

## Die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten beim Kationenumtausch im Mineralboden. (Auszug\*).

Von Dr. F. ALTEN und B. KURMIES.

Arbeiten aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Licherfelde.

(Eingeg. 15. August 1935)

Die bisherigen Untersuchungen über den Kationenumtausch wurden fast ausschließlich an Permutiten ausgeführt<sup>1)</sup>. Sobald man aber Aussagen machen will über die wechselseitigen Beziehungen zwischen Kationenumtausch und Wasserhaushalt des Bodens, muß man berücksichtigen, daß das Verhalten der natürlichen Sorptionskomplexe in Ackerböden anderer Natur ist als beim Permutit. Außerdem fehlt bei den Permutiten die Erscheinung der Quellung. An einem deutschen Bleichton, der, wie das Röntgendiagramm auswies, als Sorptionssubstanz fast ausschließlich aus Montmorillonit bestand, wurde der Basenaustausch noch einmal eingehend studiert.

Die ersten Angaben über die Beziehung der sorptiv gebundenen Kationen und der Hydratation machen *Vageler* und *Alten*<sup>2)</sup> in den Arbeiten über die Böden des Nil und Gash, doch sind diese nur mehr qualitativer Natur gewesen. Es hat sich nun bei unseren Arbeiten herausgestellt, daß die von *Vageler* gegebenen Ableitungen für die Abhängigkeit der Wasseranlagerung der Schwarmionen von der Ionenbelegung bei gegebenem Vergleichsdruck sinngemäß richtig sind.

Die wesentlichste Grundlage für die Untersuchungen und ihre Auswertung bildet die genaue Ermittlung der Summe S der austauschbaren Basen, der Sorptionskapazität. Der einfachen analytischen Bestimmung halber wurde der Austausch mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durchgeführt. Der Bleichton, ein deutscher Bentonit, wurde einseitig mit den Chloriden von Ca, Mg, K, Na und  $\text{NH}_4$  behandelt; ein anderer Teil des Tones wurde mit einem Gemisch der Chloride von Ca, Mg, K und Na behandelt, um eine Austauschsubstanz zu erhalten, die alle 4 Basen in gut bestimmbarer Menge enthielt. Im Mittel wurden pro 100 g Ton 92,6 mval  $\text{NH}_4$  sorbiert. Diese 92,6 mval sorbiertes  $\text{NH}_4$  stellen aber noch nicht den endgültigen S-Wert dar, sondern es wurde bei den Untersuchungen über den Austauschverlauf gegen K gefunden, daß noch rund 1,2 mval Ca und 1,2 mval Mg in austauschfähiger Form außer dem  $\text{NH}_4$  im Komplex geblieben waren. Die Sorptionskapazität unseres Tones beträgt also 95,0 mval sorbierte Basen pro 100 g Ton.

Zur Bestimmung des quantitativen Verlaufs des Kationenumtauschs wurden die verschiedenen Tone mit steigenden Mengen  $\frac{n}{10} \text{ NH}_4\text{Cl}$ -Lösung behandelt. In jedem Fall war die Menge des ausgetauschten Kations größer als die des eingetauschten. Verantwortlich hierfür ist die Steigerung der Anionenkonzentration des Filtrates, die dadurch bewirkt wird, daß sich die Schwarmionen in einer salzfreien Wasserkapillare umgeben, also der Salzlösung nur Wasser entziehen. Berücksichtigt man diesen Umstand, so stimmen die Werte für Ein- und Austausch sehr gut überein.

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint — gemeinsam mit der Arbeit *Jacob, Hofmann, Loofmann, Maegdefrau*, „Chem. u. röntgenograph. Untersuchungen über die mineral. Sorptionssubstanz im Boden“ (Auszug vgl. S. 585), — als „Beifeft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 21“; es hat einen Umfang von 20 Seiten, einschl. 14 Tabellen und 20 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 5. Oktober 1935 Sonderpreis von RM. 2,70 statt RM. 3,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Bestellschein im Anzeigenteil.

<sup>1)</sup> *Vageler*, Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens, Berlin 1932.

<sup>2)</sup> *Vageler u. Alten*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt.A, 22, 207 [1931].

Die mathematische Auswertung der analytischen Daten zur Berechnung des Grenzwertes S aus 2 Punkten zeigt, daß unter den vorliegenden Bedingungen der von uns zugrunde gelegte S-Wert von 95 mval nicht erreicht wird. Beim stark hydratisierten Na-Ton liegen die rechnerisch ermittelten S-Werte über dem reellen. Bei steigendem Verhältnis von sorbiertem zu einwirkendem Kation nähert sich aber der rechnerisch ermittelte Wert dem reellen Wert von 95 mval. Ein umgekehrtes Bild zeigen die weniger stark hydratisierten Tone. Über die Intensität des Umtausches der Kationen geben die  $q_s$ -Werte Aufschluß; sie lassen folgende Reihenfolge erkennen: Na, K, Ca, Mg; Mg hat danach die größte Bindungsfestigkeit. Untersucht man das Verhalten der Kationen Na, K, Mg, Ca in einem System, so erhält man dasselbe Bild, wie wenn man sie einzeln betrachtet.

Die mathematischen Formulierungen können dem quantitativen Verlauf des Kationenumtauschs theoretisch niemals ganz genau gerecht werden, weil die Konzentration der angewandten Salzlösung einen merklichen Einfluß beim Umtausch ausübt. Bei richtiger Wahl der Konzentration und des Verhältnisses Ton: Lösung können Endwerte durch Rechnung erhalten werden, die fast genau dem reellen Wert von 95 mval entsprechen. Die durch Konzentrationssteigerung bei gleichbleibender Ionenmenge erhöhte Umtauschintensität kann nur durch vermehrte Dehydratation der Kationen — sorbiert wie in Lösung befindlicher — bedingt sein.

Die von *Vageler* aufgestellte Gleichung für die Hygroskopizität  $\text{Hy} = \frac{T-0,5(\text{Ca}+\text{Mg})}{2,25}$  ( $T$  = Totale

Sorption S + H) gilt nur für Böden, die im wesentlichen mit Ca und Mg belegt sind und keine nennenswerten Salz- und Humusmengen enthalten. Später gab *Vageler* noch theoretische Ableitungen für die Wasseranlagerung der Schwarmionen, die er aber nicht experimentell belegen konnte.

Dadurch, daß uns die Möglichkeit gegeben war, die salzfreie Wasserkapillare bei verschiedenem osmotischen Druck quantitativ zu bestimmen, konnten wir den Gedankengängen *Vageler*s experimentell nachgehen. Die Versuche zeigten, daß die salzfreie Wasserkapillare mit der Steigerung der Konzentration der Lösungen (Chloride und Sulfate von Na, K, Mg und Ca), also Steigerung des osmotischen Druckes, abnimmt. Die von uns für die Wasseranlagerung der Schwarmionen berechnete Ableitung bei gegebenem Vergleichsdruck ist prinzipiell identisch mit der von *Vageler* gegebenen Ableitung. Die aus der Formel berechneten Kurven fallen fast genau mit den experimentell erhaltenen zusammen. Eine Ausnahme macht der Mg-Ton bei der Bestimmung der salzfreien Wasserkapillare mit  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen; eine Erklärung für dieses Verhalten kann noch nicht gegeben werden.

Bei der experimentellen Untersuchung der Beziehung zwischen Benetzungswärme und Hydratation wurde festgestellt, daß beide nicht symbiotisch gehen. Wenn die Benetzungswärme ein Maß für die Wasseranlagerung der Schwarmionen wäre, müßten die am stärksten hydratisierten Tone die größte Benetzungswärme zeigen. Die Reihenfolge bei der Hydratation ist Na, K, Mg, Ca und bei der Benetzungswärme Ca, Mg, Na, K. Die Benetzungswärme kann also nur ein Ausdruck der Hydrationsenergie sein, da der stark hydratisierte Natriumton eine geringere

Benetzungswärme aufweist als die Tone, die mit den weit weniger hydratisierten zweiwertigen Ionen Ca und Mg belegt sind. Selbst die Bestimmung der Benetzungswärme mit Salzlösungen zeigt keinen merklichen Einfluß, trotzdem die Wasseranlagerung an die Schwarmionen in jedem Fall eine andere ist.

Eine Berechnung des S-Wertes aus der Benetzungswärme, wie Janert vorschlägt, ist also nicht möglich; wohl aber kann man umgekehrt aus dem S-Wert und der Kationenbelegung die Berechnung der Benetzungswärme vornehmen. Bei der Prüfung der Beziehungen zwischen Kationenbelegung und Benetzungswärme kommen wir im wesentlichen zu denselben Ergebnissen wie Janert.

Schließlich haben wir auch die Frage des Aluminiumaustausches in sauren Böden untersucht, um festzustellen, ob vom Standpunkt der elektrochemischen Theorie aus betrachtet das Aluminium nicht ebenso wie die Basen ionogen gebunden sein muß.

Kappen vertrat früher die Ansicht, daß das Aluminium direkt austauschbar sei, hat sich dann aber zu der von den meisten Autoren vertretenen Anschauung bekannt, daß das Auftreten von Aluminium in Neutralsalzausfällen ein sekundärer Vorgang ist.

Zuerst wurde einerseits ein mit n-Salzsäure entbaster Ton mit steigenden Mengen KCl geschüttelt und das im KCl-Auszug vorhandene Aluminium gravimetrisch bestimmt; andererseits wurde der entbaste Ton mit  $\text{FeCl}_3$  behandelt und dann ebenso mit steigenden Mengen KCl geschüttelt. Beim Vergleich der Al- und Fe-Werte zeigte sich, daß Al durch Fe ersetzt worden ist. Es muß also Aluminium direkt gegen andere Kationen umtauschbar sein. Ein weiterer Versuch zeigte dies noch nachhaltiger, es konnte nämlich beim  $\text{Fe}^{III}$ -Ton das  $\text{Fe}^{III}$  durch  $\text{Fe}^{II}$  ersetzt werden.

Die Ermittlung von H + Al erfolgte mit n-Na-acetat und n-Ca-acetat bei Zimmertemperatur durch Schütteln wie auch durch Kochen am Rückflußkühler. Auch hier bestimmten wir die Größe der salzfreien Wasserhaut experimentell. Die mit Na-acetat ermittelten Daten stimmen mit den von Ca-acetat überein. Bei früheren Untersuchungen an Böden gab dagegen das Ca-acetat stets etwas höhere Werte. Während Vageler dies lediglich mit der Klammerwirkung der zweiwertigen Ionen erklärte, hat wohl auch der hohe Humusgehalt der Böden einen erheblichen Einfluß auf die Bestimmung der hydrolytischen Acidität gehabt, wodurch das wirkliche Bild etwas verschleiert wurde.

Die bei Siedehitze bestimmten H + Al-Werte liegen bei unseren Versuchen in beiden Fällen höher, und zwar um ungefähr 20%. Woher diese höheren Werte kommen, können wir nicht mit Sicherheit angeben. Der Ton ist praktisch frei von Humus. Es liegt die Vermutung nahe, daß sich bei Behandlung des Bodens mit Acetaten ein unlösliches Silicat bildet, das die Überhöhung der Werte beim Kochen verursacht. Ein Beweis für diese Vermutung läßt sich aus analytischen Gründen vorerst nicht erbringen.

### Ergebnisse.

1. Es ist möglich, auf dem von Vageler vorgeschlagenen Wege zur quantitativen Feststellung der Endwerte von T und S zu gelangen.

2. Aus der Kationenbelegung läßt sich bei gegebenem Vergleichsdruck die Hydratation und damit die salzfreie Wasserhaut berechnen.

3. Aluminium ist in den Sorptionskomplexen ionogen gebunden und tauscht direkt gegen Kationen von Neutral salzen aus.

[A. 101.]

## Chemische und röntgenographische Untersuchungen über die mineralische Sorptionssubstanz im Boden (Auszug\*).

Von Dr. A. JACOB, Dr. U. HOFMANN, Dr. H. LOOFMANN und E. MAEGDEFRAU.

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Berlin-Lichterfelde  
und dem Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 15. August 1935.)

Für die Erklärung des Wesens der Sorption hat sich die Anschauung Wiegners als fruchtbar erwiesen, daß jedes kleinste Bodenteilchen elektrostatische Restfelder aufweist, die es befähigen, Ionen anzulagern bzw. heteropolar zu binden.

Um den Mechanismus der Austauschreaktion wirklich erfassen zu können, ist es notwendig, die Zusammensetzung der Bodenteilchen genau zu kennen, die im Boden die Träger dieser Erscheinung sind. Ein großer Fortschritt ist in dieser Richtung in neuester Zeit durch Hendricks, Kelley und Correns mit ihren Mitarbeitern, sowie durch U. Hofmann mit K. Endell<sup>1)</sup> gemacht worden, die durch röntgenspektrographische Untersuchung zu dem inter-

essanten Ergebnis gelangt sind, daß es sich bei den zur Sorption befähigten Teilchen des Bodens um kristalline Körper handelt. Als solche sind hauptsächlich folgende Tonmineralien beschrieben worden:

1. Kaolinit :  $2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$
2. Montmorillonit :  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}$ ,
3. Halloysit :  $4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ .

Es ergibt sich hieraus die Aussicht, reine Vorkommen dieser Mineralien als Modellsubstanzen für Untersuchungen über die bodenkundlich so wichtige Frage der Austauschadsorption benutzen zu können.

Um die Frage nach der Natur der Austauschsubstanz im Boden zu klären, wurden Böden verschiedener Herkunft von uns zunächst einer chemischen Untersuchung unterworfen.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Sesquioxiden zu Kieselsäure schien uns geeignet, die Natur des Gitterträgers zu charakterisieren, da im Kaolinit das Verhältnis von Sesquioxiden zu  $\text{SiO}_2$  theoretisch wie 1:2 ist, im Montmorillonit wie 1:4. Unter diesem Namen fassen wir alle diejenigen Mineralien der Montmorillonitgruppe zusammen, die dasselbe Röntgenbild und die charakteristische innerkristalline eindimensionale Quellung

\* ) Die ausführliche Arbeit erscheint — gemeinsam mit der Arbeit Alten, Kurnies, „Die physikalisch-chem. Gesetzmäßigkeiten beim Kationenumtausch im Mineralboden“ (Auszug S. 584) — als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 21“; es hat einen Umfang von 20 Seiten, einschl. 14 Tabellen und 20 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 5. Oktober 1935 Sonderpreis von RM. 2,70 statt RM. 3,60 Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Bestellschein im Anzeigenteil.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 47, 539 [1934], Abb. 1, 2 u. 5.