

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, Kurmies*, „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.

zeigen, obwohl unter ihnen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung auftreten.

Es war von vornherein nicht zu erwarten, daß wir die theoretischen Zahlen bei unseren Untersuchungen wiederfinden würden, da die Tonfraktion auch Beimengungen von Quarz sowie anderen Mineralien enthalten kann. Besondere Schwierigkeiten machte die Frage, wie weit  $Fe_2O_3$  als Bestandteil des Gitters zu berücksichtigen ist. So durften wir offensichtlich bei einem Boden Westafrika 1691, der einen Roterdetypus darstellt, das Eisen nicht für die Berechnung des Verhältnisses von Sesquioxiden zu Kieselsäure zugrunde legen. Wir haben, um auf die Grenzwerte zu kommen, daher für alle Böden auch das **Verhältnis Tonerde zu Kieselsäure** berechnet.

Die größten Unterschiede bestanden zwischen den Verhältniszahlen der Böden Ton 56 mit 1:4,05 bzw. 4,8 und Westafrika 1691 mit 1:1,3 bzw. 1,8. In dem Boden Ton 56, einem Bentonit, verhalten sich, wie zu erwarten, Sesquioxide zu Kieselsäure angenähert so wie im Montmorillonit. Bei dem Boden Westafrika 1691 ist aus dem vorher angegebenen Grunde nicht das Verhältnis der Sesquioxide zu Kieselsäure, sondern das Verhältnis Tonerde:Kieselsäure zugrunde zu legen, welches 1:1,8 beträgt. Dieses Verhältnis entspricht angenähert dem des Kaolinit, so daß sich der Schluß ergab, daß die Tonsubstanz dieses Bodens im wesentlichen aus Kaolinit besteht. Bei den übrigen Böden ergaben sich Verhältnisse der Sesquioxide zu Kieselsäure, die zwischen 1:2 bis 1:4 liegen. Bei den meisten dieser Böden erhöhte sich dies Verhältnis bis auf angenähert 1:4, wenn man nur die Tonerde berücksichtigte. Es lag hier der Schluß nahe, daß die Tonsubstanz der analysierten Böden zu einem wesentlichen Teile aus Montmorillonit besteht.

Zur Charakterisierung der Böden wurden weiterhin die **S- und T-Werte**<sup>2)</sup> bestimmt. Der Unterschied zwischen S- und T-Werten war nicht groß. Eine Ausnahme machte ein Boden Wieringermeer IV, der im Vergleich zu seinem Tongehalt nur einen sehr geringen S-Wert hatte; bei diesem waren freies Aluminium und Eisen, letzteres in zweiwertiger Form, schon im wäßrigen Auszuge vorhanden. Eine Sonderstellung nahm auch der Boden Westafrika 1691 wieder ein, bei dem der T-Wert das Dreifache des S-Wertes betrug. Es ist dies der Boden, bei dem schon das Verhältnis von Aluminium:Kieselsäure darauf hindeutete, daß die Tonsubstanz im wesentlichen aus Kaolinit besteht; dieser Boden zeigte dementsprechend, trotz seinem hohen Tongehalt, nur einen sehr geringen S- wie auch T-Wert.

Vergleicht man die Gehalte der verschiedenen Böden, an Teilchen  $< 2 \mu$ , die „**Tongehalte**“, mit ihren T-Werten, so ergibt sich, daß beide im wesentlichen parallel gehen, so daß also der im mval je 100 g Boden ausgedrückte T-Wert zahlenmäßig dem Prozentgehalt an Ton entspricht. Diese scheinbar zufällige Übereinstimmung erklärt sich dadurch, daß der T-Wert für Montmorillonit ungefähr bei 100 mval liegt. Das Vorhandensein einer Übereinstimmung würde also ebenfalls darauf hindeuten, daß die Tonfraktion im wesentlichen aus einer Substanz wie Montmorillonit mit einem T-Wert 100 besteht. Abweichungen zeigen außer dem Boden Westafrika 1691 vor allem die Böden Ägypten G 54 sowie Wieringermeer I und III, bei denen die T-Werte wesentlich niedriger sind als die Tonwerte.

Sowohl die natürlichen Zeolithe wie auch amorphe Substanzen von der Art der Permutite bzw. gemengte Gele werden durch **Behandlung mit konz. Salzsäure** vollkommen zerstört, während die kristallinen Tonminerale,

insbesondere der Montmorillonit und Kaolinit, dabei nur wenig angegriffen werden.

Ein Vergleich der T-Werte der unbehandelten und der mit konz. Salzsäure behandelten Tonfraktionen ergab, daß bei manchen Böden zwar eine gewisse Abnahme der T-Werte eingetreten war, bei anderen Böden aber auch eine deutliche Erhöhung.

Die Austauschfähigkeit der Tonfraktion wird mithin durch Behandeln mit Salzsäure nicht vernichtet, wie es der Fall sein müßte, wenn Zeolithe, Permutite oder gemengte Gele die Träger des Austauschvermögens wären. Auch auf Grund dieser Untersuchung liegt also der Schluß nahe, daß kristalline Tonminerale, deren Gitter beim Behandeln mit konz. Salzsäure nur wenig angegriffen werden, den Hauptbestandteil der Tonfraktion bilden.

Zur Ergänzung unserer chemischen Untersuchungen wurden **röntgenographische Methoden** herangezogen. Stets waren in den Fraktionen  $< 2 \mu$  Interferenzen kristalliner Tonminerale zu erkennen. Die beiden sialitischen Roterden Ägypten 54 und Westafrika 1691 zeigten als Tonsubstanz einzig Kaolinit in bester Übereinstimmung mit ihrem niedrigen T-Wert, bzw. ihrem  $Al_2O_3:SiO_2$ -Verhältnis. Alle übrigen Böden enthielten nur geringe Mengen oder gar keinen Kaolinit.

Montmorillonit wurde gefunden in den Böden von Java, von den Philippinen, von Argentinien, Ägypten und in einigen holländischen Böden. Überall war die durch eindimensionale Quellung sich verschiebende innerste Interferenz deutlich zu erkennen.

Dagegen zeigten die Tonfraktionen der Wieringermeerböden und einiger deutscher Böden Interferenzen, die von einem noch unbekannten kristallinen Tonmineral x herrühren. Dieses Mineral x weist eine der Basis zuzuordnende innerste Interferenz auf, die sich nicht mit dem Wassergehalt verschiebt, also nicht von Montmorillonit herrühren kann. Sie kann auch bestimmt nicht dem Kaolinit oder Halloysit entsprechen, da sie bei Erhitzen über 500° noch erhalten bleibt. Dieses Tonmineral haben wir inzwischen auch in manchen Zementmergeln und -tonen gefunden. Es ist von *U. Hofmann* näher untersucht worden; wahrscheinlich ist es in seiner Kristallstruktur dem Glimmer verwandt, aber nicht identisch mit Muskovit oder Biotit.

Die Röntgenuntersuchung erwies sich auch als wertvoll, um die bei der chemischen Untersuchung verschiedener Böden gefundenen Abweichungen vom  $Al_2O_3:SiO_2$ -Verhältnis des Montmorillonits aufzuklären, indem sie Beimischungen von feinem Quarz, Calciumcarbonat, teilweise auch Feldspat nachwies. Die Beständigkeit der kristallinen Tonminerale gegen Salzsäure ließ sich auch bei der Röntgenuntersuchung erkennen, bei der sich das Kristallgitter als weitgehend erhalten erwies.

### Schlußfolgerungen.

Die Frage, ob im Boden gemengte Gele die Träger der Austauschadsorption sind, scheint demnach im negativen Sinne entschieden zu sein. Vielmehr ist anzunehmen, daß der Basenaustausch im Boden von den kristallinen Tonminerale Kaolinit und Montmorillonit und einem noch näher zu untersuchenden Tonmineral x bewirkt wird. Wahrscheinlich haben sich die Tonminerale nicht aus amorphen Substanzen gebildet, sondern stellen ein sehr beständiges Zersetzungsprodukt von bodenbildenden Mineralien dar.

[A. 100.]

<sup>2)</sup> S = Basensättigung, T = gesamtes Sorptionsvermögen.