

## ADOLF LEHNE †

Am 1. Februar 1930 verschied der Geheime Regierungsrat Prof. Dr. Adolf Lehne nach langem und schwerem Leiden in München, wo er seit sechs Jahren gelebt hat. Mit ihm ist einer unsrer ältesten, bewährtesten und weithin bekanntesten Textilchemiker und Koloristen dahingegangen. Seit vielen Jahren war er als Vorsitzender der Textilfachgruppe und der Echtheitskommission unsres Vereins der hochgeschätzte Führer unsrer Bestrebungen, und erst vor einem Jahr hatte er den Vorsitz der Fachgruppe aufgegeben. Seit seinem Rücktritt vom Lehramt als ordentlicher Honorarprofessor der Technischen Hochschule in Karlsruhe hätte er sich hauptsächlich mit der Schriftleitung des koloristischen Teils der in Leipzig erscheinenden Monatsschrift für Textilindustrie und der von ihm verfaßten, in Halbjahreslieferungen bei A. Ziemsen in Wittenberg erscheinenden Patentberichte über Textilchemische Erfindungen beschäftigt.

Eine ausführliche Schilderung seiner Arbeiten haben wir im Jahr 1926<sup>1)</sup> bei Gelegenheit seines 70. Geburtstages veröffentlicht. Im gleichen Jahr ist auch sein über 200 Seiten starkes Buch „Färberei und Zeugdruck“, Vorschriften zur Anwendung der in F. u. Z. gebräuchlichen Farbstoffe und Hilfsstoffe, bei Ziemsen erschienen.

Die Textilfachgruppe und die Mitglieder der Echtheitskommission betrauern den Verlust ihres einstigen Führers, der Bezirksverein Groß-Berlin und Mark verlor in ihm einen seiner Begründer und seinen ersten Vorsitzenden. Wir alle werden ihn in dankbarem, ehrendem Andenken bewahren.

P. Krais.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 568 [1926].

## Silicium, Aluminium, Eisen im Wechsel der Verwitterungsvorgänge.\*

Von Prof. Dr. H. HARRASSOWITZ, Gießen.

(Eingeg. am 7. Dez. 1929.)

A. Einführung. Die Lage des Verwitterungsgürtels an der Grenzfläche Gestein-Lufthülle; Si, Al, Fe als wichtigste Elemente der Erdrinde und ihre Wanderung in kolloider Verteilung; die Hauptzonen der Verwitterung. — B. Si, Al, Fe im Bereich der Verwitterung. I. Im Feuchtklima: a) mit Humuseinwirkung, b) ohne Humuseinwirkung. II. Im Trockenklima: a) humusfrei, b) humusreich. — C. Si, Al, Fe im kinetischen Bereich geringer Erdtiefe.

### A. Einführung.

#### I. Die Lage des Verwitterungsgürtels an der Grenzfläche Gestein—Lufthülle.

Die Erde besteht aus Kugelschalen abnehmender Dichte, die von dem schweren Nickel-Eisen-Kern bis zu den höchsten und leichtesten Teilen der Atmosphäre reichen. Der Verwitterungsgürtel nimmt in diesem ganzen System eine besondere Stelle ein. Er liegt an einer ausgesprochenen Grenzfläche: die feste Erdrinde wird hier in sprunghaftem physikalischen und chemischen Wechsel von der gasförmigen Atmosphäre überlagert. In diesem heterogenen Gebiet müssen sich ohne weiteres besondere Umsetzungen vollziehen. Wenn freilich auch hier die sonst im Erdsystem herrschende statische Ruhe gälte, würden die Reaktionen bald bis zum Ende ablaufen. Das ist aber nicht der Fall. Dauernd treten an der Grenzfläche in das System neue reaktionsfähige Körper ein und müssen sich veränderten physikalisch-chemischen Verhältnissen anpassen. Die Erdrinde bewegt sich ja, sie reißt und wird verschoben, ursprünglich tiefer gelegene Teile wandern mit ihren Gesteinen zur Grenzfläche. Dazu ist die Atmosphäre selbst in dem an die Erdrinde grenzenden Teil in dauernder Unruhe. Druck,

Temperatur, Konzentration hängen an der Grenzfläche zunächst von der Lufthülle, d. h. dem veränderlichen Wetter, ab; so werden die herrschenden Vorgänge von diesem bestimmt, wir sprechen von Verwitterung. Als Reaktionsprodukt entsteht aus den zersetzen tiefen Muttergesteinen der Böden, ein heterogenes System mit vielen Komponenten und hochentwickelten Trennungsfächern. Da es sich im Boden immer um mehrere Phasen und Komponenten, darunter oft Gesteine, handelt, ist seine Erforschung nicht einfach. Besondere Schwierigkeiten erheben sich dadurch, daß an derselben Grenzfläche Gestein-Luft die Zone der Organismen liegt, deren Substanz lebend und tot — dann mehr oder weniger vollständig in den meist dunklen Humus verwandelt — an allen Umsetzungen teilnimmt und diese maßgebend beeinflußt.

#### II. Silicium, Aluminium, Eisen als wichtigste Elemente der Erdrinde.

Neben dem rund 50% (Gew.-%) einnehmenden Sauerstoff sind in der Erdrinde nur sieben Elemente in Mengen über 1% vorhanden: Si, Al, Fe als wichtigste, und in größerem Abstande folgend Ca, Mg nebst K, Na. Daraus ergibt sich, daß eine Betrachtung des Schicksals von Si, Al, Fe einen Überblick über die wichtigsten Verwitterungsvorgänge überhaupt geben muß. Aus der Häufigkeit der Elemente können wir uns auch ein Bild darüber machen, wie sie gebunden sind, daß es sich um Quarz als  $\text{SiO}_2$  und Alkalierdalkali-Tonerdesilicate, wie z. B. Feldspat oder Glimmer, handelt.

\* ) Nach einem mit zahlreichen Bildern und Tabellen ausgestatteten Vortrage auf der 5. Gauftagung des nordwestdeutschen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker am 9. Juni 1929 zu Krefeld und hier auf Wunsch der Schriftleitung veröffentlicht. Die ausführliche Bearbeitung des Themas wird in einem 1930 erscheinenden Buch „Allit (Laterit und Bauxit)“, Gebr. Borntraeger, Berlin, erfolgen.

Das Studium der Verwitterungsvorgänge wird sich in erster Linie mit dem Anpassen der in größeren Erdtiefen entstandenen Silicate und der von ihnen zusammengesetzten Gesteine an die physikalisch-chemischen Bedingungen der Erdoberfläche zu beschäftigen haben. Die wichtigsten dabei eintretenden physikalisch-chemischen Angriffe auf diese im Laboratorium so schwer angreifbaren Körper kennzeichnen sich als Lösung und Abbau. Während es sich bei der Lösung nur um ein Verschieben der Grenze fest-flüssig gegen das Innere des Minerals handelt, und der Bodenkörper als solcher chemisch nicht beeinflußt wird, ist es bei dem Abbau anders. Aus dem Mineral werden nur die Bestandteile herausgenommen, die dem Silicattraumgitter in loser Form angegliedert sind, andere bleiben zurück. Topochemische Reaktionen im Sinne Kohlschütters finden statt, das Gesamtgebäude bleibt bestehen, wie wenn aus einem Fachwerkbau zunächst nur die Füllungen zwischen den Balken entfernt werden (Rinne). Der Bodenkörper wird dabei durchgreifend chemisch zu einem Restkörper verändert. Im Gestein macht sich dies derart gelfend, daß die Textur vollständig erhalten bleiben kann und manchmal sogar die Farbe so wenig verändert wird, daß erst eine Bauschanalyse von dem energischen chemischen Abbau Zeugnis ablegt. Derartig veränderte Gesteine bezeichnet man nach einem Vorschlag des Verfassers als Zersatz.

Verbindungen von Si, Al, Fe wandern in den Verwitterungslösungen in kolloider Verteilung (Si wohl immer, Al, Fe auch örtlich molekular gelöst). Die wichtigsten Stoffe, die sich im Verwitterungsgürtel neu bilden, sind Si-Al-Fe-Gele. Die Ursachen liegen zunächst in dem allgemeinen Wechsel der physikalisch-chemischen Faktoren, die von der dauernd veränderlichen Lufthülle, dem Klima, abhängen und sich unter geringem und praktisch konstantem Druck und vergleichsweise niedriger Temperatur vollziehen. Alles arbeitet immer wieder auf Verteilung hin. Die fraglichen Stoffe sind außerdem zumeist nur schwer löslich, und die Verwitterungslösungen besitzen daher geringe Konzentration. Das sind aber nach P. von Weimarn 1912 gerade die Bedingungen dafür, daß kolloide Systeme entstehen.

Daß Si, Al, Fe zumeist nicht als Ionen, sondern undissoziiert kolloidal verteilt wandern, ist besonders aus Wasseranalysen amerikanischer Autoren längst bekannt. Sehr hübsch läßt sich dies auch an einer in meinem Institut ausgeführten graphischen Darstellung von mittteleuropäischen Flußwässern zeigen. Die Analysen wurden nach steigendem festem Rückstand angeordnet. Obgleich diese Ziffern ganz allmählich zunehmen, kann man eine merkwürdige Beziehung feststellen. Bei geringen Werten des Rückstandes sind Si, Al, Fe hoch, Ca, Na dagegen gering. An einer bestimmten Stelle, bei 60 mg im Liter, verändert sich dies aber schlagartig zu dem umgekehrten Verhältnis. Es wird kein Fehler sein, zu vermuten, daß Si, Al, Fe in kolloider Verteilung fortgetragen, bei dem Erreichen einer bestimmten Basenkonzentration ausgeflockt werden. In vielen Fällen findet das Ausflocken aber schon eher statt, und auf Klüften der Gesteine — besonders der basischen — kann man Gele als frisch gefallte, schmierige, gallertartige Körper finden. Hauptbestandteil ist neben  $H_2O$  bei uns immer  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  tritt etwas zurück. Daneben finden sich adsorbierte Basen, besonders Magnesia in wechselnder Menge. Nach einem in der internationalen Literatur angenom-

menen Ausdruck des Verfassers spricht man hier von Sialliten (Si-Al-Lithos), die bei einem Zurücktreten von  $SiO_2$  und dem Vorherrschen von  $Al_2O_3$  zu Alliten werden.  $Fe_2O_3$  tritt meist selbständiger auf, in den Tropen mit  $Al_2O_3$  vereint.

Diese früher nur theoretisch behaupteten, aber nicht beobachteten Verwitterungsgale, auf deren Häufigkeit Verfasser 1926 zum erstenmal hingewiesen hat, sind bezeichnende Neubildungen bei der Verwitterung und der Grenzfläche Gestein-Luft vorzugsweise eigentümlich. Sie finden sich in zahlreichen Böden und geben diesen, soweit  $SiO_2$  in größerer Menge darin vorhanden ist, als Siallite die wesentlichen Eigenschaften der Adsorption und des Austausches von Basen. Sie geben die Grundlage zu intensiver Ausnutzung des Bodens als Standort der Kulturpflanzen. Das Vorkommen dieser Gele macht naturgemäß das Kapitel Verwitterung schwierig. Ist doch in manchen Fällen nicht einmal der Ladungssinn sicher bekannt. Sie werden immer wieder unter dem vollständig verfehlten Namen „Austauschzeolith“ oder „Bodenzeolith“ angeführt.

In bestimmten Teilen der Tropen, die besonders starker Sonnenstrahlung ausgesetzt sind, treten neben den noch vorherrschenden Gelen kristallisierte Phasen in den Vordergrund.

### III. Die Hauptzonen der Verwitterung.

Zwei Hauptzonen der Verwitterung kann man auf der Erde unterscheiden, bedingt durch Großzüge klimatischer Verschiedenheit der Wasserführung: humide und aride Landschaften. Im humiden Gebiet, unter Feuchtklima, sind die Niederschläge größer als die Verdunstung. Es findet dauernde Durchfeuchtung statt. Wasser durchläuft den Boden in der Richtung von oben nach unten und findet sich in der Form dauernd laufender Flüsse. Wald ist hier die wichtigste Form der Vegetation. — Im ariden Gebiet, unter Trockenklima, hat die Verdunstung die Vormacht. Die Niederschläge sind meist gering und können praktisch ganz fehlen. Dauernd laufende Flüsse sind nicht vorhanden. Die Bodenwässer wandern unter Einwirkung oberflächlichen Austrocknens von unten nach oben. Steppe und Wüste sind hier die bezeichnenden Formen der Vegetation.

Selbstverständlich finden sich auch Übergangsgebiete. Besonders interessieren uns diejenigen mit periodisch im Laufe des Jahres abwechselnder Regenzeit und Trockenzeit, die Savannen, die man floristisch kurz als ein Zwischenglied vom Wald zur Steppe bezeichnen kann.

Eindringende Wassermengen wirken im Boden lösend. Wandern sie wie im humiden Gebiet von oben nach unten, so werden die gelösten Stoffe, besonders Si-, Al-, Fe-Verbindungen, in einer gewissen Tiefe teilweise wieder ausgefällt, es entwickelt sich ein besonderer Anreicherungshorizont, der in Deutschland oft schon bei 30—40 cm Tiefe zu finden ist. Umgekehrt muß dieser Vorgang in der ariden Landschaft verlaufen. Die Verdunstung bewirkt ein capillares Aufsteigen zur Oberfläche, und dort fallen die gelösten Stoffe durch Verschwinden des Lösungsmittels aus. Selbst leicht lösliche Salze können an der Tagesoberfläche ausgeschieden werden. Das durch die Verwitterung gelöste Material bleibt vollständig im Lande, ganz im Gegensatz zum humiden Gebiet, wo eine recht starke Abfuhr erfolgen kann, die dauernd laufenden Flüsse besorgen ja den Transport in das Meer.

## B. Das Schicksal von Si, Al, Fe im Bereich der Verwitterung.

### I. Si, Al, Fe im Feuchtklima.

Bei dem Schicksal von Si, Al, Fe im humiden Gebiet spielen die Vegetation und der von ihr erzeugte Humus eine besondere Rolle. Wenn wir von den kalten Tundren absehen, ist Wald die herrschende Form. Zwei Gebiete heben sich darin heraus: die dauernd feuchten Wälder, wie z. B. unsere sommergrünen Laubwälder oder der tropische Regenwald, und die Trockenwälder der Savannen. Die Durchfeuchtung wird in dem ersten Fall bedingen, daß sich Humus bilden kann, im Trockenwald spielt Humus aber durch den jahreszeitlichen Wechsel des Klimas und Abbau unter hoher Temperatur keine Rolle. Aber nicht diese Zweiteilung liefert verwitterungskundlich Gegensätze, sondern erst die Ausbildung des Humus, und zwar stehen die Gebiete kühlfreichten oder sehr feuchten Klimas im Gegensatz zu den anderen. Sie bilden einen stark sauren Humus, den sogenannten Rohhumus aus, der lebhafte chemische Wirkungen auf den Boden ausübt. In allen übrigen Gebieten wird die Verwitterung von dem stark in Zersetzung begriffenen und zurücktretenden Humus nicht beeinflußt.

#### a) Gebiete mit Humuseinwirkung.

Geringere Temperaturen wie in Norddeutschland oder auf den Höhen deutscher Mittelgebirge, oder sehr hohe Niederschläge, wie im tropischen Regenwald, bedingen, daß die zu Boden fallenden Pflanzenreste als Hauptbestandteile des Humus nur ganz langsam und sehr unvollkommen zersetzt werden. Sie reichern sich auf dem Boden in größeren Mengen als Rohhumus an. Dieser Rohhumus ist stark sauer, etwa  $\text{pH} = 3,5$  bis 4,8, infolge komplexer Wirkung verschiedener Stoffe. Vor allem handelt es sich um: die komplizierte Humussäure<sup>1)</sup>, einfacher zusammengesetzte organische Säuren, wie Butter-, Milch-, Ameisen-, Essigsäure, und schließlich Salpeter- und Schwefelsäure. Diese Säuren wirken stark auf den Boden ein, Schwefelsäure dürfte dabei von besonderer Bedeutung sein, während die in Solform auftretende Humussäure hauptsächlich als Schutzkolloid bei dem Transport von Al und Fe wirkt. Als Erfolg der Verwitterung entsteht unter dem Rohhumus ein heller, ausgebleichter Horizont, der Bleichsand. Man spricht hier nach einem russischen Ausdruck von Podsolierung und nennt das Ganze ein Podsolprofil. An der Grenze zum frischen Gestein wird ein großer Teil der oben gelösten Stoffe wieder ausgefällt, und es entsteht schließlich erst ein lockeres, dann festes, sandiges, dichtes, meist rostfarbenes Gestein, der Ortstein.

Die chemischen Vorgänge der artiger Um lagerungen sind an Bauschanalysen zu verfolgen, denen sich Salzsäure- und Schwefelsäureauszüge zugesellen müssen. Um die Hauptverschiebungen zu kennzeichnen, läßt sich schon aus der Bausanalyse eine Übersicht durch zwei vom Verfasser angegebene Quotienten erzielen, die in die internationale Literatur Eingang gefunden haben; sie beziehen sich auf molekulare Verhältnisse:

$$ki = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad ba = \frac{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  braucht in Quotienten meist nicht zu erscheinen, da sein Schicksal im wesentlichen dem von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht. Haben wir nun die Quotienten des Verwitter-

rungsproduktes und des Muttergestein berechnet, so dividieren wir sie durcheinander und erhalten:

$$K = \frac{ki \text{ Verwitterungsprodukt}}{ki \text{ Frisches Gestein}} \quad B = \frac{ba \text{ Verwitterungsprodukt}}{ba \text{ Frisches Gestein}}$$

Mit diesen Quotienten sind die Hauptzüge der Verwitterung klarzulegen. Uns interessiert hier nur  $ki$  und  $K$ , die wir bei der Podsolierung zunächst zu betrachten haben.

Podsolprofil auf Granit im Schwarzwald nach Helbig und Münst.

	Bleichsand	Ortstein	Granit
ki . . . . .	10,36	5,75	7,75
K . . . . .	1,34	0,74	

Podsolprofil auf Moräne in Schweden nach Tamm.

	Bleichsand	Ortstein	Moräne
ki . . . . .	11,2	9,9	9,4
K . . . . .	1,18	1,05	

Aus dem Vergleich der Quotienten erkennen wir, welches das chemische Endergebnis des Bleichungsvorganges ist: Si wird angereichert, Fe und Al werden weggeführt. Mineralogisch kennzeichnet sich dies als Lösung von Tonerdesilicaten, es bilden sich keine besonderen Restkörper aus, Quarz und sauere Silicate bleiben zurück. Da Tonerdesilicate gelöst werden, z. B. Albit, muß auch  $\text{SiO}_2$  teilweise beweglich geworden sein. Man erkennt dies am HCl-Auszug des Ortsteins, in dem oben gelöstes Material nebst Humus wieder ausgefällt wird. Dabei überwiegt in diesem (nach einem Vorschlag des Verfassers) als Ortsfällung zu bezeichnenden Niederschlag  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Fe kann stark abwandern, wir finden es dann als Fernfällung in benachbarten Sümpfen und Mooren als Raseneisenstein oder Wiesen- oder See-Erz, eine in Skandinavien häufige Erscheinung, die auch in den Tropen ihre Parallele findet.

Die bezeichnende Wirkung des Rohhumus besteht also darin, daß ein  $\text{SiO}_2$ -reicher Sand unter Abfuhr von Al und Fe gebildet wird.

#### b) Gebiete ohne Humuseinwirkung.

##### 1. Wald mit mildem Humus.

In feuchten Wäldern wärmeren Klimas oder geringerer Niederschläge wird Humus schnell zerstört, es bildet sich höchstens eine geringmächtige Decke organischer Substanz auf dem Boden aus, oder Humus findet sich oben im Profil dem Mineralboden beigemengt. Zwar ist dieser Humus meist auch sauer (etwa  $\text{pH} = 4,8-6$ ). Aber die freien Wasserstoffionen gehen wohl nur auf die schwachen organischen Säuren zurück. Infolge der schnellen Zerstörung des Humus finden wir keine Humussole, keine oder nur sehr geringe Reste von Salpeter- oder Schwefelsäure. Oft findet sich auch neutrale oder alkalische Reaktion.  $\text{CaCO}_3$  kann im Boden vorhanden sein und sich sogar anreichern. Die Verwitterung wird vermutlich, da sie sich hauptsächlich im tieferen Teil des Bodenprofils abspielt und vom Humusgehalt unabhängig ist (etwa nach unten dringende Humussole sind nicht bekannt), wesentlich unter Einfluß der elektrolytischen Spaltung des Wassers vor sich gehen. Die Wirkung der durch Humusbau entstehenden Kohlensäure wird, solange noch Basen vorhanden sind, auf die Wirkung von  $\text{OH}^-$ -Ionen hinauskommen (Raman).

Der Erfolg des so verschiedenartigen Chemismus ist der, daß Al und Fe dem Boden erhalten bleiben und Si in immer mehr steigender

<sup>1)</sup> Fuchs, Ztschr. angew. Chem. 41, 853 [1928].

Menge weggeführt wird. In Mitteleuropa ist die Entkieselung der Tonerdesilicate nur gering, ki war etwa im Schwarzwald nach Untersuchungen des Verfassers im frischen Gestein 7,1, 8,7, 6,5, im entsprechenden Boden aber 4,7, 5,6, 5,1. Für Lugano kam ki = 9,1 bzw. 5,8 in Frage. Im Mittelmeer nimmt die  $\text{SiO}_2$ -Abnahme zu, bis sie in den Tropen immer stärker wird, ki sinkt von etwa 4 bis auf ungefähr 1. Jenny 1929 zeigte besonders anschaulich, wie im Süden Nordamerikas der Quotient ki mit steigender Temperatur immer kleinere Werte annimmt. Stärkste Fortfuhr von  $\text{SiO}_2$  findet sich schließlich im Gebiet der unten zu besprechenden Savannen, man kann also einen deutlichen Übergang von der schwachen Entkieselung gemäßigter Klimate bis zu starker der Tropen feststellen.

Mit der zunehmenden Entkieselung geht eine andere Eigenschaft Hand in Hand.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bleibt dem Boden in kolloidaler Verteilung erhalten und ist zunächst als Oxyhydrat vorhanden. Mit steigender Temperatur verarmt es immer mehr an Wasser und wird ziegelrot (nach Ostwald kreß, also kein eigentliches Rot). In den unten ausführlicher zu besprechenden Savannen handelt es sich um reines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alles Hydratwasser ist verschwunden. Von den auffälligen Roterden des Mittelmeergebietes (hier freilich nur auf reinen Kalken) und denen der Tropen hat man sehr oft gesprochen, örtlich finden sich ähnliche Farben schon in Mitteleuropa.

Das bezeichnende, längst schon bekannte Verwitterungsprodukt dieser Landschaften, sei es, daß es sich um gemäßigtes oder tropisches Klima handelt, ist Lehm. Er ist ein im feuchten Zustand klebriger, schmieriger Boden, von verschiedener Farbe je nach der Entwässerung des Eisenoxydhydrates. Untersuchen wir einen Lehm mikroskopisch, so können wir deutlich zwei Gruppen von Bestandteilen unterscheiden. Neben den Bruchstücken von Mineralien finden wir in derselben Größenordnung unregelmäßige, meist gelblich durchscheinende Klumpen feiner Körner, die sich durch Ammoniak dispergieren lassen. Lassen wir letztere etwa auf einem Uhrglase eintrocknen, so liefern sie einen lackartigen, glänzenden Überzug. Unter dem Mikroskop finden wir dann auch bei stärkster Vergrößerung fast keine Bruchstücke von Mineralien mehr, sondern nur die erwähnten, durchscheinenden, flockigen, unregelmäßig begrenzten Massen, die aus feinen rundlichen Körnchen bestehen. Ihre Größe betrug in dem einzigen bisher genauer untersuchten Präparat von Usambara rund 1,7  $\mu$ . Es handelt sich um neu gebildete Gele, die als gallertartige Körper dem Lehm seinen schmierig-klebrigen Charakter verleihen und im Boden nicht mehr inkolloider Größenordnung vorliegen. Ihre Bedeutung als Verwitterungsprodukte wurde schon oben gekennzeichnet.

Die primären Tonerdesilicate werden hier nicht wie im Podsolgebiet gelöst, sondern abgebaut, und Restkörper (eben die Gele) bleiben übrig. Oft können wir an Gesteinen im Zersatzstadium feststellen, wie etwa an Stelle von Feldspäten ein Gelhaufen liegt. Die Basen und ein Teil der Kieselsäure wanderten hinaus, und an Stelle des kristallinen Gitterbaues liegt nun ein formloser Haufen vor. In größter Menge können wir die Verwitterungsgеле in tropischen Lehmen finden. Alle nur zersetzbaren Mineralien werden unter feuchtheitem Klima abgebaut, und neben dem widerstandsfähigen Quarz und Magnetit finden

wir nur noch Haufen von Gelen (die man physikalisch-chemisch wohl besser als Koagale oder Koagulate bezeichnen sollte). Lehm ist also ein Gelgestein, ein siallitischer Gele, dem noch Bruchstücke primärer Mineralien beigemengt sind. Hauptbestandteile der Gele sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es handelt sich also um Siallite. In gemäßigten Klimaten ist  $\text{SiO}_2$  der vorherrschende Bestandteil, ki ist z. B. 2,7 bei einem Lehm von Freiburg i. B. In den Tropen nehmen die Sesquioxide überhand, ki geht bis auf 1 herunter. Nach Gewichtsprozenten würde dies in der Bauschanalyse bedeuten, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fast den doppelten Wert von  $\text{SiO}_2$  erreicht. Freie Tonerde tritt auf als Trihydrat, und man muß hier von allitischen Sialliten sprechen. Bei noch stärkerem Vorwiegen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geht der Charakter als Lehm verloren, man betritt den folgenden Verwitterungsbereich, die Savannen.

Der bezeichnende Verwitterungsvorgang unter Wäldern mit mildem Humus ist Abfuhr von  $\text{SiO}_2$  unter Erhaltung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es entsteht Lehm verschiedener Färbung, ein vorwiegend siallitisches Gelgestein.

Unter alkalischer Reaktion werden unter tropischen Feuchtwäldern die primären Silicate bis zu großer Tiefe chemisch abgebaut. Die Basen und ein Teil  $\text{SiO}_2$  wandern unter stufenweiser Zersetzung zunächst in Lösung ab, und unter Texturerhaltung entsteht ein Siallit-Zersatz. Die Siallitneubildungen sind aber nur noch zum Teil Gele. Hauptsächlich liegt ein kristallines Siallitmineral, der Kaolin, vor. In hangenden Teilen kann die Verwitterung aber weitergehen, und alle lösliche  $\text{SiO}_2$  verschwindet. Es entsteht ein Allit-Zersatz, in dem Tonerdetrihydrat als Gel und kristalliner Hydrargillit vorherrschen. Ihm kommt der früher für alle möglichen roten Lehme und Erden gebrauchte Name Laterit zu. Es gibt aber noch anders entstandenen Allit, der sich an der Oberfläche bestimmter Teile der Savannen findet.

## 2. Humusarme Trockenwälder der Savannen.

Der Trockenwald der Savannen steht unter dem Einfluß eines jahreszeitlich wechselnden periodisch feuchten und trockenen Klimas. Hohe Temperaturen sind vorhanden und beschleunigen alle Umsetzungen. Humus wird besonders schnell abgebaut. Die in den Feuchtwäldern erwähnten chemischen Wirkungen erreichen hier ihre höchste Intensität.

Unter weniger ausgesprochenem Wechselklima zerfällt der Zersatz an der Oberfläche zu einer allitischen Roterde, der mehr oder weniger häufig randlich angefressene Brocken des Zersatzes beigemengt sind. Im hessischen Vogelsberg finden wir derartige Gesteine, die technisch als Bauxit ausgenutzt wurden. Eine hierher gehörige Roterde von Garbenteich hat einen Quotienten ki von 1,1—1,5 bei einem Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von 19—25%. Der fast nur in Knollen bekannte Allit-Laterit zeigt hier 3,78%  $\text{SiO}_2$ , 51,73%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24,80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5,82%  $\text{TiO}_2$ , 17,96%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bei ausgesprochenem Wechselklima setzt örtlich ein weiterer, sehr bemerkenswerter Vorgang ein. Unter alkalischer Reaktion war  $\text{SiO}_2$  abgeführt worden, und die Sesquioxide blieben zurück. Nach vollständiger Entbasung muß aber saure Reaktion eintreten, und nun werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beweglich. In der Trockenzeit wandern die Bodenlösungen zur Ober-

fläche,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und schließlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fallen hier aus. Es entsteht ein poröses, schlackiges, zelliges, ebenfalls als Laterit zu bezeichnendes Gestein, das immer fester und massiver werden kann. Reiner Eisenstein, schon von den Eingeborenen als Erz benutzt, und reiner Trihydralit, von der modernen Industrie wie in Surinam abgebaut, kann auftreten. Die intensive Sonnenstrahlung bewirkt, daß aus ursprünglich gelößigem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die deutlich kristallisierte Phase Eisenglanz und sogar Magnetit, und aus dem Tonerdetrihydrat geringe Mengen Monohydrat entstehen können. Einen Überblick über die Hauptverschiebungen geben die folgenden Quotienten eines auf meine Veranlassung analysierten Lateritprofiles aus Vorder-Indien. Man erkennt die allmähliche Abnahme von unten nach oben, unter Bildung von Siallit, und den Sprung zum obersten Horizont, der Anreicherung des Allites.

#### Lateritprofil von Ettakot.

Gneis	Siallit	Allit. Siallit	Allit
ki . . .	5,8	6,5, 4,4, 3,9	3,2
K . . .		1,1, 0,76, 0,67	0,55

Unter dem Wechselklima der Trockenwald-Savannen werden aus dem schon unter tropischem Feuchtwald möglichen Siallit- und Allit-Zersatz bei saurer Reaktion  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beweglich und steigen zur Oberfläche, wo sie sich als Laterit anreichern können. Im Gegensatz zu den Gelen anderer Klimazonen finden sich deutlich kristallisierte Phasen.

#### Zusammenfassung der Verwitterung unter Feuchtklima.

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zeigen im Wechsel der Verwitterungsvorgänge ein verschiedenes Verhalten. Unter kühltem und sehr feuchtem Klima bildet sich saurer Rohhumus, der Abfuhr von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach unten bewirkt, so daß an der Oberfläche ein gebleichter  $\text{SiO}_2$ -reicher Sand entsteht. Neubildungen sind darin nicht bekannt. Primäre Mineralien werden gelöst. Unter mildem und heißem Feuchtklima spielen die Säuren keine Rolle mehr, die Sesquioxide bleiben im Boden erhalten. Unter bezeichnender Neubildung von Gelen entsteht bei Abbau der primären Mineralien Lehm, der mit zunehmender Temperatur immer weniger  $\text{SiO}_2$  aufweist. Die ursprünglich siallithischen Gelen werden damit zu allitischen Sialliten (Roterden). Die Siallit-Gelen spielen durch Absorption und Basenaustausch eine bedeutende Rolle bei der Ernährung der Pflanzen. In tropischem Feuchtklima entsteht unter Entkieselung in der Tiefe Siallitzersatz (Kaolinit), der schließlich zu Allitzersatz (Laterit) unter Lehm wird. Unter tropischem Wechselklima tritt nach vollständiger Wegfuhr von Basen und löslicher  $\text{SiO}_2$  saure Reaktion und damit ein Löslichwerden der Sesquioxide ein.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wandern mit Beginn der Trockenzeit in den Roterden zur Oberfläche und können sich hier als Allit (Zellenlaterit) anreichern. Im Gegensatz zum gemäßigten Klima treten als Neubildungen an Stelle der Gelen schon deutlich kristallisierte Phasen stärker hervor.

#### II. Si, Al, Fe im Trockenklima.

Im Trockenklima (Steppe, Wüste) sind in der Regel keine dauernd laufenden Flüsse vorhanden. Hier kann gelöstes Material nicht weggeführt werden, sondern muß

im Lande bleiben. Die starke Verdunstung unter strahlender Sonne bei wolkenlosem Himmel bewirkt, daß Bodenlösungen dauernd zur Oberfläche wandern und hier selbst leichtlösliche Salze ausfallen können. Alkalische Reaktion muß häufig sein und starken Angriff auf Silicate bedingen.

Die Gesteine werden aber physikalisch stark beeinflußt (jäher Temperaturwechsel, Wind), so daß die Erzeugnisse chemischer Verwitterung schnell zerstört werden und der Untersuchung nur örtlich zugänglich bleiben.

#### a) Humusfreie Wüste.

Durch Arbeiten von Erich Kaiser (1926) sind wir aus Deutsch-Südwestafrika als einzigem Gebiet genauer über aride Verwitterung unterrichtet. Auch hier bildet sich unter Entbasung und Entkieselung Kaolin als wichtigster Restkörper. Bei dem meist alkalischen Charakter der Bodenwässer ist dies ohne weiteres verständlich. Kieselsäure wird wohl als Alkalisilicat zur Wanderung kommen. Die hohe Elektrolytkonzentration der Wässer und die starke Verdunstung bewirken aber, daß sie schnell niedergeschlagen wird. Die Kieselsäure wandert nicht weit und führt oft im Restkörper selbst in unmittelbarer Nähe der Kaolinitisierung und ihrer Nachbarschaft zu Verkieselungen. Alle leicht durchlässigen Gesteine unterliegen an der Grenze zu schwer durchlässigen dieser Beeinflussung. Besonders gilt dies für Carbonatgesteine, die vollständig durch  $\text{SiO}_2$  verdrängt werden können. Ausgedehnte Teile der Landoberflächen zeigen die Anreicherung der Kieselsäure in verschiedenen Formen, die als Verkieselung, Einkieselung und Durchkieselung unterschieden werden (Störz 1926).

Bei der Kaolinitisierung bildet sich in geringer Menge auch freie Tonerde, wie dies schon von früheren Autoren behauptet wurde. Ein von dem Verfasser untersuchtes Stück einer brecciösen Oberflächenverkalkung von Südwestafrika mit rotem Ton in Hohlräumen zeigte  $ki = 0,4$ , also relativ viel freie Tonerde.

Eigenartig ist die Rolle des Eisens. Bei der Kaolinitisierung wird es im Gegensatz zu Al stark weggeführt und nur selten in den verwitterten Resten abgesetzt. In bestimmten Gebieten finden sich aber eisenreiche Hornsteine, die aus gemischten Fe-Si-Gelen entstanden sein müssen; diese haben sich bei Verkieselung gegenseitig ausgefällt. Nach Beobachtungen von Erich Kaiser hat die Wanderung der Kieselsäuresole früher begonnen als die der Eisensole, danach wandern beide gleichzeitig und fällen sich gegenseitig aus.

Auf Felsen und Gesteinsstücken von Trockengebieten finden sich oft millimeterdünne braune Rinden, in denen Eisenoxyd und Manganoxyd vorwiegen. Da Salpetersäure nachgewiesen ist, ist wohl die Wanderung unter Einfluß dieser Säure aus dem Innern des Gesteins nach außen erfolgt.

#### b) Humusreiche Steppe.

Im Übergang vom ariden zum humiden Gebiet, aber dem ersten als semiarid noch angehörig, kann sich in Steppenlandschaften Humus stark anreichern, so daß tiefschwarze, feucht speckig oder samartig glänzende Böden, die fruchtbaren Schwarzerden, entstehen. Der Humus ist alkalisch. Soweit es bisher übersehen werden kann, sind sie reich an Siallitgelen. Ihr Quotient  $ki$  ist aber, nach den ganz wenigen bisher untersuchten Profilen zu urteilen, von dem des frischen Gesteins wenig oder gar nicht verschieden. Die Befeuchtung ist zwar so groß, daß bei alkalischer Reaktion Zersetzung der Silicate stattfindet. Offenbar fallen die ent-

standenen Sole aber teils unter Einfluß reich vorhandener Elektrolyte, teils unter Einfluß sommerlicher Verdunstung schnell aus, eine Wanderung tritt nicht ein. Dadurch nehmen derartige Landschaften eine Sonderstellung ein, Si, Al, Fe unterliegen weder einer Zufuhr noch einer Abfuhr.

In stark ariden Gebieten scheint die Verwitterung zunächst ähnlich wie in den benachbarten Savannen zu verlaufen. Es findet sich hauptsächlich Siallit neben geringer Menge freier Tonerde. Infolge der hohen Verdunstung und der hohen Elektrolytkonzentration der Bodenwässer fällt die löslich gewordene Kieselsäure aber bald aus. Verkieselungen, besonders von Carbonatgesteinen, sind regional verbreitet. Oft finden sich gemengte  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ -Gele.

In schwach ariden Landschaften tritt in der humusreichen Schwarzerde keine Wanderung von Si, Al, Fe ein.

### C. Si, Al, Fe im kinetischen Bereich geringer Erdtiefe.

Abschließend seien noch Tonerdegesteine betrachtet, die mit dem Laterit früher vereinigt worden sind, indem man den nur für sie geltenden Namen Bauxit verallgemeinernd gebrauchte. Die Technik bezeichnet heute noch alle vorherrschend aus Tonerde bestehenden Gesteine als Bauxit. Die fraglichen Gesteine kommen nur auf Kalk und Dolomit (z. B. in Frankreich, Istrien, Dalmatien, Ungarn) vor und sind Monohydrallite. Sie bestehen nur zu einem geringen Teil aus dem Trihydrat Hydrargillit, hauptsächlich aber aus einem Monohydrrat gel, Sporogelit (nicht etwa Bauxit) und auch aus dem kristallinen Diaspor. Das Bezeichnende des Vorkommens ist nun, daß dieser Monohydrallit in der Gegenwart aus Carbonatgesteinen durch Verwitterung nicht entsteht. Er hat höchstens tertäres Alter und kommt nur in Gebirgen vor, die einseitigem Druck unterlegen waren. Er ist unter kinetischen Bedingungen entstanden, nicht, wie der Trihydrallit, unter statischen. — Man kann geologisch leicht zeigen, daß das Ausgangsprodukt siallitische Lehme waren, die unter Druck bei alkalischer Reaktion entkieselt wurden. (Auch

an anderen Gesteinen kann man sehen, daß unter Druck  $\text{SiO}_2$  frei wird und abwandert.) Die Sesquioxide bleiben aber erhalten, daher hat der praktisch so stark ausgenützte Monohydrallit einen höheren Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als der Trihydrallit. An der verschiedenen Zusammensetzung wird klar, daß die beiden Allitarten auch unter verschiedenen physikalisch-chemischen Bedingungen entstanden sind.

### Zusammenfassung.

#### Si, Al, Fe im Bereich der Verwitterung.

##### I. Im Feuchtklima

a) Mit Humuseinwirkung	Wald mit Rohhumus Stark sauer	dauernd feucht Si angereichert	Sand
b) Ohne Humuseinwirkung	1. Wald mit mildem Humus Sauer alkalisch	dauernd feucht Al-Fe mäßig angereichert Bildung gemengter Gele von Si, Al, Fe	Lehm
	2. Humusarme Savanne	feucht-trocken wechselnd Al-Fe stark angereichert Neben Gelen schon kristalline Phasen	
	Zunächst alkalisch Später sauer	Siallit-Allit-allit. Rotlehm Al-Fe zur Oberfläche Allit-Eisenstein	Laterit (Trihydrallit)
II. Im Trockenklima			
a) Humusfrei	Wüste Stark alkalisch	trocken Si und auch Fe durch Nahfällung angereichert (Siallit-allit. Siallit)	Verkieselung
b) Humusreich	Steppe Alkalisch	trocken-feucht wechselnd Si, Al, Fe nicht wandernd Gele von Si, Al, Fe	Schwarzerde

#### Si, Al, Fe im kinetischen Bereich geringer Erdtiefe.

Alkalisch Si stark abgeführt  
Gele u. kristalline Phasen  
von Al, Fe

Bauxit  
(Monohydrallit)  
[A. 182.]

## Die Bindung des Ammoniaks mit Hilfe eines vereinfachten Sodaverfahrens.

Von Prof. Dr. W. GLUUD und Dr. B. LÖPMANN,

Laboratorium der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.

(Eingeg. 7. Januar 1930.)

Man hat sich schon mehrfach bemüht, den beim Ammoniak-Soda-Prozeß nebenher entstehenden Salmiak nutzbar zu machen und dafür verschiedene Verfahren ausgearbeitet. So hat man z. B. daran gedacht, die Soda-Endlaugen einzudampfen und auf diese Weise Salmiak durch Kristallisation zu gewinnen, ein Verfahren, welches umständlich und durch den hohen Wärmeverbrauch kostspielig ist und außerdem vielfach wegen der korrodierenden Wirkung der heißen Salmiaklösungen Schwierigkeiten macht<sup>1)</sup>, die aber neuerdings überwunden zu sein scheinen<sup>2)</sup>.

Ein anderer Weg, der auch in die Praxis Eingang gefunden hat, kommt darauf hinaus, durch Tiefkühlung

der Soda-Endlaugen den Salmiak abzuscheiden und die hinterbleibenden, kochsalzhaltigen Mutterlaugen wieder als Ausgangsmaterial für einen neuen Umsatz zu nutzen<sup>3)</sup>. Bei beiden Verfahren bleibt also der Ammoniak-Soda-Prozeß in der althergebrachten Form unverändert, und nur die Soda-Endlauge wird verarbeitet. Im Gegensatz dazu wird hier ein Verfahren beschrieben, welches an dem bekannten Solvayprozeß selber einschneidende Änderungen vornimmt und dadurch die freiwillige Ausscheidung des Salmiaks erreicht. Während der ursprüngliche Solvayprozeß von einer salmiakfreien oder salmiakarmen Lösung ausgeht und mit einer salmiakangereicherten Lösung sein Ende erreicht, geht der neue Prozeß von vornherein bewußt von einer bei gewöhn-

<sup>1)</sup> Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] 1, 9 u. 16; D. R. P.: 310 112 u. 406 201 der I. G. Farbenindustrie; 384 644, 399 731 u. 402 097 v. Henkel & Co.

<sup>2)</sup> D. R. P. 431 508 der I. G. Farbenindustrie.

<sup>3)</sup> D. R. P. 36 093 v. Schreib; 335 532 der Deutschen Solvay-Werke; 376 793, 377 586 u. 387 942 der Rhenania; 392 036 u. 440 918 der I. G. Farbenindustrie.