohne Mitwirkung des Wassers unmöglich.

Beispiele derartiger pneumatohydato- gen gebildeter Kaoline seien die aus der Literatur bekannten Kaoline des Gießhübler Säuerlings, welche von H. Stremme und C. Gagel untersucht wurden, und eine ganze Reihe andere, wie z. B. die der Basaltgebiete des südlichen Fichtelgebirges und der nördlichen Oberpfalz. Diese Kaolinisierung wäre mit den nahen Basalteruptionen in engen Zusammenhang zu bringen.<sup>19)</sup>

<sup>19)</sup> Siehe hierzu die Arbeit von A. Stahl „Über die Verbreitung der Kaolinlagerstätten in Deutschland“.

Von Interesse sind in dieser Beziehung auch die neuesten Beobachtungen von G. E. Goodspeed und A. A. Weymouth über die Entstehung der Kaolinlagerstätte bei Spokane, Washington.<sup>20)</sup> Der Kaolin tritt hier in Gängen und Adern auf und ist zum Teil gewiß eine primäre Bildung, entstanden durch direkte Auskristallisation aus dem Magma. Solange das Magma alkalireich war, bildete sich Sericit; die letzten Phasen der emporgedrungenen Lösungen waren aber alkaliarm und so wasserreich, daß direkt Kaolin entstehen mußte.

Das Auftreten der grobblättrigen, Nakrit und Pholerit genannten Varietäten auf Zinnerzgängen und in Greisen, die Begleitung durch Topas, Turmalin und Flußspat und das Vorkommen der genannten Mineralien auf Erzgängen deuten gewiß auf eine bisweilen pneumatolytische Entstehung des Kaolins. Gewisse Kaoline (National Belle Mine) besitzen auch einen geringen Fluorgehalt! Auch das Zusammenvorkommen des Kaolins mit Kryolith am Petersdome von Pikes Peak, Colorado, spricht für eine pneumatolytische Genesis dieser meist kristallisierten Vorkommen.

Nach W. Vernadsky<sup>21)</sup> bleibt beim Erhitzen auf 550° das Kaolinmolekül  $Al_2Si_2O_7$  erhalten; nach E. Klever<sup>22)</sup> tritt Zerfall in  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  sogar erst bei 1050° ein. Eine Bildung des kristallisierten Kaolins (Nakrit, Nontronit) im pneumatohydrotischen Temperaturbereich wäre danach durchaus möglich.

Die Vertreter der zweiten Theorie der Kaolinbildung H. Stremme, A. Stahl, R. Lang und V. Selle sind der Ansicht, daß das einzige Agens, das zur Kaolinbildung führt, die Kohlensäure in Verbindung mit Humussäuren sei. H. Stremme zeigte in verschiedenen Abhandlungen, daß die Kohlensäure allein in keinem Falle imstande sei, die Bindung zwischen  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  im Feldspat zu lösen, wohl aber löse sie  $K_2O$  und führe die ungebundene Kieselsäure weg.

H. Stremme und V. Selle sind nach ihrer Theorie der Meinung, daß die einfache Oberflächenverwitterung ein Gestein zwar nicht zu Kaolin, zumindest aber in der Richtung auf Kaolin zersetzen könne. Es sei klar, daß der Gehalt an Kohlensäure der Atmosphären eine völlige Auslaugung der Alkalien sowie eine intensive Wegführung der Kieselsäure nicht bewirken könne. Schon G. Bischof, welcher die Kaolinisierung auf den Kohlensäuregehalt der filtrierenden Tagewässer

<sup>20)</sup> G. E. Goodspeed und A. A. Weymouth, Journ. of the Americ. Ceramic Society. Vol 11, 9 687, 1928.

<sup>21)</sup> W. Vernadsky, C. R. 178, 1082, 1924; diese Erhitzungsversuche leiden wohl hauptsächlich daran, daß der benutzte Kaolin nicht immer kristallisiert war.

<sup>22)</sup> E. Klever, Glastechn. Ber. 7, 85 (1929).

zurückführte, sagte unter anderem: „Der große Quarzgehalt der Kaoline käme daher, daß selbst die geringe Menge Kohlensäure in diesen Gewässern mehr von den Silikaten zersetze und mehr  $\text{SiO}_2$  ausscheide, als von den Gewässern aufgelöst und fortgeführt werden könne; daraus ergibt sich die Folgerung, daß je mehr Kohlensäure im Wasser vorhanden ist, um so mehr  $\text{SiO}_2$  im Kaolin zurückbleibt“. A. Stahl, welcher, wie oben erwähnt, ebenfalls die Kohlensäuretheorie vertritt, will die Trennung der Begriffe Kaolinisierung und Verwitterung gewahrt wissen. Nach ihm bleibt Kaolinisierung der weitere Begriff, während Verwitterung nur eine der vielen Möglichkeiten darstellt, die zur Kaolinisierung führen können. Größere Kaolinlagerstätten werden wohl kaum durch einfache atmosphärische Verwitterung entstehen, da die Menge der wirksamen Kohlensäure eine zu geringe ist und vor allem eine vor Abrasion und Ausschlammung schützende Decke fehlt. Diese Bedingungen sind nur unter Torfmooren erfüllt und führen uns zu der erweiterten Kohlensäuretheorie der „**Moor- und Humusverwitterung**“. Da in Moorwässern stets reichlich Kohlensäure vorhanden ist und die mit Kaolin häufig paragenetisch verbundenen Minerale Pyrit, Markasit, Siderit durchaus im Einklang mit Kohlenbedeckung stehen, da weiter durch sauren Humus Kaolin entsteht, so lag zunächst nicht das geringste Bedenken gegen diese Theorie vor.

Nach H. Stremme sind unter Moorbedeckung insbesondere drei Bedingungen für die Kaolinbildung erfüllt, nämlich das Vorhandensein von schwachen Säuren, genügendes Lösungswasser und Luftabschluß. **Kohlensäure, Humussäuren und Ammoniak** können die Kaolinisierung herbeiführen. Dazu käme neuerdings nach E. Blanck noch die **Schwefelsäure**.

Die Wirkung des Humus ist bei der Verwitterung eine verschiedene, je nachdem es sich um adsorptiv gesättigten oder ungesättigten Humus handelt. Wichtig erscheint vor allem der Umstand, daß die Humussubstanzen als Kolloide eine Schutzwirkung ausüben und dadurch Mineralstoffe zum Wandern veranlassen, die sonst nicht wandern.

Die Ansicht, daß Granit durch Rohhumus oder Moorsubstanzen kaolinisiert werden kann, hat ganz besonders E. Rammann vertreten<sup>23)</sup>.

Da meist aus dem Tertiär gebleichte Sande, Tone und Kaolinlagerstätten bekannt sind, hat man aus ihrem Vorkommen weitgehende Folgerungen hinsichtlich der Verwitterung, des Klimas und der Bodenbildungsbedingungen dieser geologischen

<sup>23)</sup> E. Rammann, Bodenkunde 3. Auflage 33, 1911.

Epoche gezogen. Insbesondere hat R. Lang geglaubt, schließen zu müssen, daß Braunkohle und Kaolin gegenseitig voneinander abhängige und genetisch eine Einheit darstellende Bodenbildungen der Tertiärzeit darstellen<sup>24)</sup>.

Daß unter Moorbedeckung tatsächlich eine Zersetzung der Gesteine in der Richtung auf Kaolin hin erfolgt, haben übrigens auch Beobachtungen an rezenten Kaolinvorkommen gezeigt. So bewiesen dies H. Stremme und Backofen am Teplitzer Quarzporphyr unter den Mooren des Erzgebirges und K. Endell an basischen Eruptivgesteinen. Speziell K. Endell zeigte in seinen Studien, daß durch die Überlagerung von Torf, Braunkohle und Steinkohle gewisse basische Eruptivgesteine (Basalte und Melaphyre der Rhön) im allgemeinen in der Richtung auf Kaolin zersetzt wurden. Durch die Überlagerung mit diesen Stoffen würden das Eisen und die Erdalkalien mehr oder weniger herausgelöst, hingegen wächst der Gehalt an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . In den ausgedehnten nordamerikanischen Kaolinvorkommen ist aber von einem solchen Zusammenhang zwischen Kaolin und Moorerde keine Rede und die Frage daher noch ungeklärt<sup>25)</sup>.

H. Stremme, A. Stahl u. a. betonen, daß die Humus-säuren chemisch inaktive Kolloide seien und nur als Reduktionsmittel fungieren, während das wesentliche Agens der Kaolinbildung die Kohlensäure der Moorbässer wäre.

Mit Hilfe der Theorie der **Moorverwitterung** läßt sich jedenfalls das so merkwürdige nesterbildende Auftreten der Kaolinlager erklären. Wie die Moore nur lokale, seltener größere Ausdehnung erlangende Gebilde sind, so finden wir auch selten zusammenhängende größere Kaolinkomplexe.

Die Humusstoffe werden durch Adsorption von Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, und zwar in warmem Klima sehr viel stärker als in gemäßigttem bis kaltem Klima. In diesem Zusammenhang ist es nicht unwichtig zu bemerken, daß nur dort eine Umwandlung des Primärgesteins zu Kaolin eintritt, wo die Mächtigkeit des Moors nicht zu groß ist, so daß genügend Sauerstoff zu den Humusstoffen treten kann.

E. Blanck hat nun neuerdings nachzuweisen versucht, daß durch den Einfluß organischer Massen auf den unter Moorbedeckung liegenden Brocken-Granit keine Kaolinbildung hervorgerufen wird<sup>26)</sup>.

<sup>24)</sup> R. Lang, Erdmann, Jahrb. d. Halleschen Verb. f. d. Erforsch. d. mitteldeutsch. Bodenschätze, 2.

<sup>25)</sup> K. Endell, N. Jb. f. Min. etz. BB. XXXI, 18, 1911, und Cbl. f. Min. etz. 676, 1913.

<sup>26)</sup> E. Blanck, Chemie der Erde 2. 15. 1925 und 4, 33, 1930, siehe ferner den betreffenden Artikel im Handbuch d. Bodenlehre II, 292, 1929.

Auch H. H a r r a s s o w i t z<sup>27)</sup> ist jetzt zu dem Schlusse gekommen, daß bei der Kaolinbildung Moorsubstanzen nicht beteiligt wären. Gegen die Humussäuretheorie führt H. H a r r a s s o w i t z insbesondere an, daß auch in den Tropen unter Urwaldbedeckung, **ohne Mitwirkung von Braunkohlenmooren**, eine tiefgründige Kaolinisierung festgestellt werden kann und daß andererseits Kaoline sich vielfach als degradierte Laterite erwiesen hätten, d. h. Laterite, die durch Braunkohlenwässer erst **sekundär** zu Kaolin umgewandelt worden wären. Nach diesem Forscher gibt es tatsächlich viele Kaolinlagerstätten, in deren Nachbarschaft man nie Kohle vorgefunden hat. Kohle könne daher in diesem Falle schon nach der topographischen Lage nicht als Ursache herangezogen werden.

Podsolbildung und Kaolinisierung gleichzusetzen erscheint nach H. H a r r a s s o w i t z nicht gerechtfertigt. Unter Moorbedeckung entstehen vielmehr an Kieselsäure angeereicherte, an Tonerde aber stark verarmte und an Alkalien wenig veränderte Verwitterungsprodukte; von einer Kaolinisierung kann hingegen nicht gesprochen werden, und E. R a m a n n s Ansichten über die Kaolinbildung wären somit überholt.

H. H a r r a s s o w i t z<sup>28)</sup> hat ferner zu zeigen versucht, daß die Bildung der früher erwähnten Minerale Pyrit, Markasit und Siderit nichts mit der Kaolinbildung zu tun hat, sondern daß sie getrennten Prozessen ihre Entstehung verdanken.

In einer neueren Arbeit von E. B l a n c k und A. R i e s e r<sup>29)</sup> wird schließlich neuerdings die **Schwefelsäure** als eigentliches Agens der Kaolinbildung betrachtet. Die Verfasser kommen auf Grund analytischer Untersuchungen, besonders von Granitmaterial und Wässern des Brockenmassivs zu diesem Resultat. Sie können sich ihrer Auffassung nach nicht entschließen, der Kaolinisierung des Granits unter Moorbedeckung beizupflichten; vielmehr erscheint es ihnen möglich, daß die Bleichung und Umwandlung der Gesteine eine Folge der durch Oxydation des in der Braunkohle enthaltenen Pyrits entstandenen Schwefelsäure sei. Jedoch soll damit nicht gesagt sein, daß nicht auch organische Substanzen in dieser oder jener Richtung mitwirken. Zu bemerken wäre hierbei nur, daß Schwefelsäure Tonerde löst und die pH-Konzentration schon **außerordentlich gering** (pH 4—5) sein muß, wenn die Tonerde trotzdem angereichert werden soll!

<sup>27)</sup> E. B l a n c k, Handbuch der Bodenlehre, IV, 292, 1930: „Unter Rohhumusbedeckung kann wohl eine Bleichung und Zerlegung des Granits (Grauerdebildung, Serizitbildung) eintreten, aber zu einer Bildung von Kaolin aus den Feldspaten käme es nicht.“

<sup>28)</sup> H. H a r r a s s o w i t z, Laterit, Fortschr. d. Geol. u. Pal., IV, 289, 1926.

<sup>29)</sup> E. B l a n c k und A. R i e s e r, Chemie der Erde, 2, 15—48, 1925.

Es ist wohl noch zu früh, um aus den bisher vorliegenden Arbeiten endgültige Schlüsse über die Brauchbarkeit der Humustheorie zu ziehen. Hier müssen gründliche experimentelle Untersuchungen einsetzen und die Einwirkungen der Humussäuren, insbesondere auf Feldspäte, studiert werden, bevor man darangeht, ihre Wirkung auf die Zersetzung der Gesteine so weit zu unterschätzen, wie es H. Harrassowitz und E. Blanck getan haben.

Daß endlich in tropischen und subtropischen Gebieten **reine atmosphärische Verwitterung** ohne Zuhilfenahme von Moorwässern zu Kaolin führen soll, hat insbesondere E. Kaiser an südwestafrikanischen Gesteinen der Namibwüste zu zeigen versucht. Das würde besagen, daß unter bestimmten klimatischen Bedingungen auch eine reine Oberflächenverwitterung Kaolin geben kann, ohne Zuführung von Kohlensäure oder von irgend welchen anderen Säuren, wie bei der Humusverwitterung<sup>30)</sup>. Auch diese Frage ist aber durchaus nicht geklärt, und man könnte sich schließlich denken, daß auch in der Namib längs Störungszonen azendente, kohlen säurehaltige Wässer aus der Tiefe aufgestiegen sind, die die Kaolinisierung veranlaßten.

Jedenfalls herrscht heute im allgemeinen darin Übereinstimmung, daß die für die Kaolinbildung maßgebenden Faktoren zumeist von oben gewirkt haben. Die Frage, welche geklärt werden muß, ist folgende: Ist die fossile, zumeist tertiäre Kaolinbildung eine bestimmten Klimaten entsprechende atmosphärische Verwitterung oder ist auch unter den heutigen atmosphärischen Verhältnissen in unseren Breiten Kaolinbildung möglich und entsteht hierbei nicht eher **Serizit**? Soviel scheint sicher zu sein, daß die tertiäre Kaolinbildung sowohl von der heute vor sich gehenden Verwitterung als auch von der unter tropischen oder subtropischen Verhältnissen vor sich gehenden Verwitterung der Lateritbildung grundverschieden ist. Bei der gewöhnlichen Verwitterung bildet sich Ton; das Eisen wird als Oxyd festgelegt, bei der Kaolinbildung wird es, vermutlich als humussaures Eisen, entfernt. Die Kaolinbildung kann also unter Umständen sogar ein **Reduktionsvorgang** sein.

Besteht in der Auffassung **exogener** Entstehung regionaler Kaolinlager im allgemeinen keine Meinungsverschiedenheit, so ist die Auffassung darüber, welche Agentien (Humussäuren nach R. Lang, Kohlensäure nach H. Stremme) die Kaolinisierung veranlaßten, auch heute noch eine geteilte. Allgemein wird aber angenommen, daß die Bildung des Kaolins

<sup>30)</sup> E. Kaiser, Z. f. Kryst. 127, 1923.

durch ein feuchtwarmes, vegetationsreiches Klima begünstigt wird<sup>31)</sup>. Insbesondere dürfte das Klima der Tertiärzeit eine tiefgründige chemische Zersetzung der Gesteine bewirkt haben.

Von manchen Forschern wird die Kaolinbildung in noch **ältere geologische Epochen** verlegt (z. B. Senon). Die Kaolinbildung soll zu Beginn des Tertiärs im wesentlichen schon beendet gewesen und nicht erst durch die über den Tonen liegenden Braunkohlen und ihre Sickerwässer bewirkt worden sein. Für eine genaue Untersuchung des Alters der Kaolinbildung ist also die Streitfrage, ob Bedeckung mit einem ehemaligen Kohlenflöz oder bloß eine reichliche Vegetationsbedeckung nötig war, von großer Wichtigkeit. Für die exogen entstandenen alttertiären, bis 25 m in die Tiefe gehenden schlesischen Kaoline hat z. B. E. Pralle in jüngster Zeit nachgewiesen, daß sie nicht unmittelbar von Braunkohle überdeckt waren. k104

---

<sup>31)</sup> E. Pralle, Die Kaolinlager Schlesiens. Abh. z. prakt. Geol. und Bergwirtschaftslehre, Bd. 7. Halle 1926.