

- Boissevain, H., 1941: Vervorming van rivierbochten onder invloed van de stroming. Tijdschr. Aardr. Gen. LXVIII, 6, 955—966.
- Brinkmann, R., 1933: Über Kreuzschichtungen in Deutschen Buntsandsteinbecken. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.
- Crommelin, R. D. en G. C. Maarleveld, 1949: Een nieuwe geologische kartering van de zuidelijke Veluwe. Tijdschr. Aardrk. Gen. 66, 1, 41—56.
- Fisk, N. N., 1946: Geological Investigation of the Alluvial Valley of the lower Mississippi River. Vicksburg.
- Jüngst, H., 1938: Palaeogeographische Auswertung der Kreuzschichtung. Geol. der Meere und Binnengew., 2, 229—277.
- Krumbein, W. C., 1946: An Analysis of Sedimentation and Diagenesis. Report prepared for the Subcommittee on Stratigraphy and Sedimentation, Research Committee, A.A.P.G., March 26.
- Veen, J. van, 1936: Onderzoekingen in de Hoofden in verband met de gesteldheid der Nederlandse kust. 's-Gravenhage.

7. KRISTALLIJNE IJZEROXYDEN EN -HYDROXYDEN IN DE BODEM

Crystalline ironoxides and -oxy-hydroxides in the soil

door/by C. F. Weenig *)

§ 1. INLEIDING

Ieder, die wel eens geel-, of bruin-, of roodgekleurd zand heeft gezien, zegt onmiddellijk: „de kleur van dit zand wordt veroorzaakt door ijzer”. Stilzwijgend bedoelt men dan natuurlijk een ijzerverbinding. Welke die ijzerverbinding is, daarover laat men zich niet uit. Meestal vermoedt men te doen te hebben met een oxyde, hydroxyde of oxydhydraat, maar zekerheid hierover is er vaak niet. Niet alleen zandgronden, maar ook andere, b.v. tropische laterieten, kunnen sterk gekleurd zijn door ijzerverbindingen.

Het is heel goed mogelijk, dat van een landbouwkundig oogpunt uit gezien, het van belang is te weten welke ijzerverbinding of -verbindingen in een bepaalde grond aanwezig zijn. Aan de hand van een voorbeeld zal dit worden verduidelijkt. Een ongunstige eigenschap van grond is fosfaatfixatie. Deze kan een gevolg zijn van aanwezige ijzerverbindingen. Uit een onderzoek van Perkins en King (1) volgt, dat hematiet en limoniet sterk en magnetiet geen fosfaat fixeren. Hiermede is dus de betekenis van bovengenoemde veronderstelling aangetoond. Voorlopig nog afgezien van het praktisch belang, is de eerste doelstelling van het onderzoek bepaling van de in de bodem aanwezige ijzerverbindingen. Hierbij wordt het begrip ijzerverbinding nog beperkt tot oxyden en hydroxyden.

In de nu volgende paragraaf zullen de desbetreffende verbindingen worden besproken.

*) Laboratorium voor geologie en mineralogie van de Landbouwhogeschool, Wageningen.

§ 2. CHEMIE VAN DE IJZEROXYDEN EN -HYDROXYDEN

1. Ferro-oxyde FeO is bij kamertemperatuur instabiel. Beneden 575°C ontleedt het volgens de vergelijking: $4 \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$. Boven deze temperatuur verloopt de reactie naar links. Het FeO vormt dan een homogene vaste phase waarvan de samenstelling kan variëren van 75,76 tot 76,59% Fe bij 600°C (4) (zuiver FeO bevat 77,73% Fe). Men noemt deze homogene phase Wüstiet. Zij is bros, zwart, paramagnetisch en kristalliseert volgens het steenzouttype. De roosterconstante varieert met het zuurstofgehalte van 4,27—4,30 Å. Door snel afkoelen van de homogene phase kan men Wüstiet bij kamertemperatuur verkrijgen.

Volgens Brun (5) zou FeO in de natuur voorkomen in verse ijzertijke lava. Door anderen is dit echter niet bevestigd (2; 3; 4).

2. Ferrohydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ is een witte stof, welke hexagonaal kristalliseert en cadmiumjodidestructuur bezit. Het is paramagnetisch en heeft een sterk reducerend vermogen. Daarom kan het slechts in zuivere vorm verkregen worden door het tegen de inwerking van zuurstof te beschermen.

3. Ferrioxyde Fe_2O_3 komt in twee vormen voor, n.l. als $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematiet of ijzerglans en als $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maghemiet (3; 4; 6).

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristalliseert rhomboëdrisch, heeft korundstructuur en is paramagnetisch. De kleur is sterk afhankelijk van de ontstaanswijze en kan zijn geelrood, roodbruin, violet of zwart (3). Von Buzágh verkreeg hematiet in de vorm van een steenrood poeder (7). Een van de factoren welke bepalend zijn voor de kleur is de deeltjesgrootte.

In de natuur komt het zeer verbreid voor als mineraal. Op vele plaatsen wordt het als erts ontgonnen.

Het kan ontstaan bij dehydratatie van $\alpha\text{-FeOOH}$: $2\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. De temperatuur, waarbij merkbare ontleding van $\alpha\text{-FeOOH}$ optreedt, is in sterke mate afhankelijk van de wijze van verhitten (8; 9; 10).

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kan eveneens ontstaan bij verhitten van amorf, z.g. „rood” ijzerhydroxyde in een autoclaaf op $150\text{—}160^\circ \text{C}$. Het vormt zich des te gemakkelijker, naarmate het hydroxyde minder electrolyt bevat (7; 11).

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemiet, kristalliseert kubisch. Het heeft dezelfde kristalstructuur als magnetiet Fe_3O_4 en behoort tot de z.g. spinellen. Deze bezitten een kristalrooster, dat bestaat uit een dichte stapeling van zuurstofionen. Een deel van de gevormde octaëdrische en tetraëdrische holten wordt opgevuld met metaalionen (12). Het verschil tussen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en Fe_3O_4 is, dat bij $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $1/9$ deel van de plaatsen, die bij magnetiet door ijzerionen worden ingenomen, onbezet is. Evenals magnetiet is $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferromagnetisch. Meestal bezit het zelfs magnetische polariteit. Vele natuurlijke magneten blijken voor een belangrijk deel uit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ te bestaan (13; 14). Bij verhitten boven 400°C verliest het zijn magnetisme en gaat irreversibel over in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Volgens Sachse en Haase (15) gaat

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ook bij kamertemperatuur langzaam in hematiet over. Na vier jaar was de susceptibiliteit nog 40% van de oorspronkelijke waarde bij een bepaald preparaat.

De naam maghemiet voor natuurlijk voorkomend $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ werd door Wagner in 1927 voorgesteld (6). Immers, het is ferromagnetisch en heeft de samenstelling van hematiet. Het komt o.a. in Transvaal voor (4, p. 115). Ook de kleur van $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is afhankelijk van de bereidingsmethode (3; 16). Bruinachtig geel, chocoladebruin, donkerrood en zwart vindt men in de literatuur vermeld.

Naar analogie van hematiet kan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ontstaan door dehydrateren van $\gamma\text{-FeOOH}$: $2\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Dit moet gebeuren bij lage temperatuur, daar anders onmiddellijk overgang van het gevormde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plaats heeft. Baudisch en Welo bereidden $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ door oxydatie van synthetische magnetiet bij ongeveer 300°C (17): $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Men verkrijgt het dan als een sterk ferromagnetisch, chocoladebruin poeder.

4. Ferroferrioxijde Fe_3O_4 komt in de natuur voor als magneetijzersteen. Het is een van de belangrijkste ijzerertsen. De meest gebruikelijke naam is magnetiet. Het kristalliseert regulair (spineltype). De kleur is zwart. Het is sterk ferromagnetisch. Men kan het op verschillende wijzen kunstmatig bereiden als een zwart, magnetisch poeder (17).

5. Ferrihydroxyde, dat men meestal als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vindt aangegeven, komt als zodanig niet in kristallijne vorm voor. Wel zijn goed bekend:

$\alpha\text{-FeOOH}$ goethiet of „Nadeleisenerz“

$\gamma\text{-FeOOH}$ lepidokrokiet of „Rubinglimmer“

$\beta\text{-FeOOH}$.

Vroeger beschouwde men deze verbindingen als $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dus als hydraten. Langs twee verschillende wegen is men echter tot een ander inzicht gekomen. De eerste, röntgenografisch kristalstructuuronderzoek, toont aan, dat zowel in goethiet als in lepidokrokiet twee soorten zuurstofatomen aanwezig zijn. Van beide soorten gelijke hoeveelheden. Als de formule moest worden voorgesteld door $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zou de verhouding 3:1 i.p.v. 1:1 zijn. Aan deze laatste verhouding voldoet de formule $\text{FeO}(\text{OH})$, waarin dus een hydroxylgroep voorkomt (2, p. 506). De tweede weg, onderzoek van het infraroodabsorptiespectrum leidt tot dezelfde conclusie (2, p. 507; 18). De karakteristieke absorptieband voor water bij 1,7 μ ontbreekt, terwijl een voor OH-groepen karakteristieke absorptieband bij 3 μ aanwezig is. Het is dus juist om hier te spreken van hydroxyden (ze bezitten de OH-groep) en niet van oxydhydraten.

$\alpha\text{-FeOOH}$, goethiet, kristalliseert rhombisch. Het is paramagnetisch. Natuurlijk goethiet vormt zwarte tot bruingele zuil- of naaldvormige kristallen. Ook komen veel concentrische of radiaal-

vezelige aggregaten voor (2, p. 317). In fijn verdeelde vorm is het een okergeel poeder. Kunstmatig kan men het o.a. verkrijgen door oxydatie van een oplossing van ferrobicarbonaat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ met een sterke lucht- of zuurstofstroom (19). De overgang in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is reeds besproken.

$\gamma\text{-FeOOH}$, lepidokrokiet, kristalliseert eveneens rhombisch. Het vormt rode, doorschijnende, sterk glanzende kristalletjes en is paramagnetisch. Het is een niet zeer algemeen voorkomend ijzermineeraal. Een bekende vindplaats is Siegen.

In de literatuur vindt men verschillende methoden beschreven om lepidokrokiet te bereiden (2, p. 320). Het is een van de bestanddelen van ijzerroest (20).

Overgang van goethiet in lepidokrokiet is nooit waargenomen. Men weet niet welke vorm van allotropie, enantiotropie of monotropie, hier optreedt (8). Wel treft men in de natuur beide verbindingen naast elkaar aan. Böhm zegt, dat lepidokrokiet t.o.v. goethiet niet stabiel is (21), terwijl ook Albrecht (19) vermeldt, dat zowel natuurlijk als synthetisch $\alpha\text{-FeOOH}$ bestendig is dan $\gamma\text{-FeOOH}$. Zie ook van der Spek (22). Een mineraalaggregaat uit de verzameling van het Laboratorium voor geologie en mineralogie van de Landbouwhogeschool blijkt, na röntgenografisch onderzoek, te bestaan uit goethiet, lepidokrokiet en hematiet. De overgang van lepidokrokiet in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is reeds eerder vermeld.

$\beta\text{-FeOOH}$ werd in 1935 door Weiser en Milligan (23) als derde vorm van FeOOH herkend. Het ontstaat wanneer een niet te verdunde oplossing van FeCl_3 lange tijd bij kamertemperatuur staat, dus door hydrolyse. Er zet zich dan een geel neerslag af, dat de samenstelling FeOOH blijkt te bezitten. Het geeft een specifiek röntgendiagram. Na verloop van enkele jaren gaat het over in goethiet. Daar men het tot nu toe slechts in poedervorm heeft kunnen bereiden, is de kristalstructuur nog niet opgehelderd.

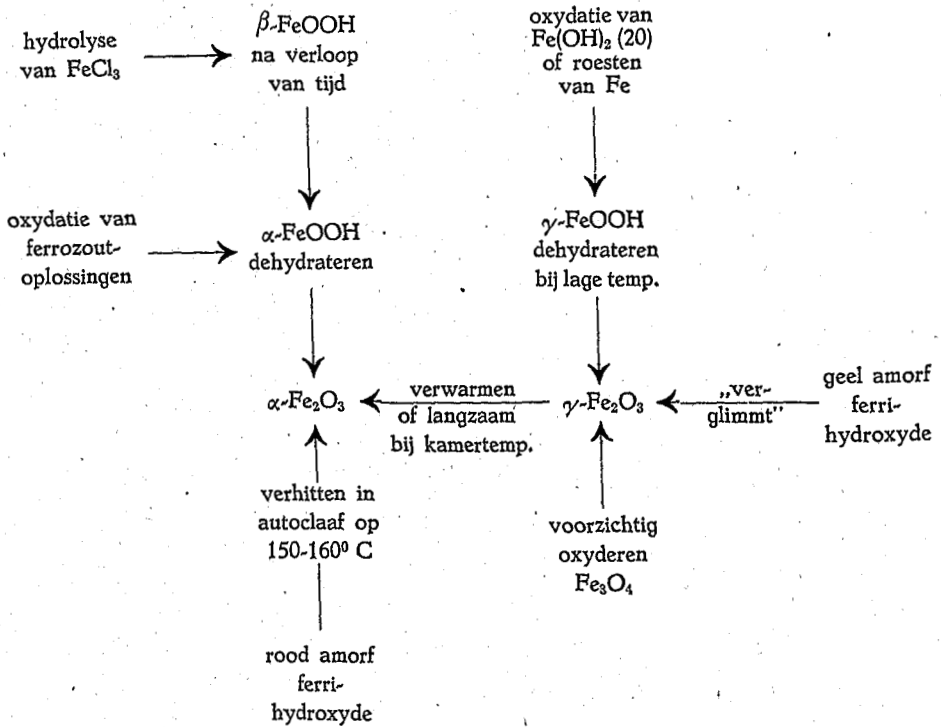
6. Verder kent men nog de z.g. gele en rode ferrihydroxyden (24). De gele ontstaan door oxydatie van ferrozoutoplossingen. Het watergehalte is variabel en meestal zijn ze schijnbaar amorf. Ze bestaan dan uit kryptokristallijn $\alpha\text{-FeOOH}$. De in de natuur voorkomende mineralen hydrogoethiet, limoniet, xanthosideriet en limniet of moerasijzererts met meer dan 1 molecule H_2O per molecule Fe_2O_3 , blijken meestal uit $\alpha\text{-FeOOH}$ met geadsorbeerd of capillair gebonden water te bestaan (8; 22). Het moerasijzererts zou werkelijk amorf zijn. Bij verwarming „verglummt” het, d.w.z. plotseling treedt warmteontwikkeling op en het gaat daarbij over in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10; 21).

De rode ferrihydroxyden ontstaan, wanneer een oplossing van een ferrizout met een overmaat ammonia of NaOH wordt geprecipiteerd. Het verse in de koude gevormde gel is amorf t.o.v. röntgenstralen, maar met electronenstralen geeft het een diagram van $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (25). Nadat het gel verscheidene weken bij kamertemperatuur onder water heeft gestaan, vertoont het ook met röntgen-

stralen het diagram van $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Bij verwarming gaat deze overgang snel.

Het mineraal turgiet of hydrohematiet bestaat uit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ met geadsorbeerd water.

Samenvattend kunnen de relaties tussen de besproken verbindingen in het volgende schema worden ondergebracht:



§ 3. METHODE VAN ONDERZOEK

Ijzerverbindingen in de bodem zijn meestal zeer fijn en bovendien ondoorzichtig, zodat men met microscopisch onderzoek niet verder komt. Om de overige bodemmineralen met de microscoop te kunnen herkennen, verwijdert men deze verbindingen juist met kokend zoutzuur.

Met chemische methoden bereikt men evenmin het doel, n.l. het herkennen van een of meer verbindingen. Langs chemische weg is het slechts mogelijk om het element ijzer aan te tonen en kwantitatief te bepalen.

De röntgen- of electronendiffractie is de methode, die in dit geval uitkomst brengt. Hierbij wordt het te onderzoeken monster als poeder bestraald met röntgen- of electronenstralen. De opvallende stralen worden door de atomen naar alle richtingen verstrooid; ieder atoom werkt dus als verstrooiingscentrum. De ver-

strooide stralen, afkomstig van verschillende atomen, interfereren met elkaar. Deze interferentie wordt waarneembaar, als alle atomen regelmatig t.o.v. elkaar gerangschikt liggen. Dat is het geval bij een kristal.

Het resultaat is, dat de stralen slechts in zeer bepaalde, voor iedere kristallijne stof verschillende, richtingen worden verstrooid. De verstrooide stralen worden b.v. zichtbaar gemaakt met behulp van een fotografische plaat. Men verkrijgt aldus een poederdiagram, dat karakteristiek is voor een bepaalde verbinding, als men tenminste de afstand preparaat-fotografische plaat niet verandert.

Dit is dus een analytische methode, die in bepaalde opzichten meer geeft dan chemische analyse. Een nadeel is, dat bij onderzoek van mengsels, de nauwkeurigheid meestal geringer is dan bij chemische analyse. De kans is dus groot, dat men bestanddelen over het hoofd ziet.

Daar het Laboratorium voor geologie en mineralogie beschikt over een Philips Metalix röntgenapparaat, is de röntgendiffractie bij dit onderzoek toegepast (26; 27).

Als technisch detail moge nog dienen, dat Co-stralen, gefilterd door 0,01 mm ijzer, voor dit onderzoek zijn gebruikt. Twee vrijwel identieke röntgencamera's (diameter ± 27.5 mm) dienen voor het gelijktijdig opnemen van twee diagrammen (28).

Om de verkregen röntgendiagrammen van de te onderzoeken monsters visueel te kunnen interpreteren, is het nodig over een aantal standaardopnamen van de in § 2 genoemde verbindingen te kunnen beschikken. Deze moeten dan met dezelfde apparatuur worden opgenomen als de te analyseren gronden. Daarom zijn standaardopnamen gemaakt van α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, α -FeOOH en γ -FeOOH. De aanwezigheid van FeO en Fe(OH)₂ in de bodem is niet zeer waarschijnlijk. Het is vrij lastig om deze verbindingen zuiver in handen te krijgen, zodat hiervan geen standaardopnamen zijn gemaakt. Evenmin is van β -FeOOH een standaardopname gemaakt, maar hierop wordt in § 4 teruggekomen. De afstanden van de lijnen op deze opnamen werden gemeten met een in mm verdeelde schaal. De hieruit berekende $\frac{d}{n}$ -waarden werden vergeleken met de hiervoor bekende literatuurbronnen (29; 30; 31). De overeenstemming is goed, zodat de opnamen werkelijk beantwoorden aan de desbetreffende verbindingen. Daar geen γ -Fe₂O₃ aanwezig was, werd dit bereid volgens Baudisch en Welo (17) uit magnetiet volgens Haber.

De röntgendiagrammen, welke men verkrijgt van een onbekend monster, hoeft men slechts te vergelijken met de standaardopnamen, om te weten, of deze verbindingen er in voorkomen.

§ 4. β -FeOOH, EEN BESTANDDEEL VAN ROEST

Behalve grondmonsters is ook roest aan röntgenanalyse onderworpen. Het is bekend, dat lepidokroket een van de bestanddelen van roest is (2, p. 320; 20). Bij de eerste onderzochte roest werd

inderdaad lepidokrokiet gevonden. Daarnaast is een voorlopig nog onbekende verbinding aanwezig. Het röntgendiagram van een andere roest vertoont de lijnen van lepidokrokiet nauwelijks. De lijnen zijn veel scherper dan in het eerste geval en stemmen overeen met de daarin nog niet verklaarde lijnen. Dit diagram werd opgemeten en de $\frac{d}{n}$ -waarden berekend. Met behulp van het determinatiesysteem (29) bleek, dat de onbekende verbinding β -FeOOH is. De eerste roest bestaat dus uit lepidokrokiet met daarnaast β -FeOOH, terwijl de tweede vrijwel uitsluitend uit β -FeOOH bestaat. Dat β -FeOOH een bestanddeel van roest is, was nog niet bekend.

§ 5. VOORKOMEN VAN MAGHEMIET IN NEDERLAND

Op verschillende plaatsen in ons land, o.a. de Veluwe, komt z.g. „rood zand” voor (32). Dit heeft werkelijk een rode kleur. Vaak zijn hierin vrij grote korrels (grootste afmeting variërend van 2 tot 8 mm) aanwezig, die zeer sterk magnetisch zijn. Bij het fijnpoederen verkrijgt men een stof, die er als poederchocolade uitziet. De hiervan gemaakte röntgenopname vertoont grote gelijkenis met die van γ -Fe₂O₃ en magnetiet (γ -Fe₂O₃ en magnetiet zijn röntgenografisch niet te onderscheiden).

Daar het onwaarschijnlijk lijkt, dat de korrels uit magnetiet bestaan, dat immers zwart is, wordt aan de mogelijkheid van γ -Fe₂O₃ gedacht. Wat de kleur betreft, is er volkomen overeenstemming. Chemische bepaling van het ferro- resp. ferrigehalte moet hier de beslissing brengen. Als de stof inderdaad uit γ -Fe₂O₃ bestaat, mag geen ferriijzer worden gevonden. Eventueel aanwezige organische stof zou storen bij titratie met KMnO₄. Daarom wordt de voorkeur gegeven aan bepaling van het totaal-ijzergehalte en een ferribepaling met behulp van TiCl₃ (33). De stof wordt in een agaten mortier fijngepoederd, gezeefd door een 50 mu-zeef, buiten toetreding van lucht opgelost in 4 n HCl en vervolgens getitreerd met een oplossing van TiCl₃. Dit geeft het ferriijzer. Voor een totaal-ijzerbepaling wordt de stof eveneens opgelost in 4 n HCl en daarna geoxydeerd met broomwater. De overmaat Br verwijderd men door uitkoken. Zowel voor het totaal- als voor het ferriijzer werd bij een dublobepaling $88,0 \pm 0,3\%$ Fe₂O₃ gevonden. De korrels bevatten dus geen ferriijzer. Het is geen magnetiet maar maghemiet, voor Nederland een nieuw mineraal. Toch gedraagt het materiaal zich niet in alle opzichten als γ -Fe₂O₃. Bij gloeien in een porceleinen kroes op een teclubrander verliest het zijn magnetisme niet. Een röntgenfoto van het gegloeide materiaal geeft een diagram, waarop zowel de lijnen van α - als van γ -Fe₂O₃ voorkomen. De stof is bij verhitten dus veel bestendiger dan γ -Fe₂O₃. Vermoedelijk is dit een gevolg van aanwezige verontreinigingen. Verdere chemische analyse geeft 3,0% SiO₂, 3,9% Al₂O₃ en 0,4% MnO. Vooral het Mn kan een stabiliserende invloed uitoefenen (19). Maar ook het Al₂O₃ kan van

belang zijn. Daarvan bestaat n.l. eveneens een γ -vorm, die isomorph is met $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Het onderzochte materiaal is afkomstig van een plek rood zand ten zuiden van Nieuw Milligen. De Heer J. D. Moerman is zo vriendelijk geweest dit te verschaffen, waarvoor hem ook op deze plaats dank wordt gezegd.

§ 6. ONDERZOEK VAN EEN AANTAL IJZERRIJKE BODEMMONSTERS

In § 3 is er op gewezen dat de röntgenanalyse geen gevoelige methode is. Daarom kunnen slechts ijzerrijke monsters worden geanalyseerd met een redelijke kans op succes. Men kan natuurlijk proberen het ijzergehalte van dat deel van de grond, dat onderzocht wordt, te verhogen t.o.v. het oorspronkelijke gehalte. De moeilijkheid is, dat de verbindingen bij die bewerking niet mogen veranderen. In een enkel bijzonder geval is aan deze eis te voldoen, n.l. wanneer de bodemdeeltjes bedekt zijn met een dunne laag ijzerverbinding. De fijne deeltjes met hun relatief groot oppervlak bevatten dan natuurlijk meer ijzer dan de grovere delen. Hier zal afslibben van de fijne fractie dus tot het gewenste resultaat leiden. Bij ijzerhoudende zanden doet zich dit geval voor. In andere gevallen is over het effect van slibben vooraf niets te zeggen. De meeste onderzochte monsters hebben, zoals in tabel I te zien is, een vrij hoog ijzergehalte. Zowel de gehele grond, als de fractie < 2 μ is röntgenografisch onderzocht, behalve bij 2 en 3. Als peptisator wordt bij het slibben 0.005 n NaOH gebruikt. De pipetmethode wordt hier toegepast. Het ijzergehalte wordt chemisch bepaald. Daartoe wordt het monster per 100 mg met 10 cm^3 6 n HCl behandeld op het waterbad, totdat de donkere bestanddelen van de onoplosbare rest nagenoeg verdwenen zijn. In het filtraat bepaalt men het ijzer weer titrimetrisch met TiCl_3 .

Nu volgt eerst een omschrijving van de onderzochte grondmonsters met hun vindplaatsen. In de daaropvolgende tabel I staan de gevonden resultaten vermeld.

Omschrijving van de monsters:

1. Okergeel zand, Didam (34, p. 24).
2. Oerbank, Veluwe, Mossel.
3. Rode laterietgrond, Natal, Zuid-Afrika.
4. Rood verweerd, vulkanisch materiaal, Tjipitjoeng ten zuiden van Bandoeng, Java. 93b.
5. Verweerde bauxiet „Hosszuharasz” Gant Vertesgebergte, Hongarije.
6. Graniet-lateriet, Sidjoek, Billiton.
7. „Roterde”, waarin de bauxietknollen liggen, ten zuidoosten van Garbenteich (blad Giessen) Duitsland.
8. Bruine verweringsgrond van vulkanisch materiaal. Onderneming Pasir Oetjing ten noord-westen van Bandoeng, Java. 183b.

9. Gele verweringsgrond (diepte 3-3,37 m), kwartaire rug be-
zuiden Kroja, Res. Banjoemas, Java. 344c.
10. Rode, zandige grond op \pm 15 m hoogte, Niwa bij Red Hill,
linker oever Strickland rivier, Nieuw Guinea 1928. 7c.
11. Rode grond uit lipariettuf 0,50-1,60 m opp. Kota Parit a/d
Bindjai Soekaranda, Sumatra's Oostkust, 5 Mei 1926. 970b.
12. Geel verweerd gesteentebrok, voet van de Salak, ten noord-
westen van Buitenzorg, Java. 156bx.
13. Bruingele verweringsgrond 75-85 cm diep, Djoelötjoet, Oost-
kust van Atjeh, Sumatra 1930. 1126d.
14. Rode verweringsgrond van triassische zandsteen, Ceuta, Ma-
rokko, excursie van Baren-Idenburg 1926. 21b.

(De cursieve nummers staan vermeld in J. van Baren (1924):
Catalogue of the geological and agrogeological collections of the
Agricultural University at Wageningen (Holland), terwijl de
overige monsters vermeld zijn in een op het Laboratorium aanwezige
catalogus. De getallen 1926, 1928 en 1930 hebben betrekking op
het jaar waarin het monster genomen werd).

Toelichting bij tabel I.

De mineralen α -kwarts, α -cristobaliet, kaoliniet, hallysiet en
metahalloysiet zijn eveneens bepaald door vergelijking met stan-
daardopnamen van deze mineralen.

1 is een voorbeeld, waarbij door slibben een duidelijke verhoging
van het ijzergehalte wordt bereikt. Op het röntgendiagram van het
oorspronkelijke materiaal is goethiet nauwelijks te herkennen, ter-
wijl de fractie < 2 mu een duidelijk goethietdiagram oplevert.
Het zand bevat dus goethiet als ijzermineraal. IJzer kan hier met
het grondwater zijn aangevoerd, in de vorm van $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ fer-
robicarbonaat, dat vrij goed oplosbaar is. Door aanraking met
lucht of zuurstof scheidt zich uit deze oplossing α - FeOOH af.

2 wordt tussen de vingers fijngewreven en gezeefd door een
50-mu zeef. De fractie < 50 mu geeft een röntgendiagram, waarop
de sterkste lijnen van α -kwarts zeer zwak aanwezig zijn. Bovendien
vertoont het overeenkomst met een diagram van goethiet met zeer
geringe deeltjesgrootte. Dit bewijst, dat de gezochte ijzerverbinding
zeer fijn verdeeld is. Bijna al het α -kwarts is > 50 mu, zodat dit
door het zeven verwijderd is.

3 blijkt uit kaoliniet, weinig α - Fe_2O_3 en weinig α -kwarts te
bestaan.

4 bevat het ijzer als hematiet. Een ander belangrijk en typisch
bestanddeel van deze grond is α -cristobaliet. De derde component
is halloysiet. Dit werd aangetoond door verhitten op 105°C . Het

Tabel I. Fe₂O₃-gehalte en mineralogische samenstelling van een aantal bodemmonsters.

Monster	% Fe ₂ O ₃		Röntgenografisch aangetoonde mineralen						
			α -Fe ₂ O ₃	α -FeOOH	α -kwarts	α -cristobaliet	kaoliniet	halloysiet	onbekend
1	16	totaal		×	XXX				
		fractie < 2 μ		XXX	×				
2	47	fractie < 50 μ		×*	×				
3	16	totaal	×		×		XXX		
4	9	totaal	XXX			XXX		XXX	
		fractie < 2 μ	XXX			XXX		XXX	
5	10	totaal	XX				XXX		
		fractie < 2 μ	XX				XXX		
6	3,5	totaal	XX		×		XXX		
		fractie < 2 μ	—		1		XXX		
7	24	totaal	XXX				XX	XX	
		fractie < 2 μ	×				XXX	×	
8	14	totaal	×				XXX		
		fractie < 2 μ	1				XXX		
9	21	totaal		XX	×			XXX	
		fractie < 2 μ		×	—			XXX	
10	10	totaal	×		XXX		XX	×	
		fractie < 2 μ	×		1		XXX	XX	
11	8	totaal			×		XX	XXX	
		fractie < 2, μ			—		XX	XX	
12	27	totaal					×	XXX	
		fractie < 2 μ					—	meta XXX**	
13	2	totaal			XXX		×	XX	
		fractie < 2 μ			XXX		XX	XXX	
14	4,5	totaal			XXX		×	XX	
		fractie < 2 μ			—		XX	XXX	

XXX veel XX matig X weinig 1 spoor — afwezig * zeer geringe deeltjesgrootte ** meta betekent metahalloysiet

diagram veranderde toen in dat van metahalloysiet. Bij 9, 11 en 12 werd hetzelfde toegepast *).

Van 5, 6 en 7 valt weinig anders te vermelden dan dat de ijzerverbinding hematiet is. Bij 6 en 7 bevat de fractie $< 2 \mu$ geen of minder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dan het oorspronkelijke materiaal.

Bij de no's 8, 9 en 10 is nog weinig of geen hematiet aanwezig; 9 bevat ook goethiet.

In tegenstelling hiermede valt bij 11, 12, 13 en 14 geen kristallijne ijzerverbinding te ontdekken.

Bij 13 en 14 is het Fe_2O_3 -gehalte vrij laag, zodat de verbinding aan de waarneming ontsnapt kan zijn. De rode grond uit liparietuf, no. 11, is nu geel. Daar is dus bij het bewaren een duidelijke verandering opgetreden, maar toch geen kristallisatie. Een aantal monsters bevatten nog niet geïdentificeerde verbindingen (laatste kolom van tabel I).

In de gevallen 9, 11 en 12 moet de gezochte ijzerverbinding amorf zijn, terwijl bij 2, 3, 8 en 10 een groot deel ervan amorf moet zijn. De gesignaleerde hoeveelheden hematiet of goethiet zijn daar n.l. veel kleiner dan de chemisch bepaalde hoeveelheden Fe_2O_3 .

De onderzochte grondmonsters bevatten dus hematiet of goethiet of een amorfe ijzerverbinding. Bovendien is $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in een bijzonder geval als bodembestanddeel aangetroffen. Maar lepidokrokiëet of $\beta\text{-FeOOH}$ zijn nog niet als zodanig gevonden. Dat magnetiet op de lijst ontbreekt, is een gevolg van de keuze der monsters. Sommige strandzanden zijn er zeer rijk aan.

De in § 1 genoemde doelstelling, bepaling van de ijzerverbinding in de bodem, is in een aantal gevallen bereikt. Het onderzoek heeft zich helaas nog moeten beperken tot gronden met een hoog ijzergehalte. Er moet naar worden gestreefd om ook gronden met een laag percentage vrij ijzer (onder vrij ijzer verstaat men hier ijzer-oxiden of -hydroxyden) te kunnen onderzoeken. Pas als dat mogelijk is, zal kunnen blijken of dit onderzoek ook betekenis voor de practijk heeft.

§ 7. OUDERE ONDERZOEKINGEN

Ten slotte dient hier nog het resultaat van dergelijke onderzoeken van anderen te volgen.

Alexander, Hendricks en Nelson (35) onderzochten rode, gele en grijsbruine podzolachtige gronden uit de Verenigde Staten. Hierin vonden zij meestal naast elkaar goethiet en hematiet. In enkele gevallen (bij de gele en twee grijsbruine gronden) konden zij alleen goethiet aantonen. Hendricks en Alexander (36) vonden evenmin lepidokrokiëet. Volgens hen zouden sterk rode gron-

*) De schrijver dankt Dr J. Ch. L. Favejee voor zijn belangstelling en medewerking bij dit onderzoek.

den hun kleur aan hematiet te danken hebben. Dit is in overeenstemming met de resultaten vermeld in § 6.

Cole deed een onderzoek over Australische gronden (37). Voor drie profielen van „Whakea sand” geeft hij als minerale samenstelling op:

Tabel II. Minerale samenstelling van „Whakea sand”.

Kaoliniet	Goethiet	Hematiet	Kwarts
veel	matig	zeer weinig	zeer weinig
matig	veel		weinig
matig	weinig	veel	zeer weinig

Dus ook hier goethiet en hematiet naast kaoliniet en kwarts.

Nagelschmidt (37) vindt eveneens goethiet en hematiet vaak samen voorkomend met kaoliniet in gronden uit India. Deze ijzermineralen zouden niet voorkomen naast montmorilloniet of beidelliet, omdat ijzer daar in het kristalrooster past, wat bij kaoliniet niet het geval is. Vergelijk tabel I en II.

Raymond (39) vindt in rode gronden van Orangeburg uit Noord-Carolina hematiet en in een bodemmonster Nacogdoches uit Texas, goethiet. Hij veronderstelt, dat hematiet in de rode gronden niet ontstaat ten gevolge van dehydratatie van goethiet, maar rechtstreeks uit rood ferrihydroxydgel. Het gel zou ontstaan door inwerking van NH_3 op $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Deze verbindingen in de bodem ontstaan door bacteriewerking en kunnen alleen in warme gebieden gevormd worden. Inderdaad gaat rood amorf ferrihydroxyde gemakkelijker, d.w.z. bij lagere temperatuur, over in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dan goethiet.

Hofer en Weller (40) menen uit metingen van de magnetische susceptibiliteit van een rode „St. Peters sandstone”, afkomstig van Mineral Point, Wisconsin, te kunnen concluderen tot de aanwezigheid van $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ook uit de literatuur blijkt, dat hematiet en goethiet normale bodemmineralen kunnen zijn.

Wageningen, Mei 1949.

(door omstandigheden niet eerder gepubliceerd)

Summary

The question if a relationship exists between soil properties and iron minerals present in the soil, requires examination. This is done by X-ray analysis. It is shown that hematite and goethite occur as soil minerals. In a Dutch soil maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is found.

X-ray analysis of rust results in finding sometimes $\beta\text{-FeOOH}$ as an important component. The relations between the iron compounds have been discussed and are shown in a scheme.

LITERATUUR

1. *Perkins, A. T. and H. H. King*, 1944: Phosphate fixation by soil minerals: II fixation by iron, silicon and titaniumoxides. *Soil Sci.* 58, p. 243.
2. *Walden, Paul*, 1937: Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd 9 „Hydroxyde und Oxyhydrate“, R. Fricke u. C. F. Hüttig, Leipzig, p. 305—350.
3. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8 Auflage, System-Nr 59: Eisen. Tl A, I, 1929, p. 143—144. Tl B, I, 1929, p. 73—84.
4. *Mason, B.*, 1943: Mineralogical aspects of the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-Mn}_2\text{O}_3$. *Geol. Fören. i. Stockholm Förh.* 65, p. 97.
5. *Brun, A.*, 1924: Quelques recherches sur le volcanisme (neuvième partie, supplément). L'évolution des oxydes du fer. *Arch. Sci. phys. nat. (Genève)*, 5me période, 6, p. 244.
6. *Wagner, P. A.*, 1927: Changes in the oxydation of iron in magnetite. *Econ. geol.* 22, p. 845.
7. *Buzágh, A. von*, 1934: Über eine Darstellungsmethode von Kolloidlöslichem Eisenoxyd und über die Eigenschaften seiner Hydrosole. *Kolloid Z.* 66, p. 129.
8. *Posnjak, E. and H. E. Merwin*, 1919: The hydrated ferricoxides. *Am. J. Sci.* 47, p. 311.
9. *Schwiersch, H.*, 1933—'34: Thermischer Abbau der natürlichen Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Reaktionen im festen Zustande. *Chem. Erde* 8, p. 252.
10. *Kurnakow, N. S. and E. I. Rode*, 1928: Chemische Konstitution der natürlichen Eisenoxydhydrate. *Z. anorg. allg. Chem.* 169, p. 57.
11. *Böhm, J.*, 1925: Über Aluminium und Eisenhydroxyde I. *Z. anorg. allg. Chem.* 149, p. 203.
12. *Verwey, E. J. W.*, 1935: The crystal structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Z. Krist.* 91, p. 65. Geleidingsvermogen en overgangspunt van Fe_3O_4 . *Chem. Weekblad* 39, 1942, p. 30.
13. *Walker, T. L.*, 1931: Polarity in magnetite. *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.* 30, p. 15.
14. *Newhouse, W. H.*, 1929: The identity and genesis of lodestone magnetite. *Econ. Geol.* 24, p. 62.
15. *Sachse, H. and R. Haase*, 1930: Die magnetische Umwandlungen des regulären Ferrioxys. *Z. Physik. Chem. A.* 148, p. 401.
16. *Weiser, H. B.*, 1935: Inorganic colloid Chemistry II. The hydrous oxides and hydroxides. New York, p. 34.
17. *Baudisch, O. and L. A. Welo*, 1926: Hysteresis-Messungen als Werkzeug zur Ermittlung der Feinstruktur ferromagnetischer Verbindungen. *Naturwissenschaften* 14, p. 1005.
18. *Arkel, A. E. van and C. P. Fritzius*, 1931: Die Ultrarotabsorption von Hydraten. *Rec. trav. chim.* 50, p. 1035.
19. *Albrecht, W. H.*, 1929: Magnetische und kristallographische Untersuchungen: Über Eisen (III)-oxydhydrate. *Ber.* 62, p. 1475.
20. *Wells, A. F.*, 1945: Structural inorganic chemistry. Oxford, p. 350.
21. *Böhm, J.*, 1928: Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Eisenhydroxydminerale. *Z. Krist.* 68, p. 567.
22. *Spek, J. van der*, 1948: Het ijzer in grond en bodem. *Chem. Weekblad* 44, p. 493 en 505.
23. *Weiser, H. B. and W. O. Milligan*, 1935: X-ray studies in the hydrous oxides V. Beta ferric oxide monohydrate. *J. Am. Chem. Soc.* 57, p. 238.
24. *Tommasi, D.*, 1879: Untersuchungen über die Konstitutionsformeln der Eisenoxydverbindungen. *Ber.* 12, p. 1929 en 2334.
25. *Weiser, H. B. and W. O. Milligan*, 1942: Advances in colloid science. Vol. I. New York, p. 235.
26. *Bijvoet, J. M., N. H. Kolkmeijer en C. H. Mac Gillavry*, 1948: Röntgenanalyse van kristallen. Amsterdam.
27. *Brandenberger, E.*, 1945: Röntgenographisch analytische Chemie, Basel.
28. *Favejee, J. Ch. L.*, 1939: Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung. *Z. Krist.* 100, p. 425.
29. *Card Index* published by the joint committee of the American Society for

- X-ray and electron-diffraction and the American Society for testing materials.
30. Hanawalt, J. D., H. W. Rinn and L. K. Frevel, 1938: Chemical analysis by X-ray diffraction. Classification and use of X-ray diffraction patterns. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, p. 457.
 31. Nagelschmidt, G., 1944: The mineralogy of soil colloids. Imperial bureau of soil science. Technical communication no. 42.
 32. Moerman, J. D., 1947: „Rood zand” en praehistorische bewoning. T.K.N.A.G. 64, 5 en 6, p. 537 en 680.
 33. Biltz, H. und W. Biltz, 1942: Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig, p. 140.
 34. Pijls, F. W. G., 1948: Een gedetailleerde bodemkartering van de gemeente Didam. A detailed soil survey of the community Didam. Serie: De bodemkartering van Nederland, dl I. Versl. landbouwk. onderz. no. 54. 1. 's-Gravenhage, p. 24.
 35. Alexander, L. T., S. B. Hendricks and R. A. Nelson, 1939: Minerals present in soil colloids II. Estimation in some representative soils. *Soil Sci.* 48, p. 273.
 36. Hendricks, S. B. and L. T. Alexander, 1939: Minerals present in soil colloids I. Descriptions and methods for identification. *Soil. Sci.* 48, p. 257.
 37. Cole, W. F., 1943: X-ray analysis of some soil colloids from Gingin, Western Australia. *Soil Sci.* 56, p. 153.
 38. Nagelschmidt, G., 1939: The identification of minerals in soil colloids. *J. Agr. Sci.* 29, p. 477.
 39. Raymond, P. E., 1942: The pigment in black and red sediments. *Am. J. Sci.* 240, p. 658.
 40. Hofer, L. J. E. and S. Weller, 1947: The nature of the iron compounds in red and yellow sandstone. *Science* 106, p. 470.

8. HET BODEMPROFIEL IN VERBAND MET DE PRODUCTIVITEIT VAN DE GROND

The soil profile in connection with productivity of the soil

door/by Dr Ir F. W. G. Pijls

*Rijkstuinbouwconsulent voor Bodemaangelegenheden
overgenomen uit: Landbouwkundig Tijdschr. 61, 5/6, 1949*

1. HET BEGRIP BODEMVRUCHTBAARHEID

Zoals Dr Boerendonk in zijn inleiding *) reeds opmerkte, is de grond een van de belangrijkste factoren, die de productiviteit van een stuk land of een landbouwbedrijf of welke eenheid men daarvoor wil kiezen, veroorzaken.

Dit is het gevolg van het feit, dat de grond het vermogen heeft, om in samenwerking met andere factoren, oogsten van gewassen in het algemeen of van een bepaald gewas in het bijzonder, voort te brengen. Dit vermogen van de grond wordt veelal aangeduid met de term *bodemvruchtbaarheid*.

Om de betekenis van het begrip bodemvruchtbaarheid te begrijp-

*) Bedoeld wordt de inleiding tot een serie voordrachten van de Nederlandse Bodemkundige Vereniging (17 en 18 Dec. 1948). Men zie het Landbouwkundig Tijdschrift, 61, 5/6, 1949.