

472

OVERDRUK

UIT HET LANDBOUWKUNDIG TIJDSCHRIFT, MAANDBLAD VAN HET
NED. GENOOTSCHAP VOOR LANDBOUWWETENSCHAP,
49ste Jaargang No. 598/599. April/Mei 1937.

SEPARAAT
No. 14167

671.411.3
553.61
548.73

Moderne inzichten inzake kleimineralen. 1)

door

PROF. DR. C. H. EDELMAN;

Hoogleraar aan de Landbouw Hoogeschool te Wageningen.

I. *Definitie van het begrip klei.*

Aangezien de menschheid in zeer verschillende opzichten belang heeft bij klei, behoeft het niet te verwonderen, dat een definitie van het begrip klei zeer verschillend uitvalt, afhankelijk van hetgeen men er mede beoogt (6).

De keramische industrie (35) bedoelt met den term klei een aardachtig materiaal, hetwelk in vochtigen toestand plastisch is en vormbaar tot iederen gewenschten vorm, terwijl het materiaal bij verhitting steenhard wordt met behoud van den vorm.

In de bodemkunde wordt daarentegen klei bijna steeds gedefinieerd als de fijne fracties van het anorganische deel van den grond; over de keuze van de bovengrens van deze fijne fracties bestaat geen eenstemmigheid, doch 2μ is een veel voorkomende limiet.

Ook de geologen gebruiken den term klei en wel ter aanduiding van fijnkorrelige sedimenten, waarin waterhoudende aluminium-

1) Tevens verslag van voordrachten, gehouden voor het Proefstation te Cheribon en belangstellenden te Cheribon op 19 Juni 1936, voor een Reunie van het Nederlandsch-Indisch Instituut van Wageningsche Landbouwkundige Ingenieurs te Djocja op 27 Juni 1936, en in het Geologisch Museum te Bandoeng op 15 Juli 1936.

silikaten van de groep der kleimineralen of van de glimmers een belangrijke rol spelen. De geoloog heeft dus krachtens zijn aard in het bijzonder het oog op de klei als bouwsteen van de aardkorst.

Een kleigesteente, dat aan de oppervlakte van de aarde voorkomt, behoeft geen grond en dus ook geen klei in den bodemkundigen zin te zijn. Het is uit den aard der zaak wel een geologische klei. De keramische kleien zijn gewoonlijk eveneens geologische kleien. Een ver afgebroken laterietgrond is een grond en dus ook een bodemkundige klei, echter weer geen klei in de zin der keramici en geologen.

Eenheid in de definitie van klei bestaat er dus niet en behoeft er ook niet te bestaan, want inderdaad bedoelt de keramicus of de geoloog met klei vaak iets geheel anders dan de bodemkundige.

2. *Opvattingen over den aard van het kleimateriaal.*

Aangezien de keramische industrie veelal te maken heeft met *kaolien*, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, bestaat er van oudsher een gedachten-associatie tusschen de begrippen klei en kaolien. Nog niet lang geleden beschouwde men kaolien als de zuivere klei bij uitnemendheid, terwijl vanuit dezen gezichtshoek andere, minder waardevolle kleien als verontreinigde kaolien werden beschouwd.

De oude gedachte, dat kaolien den grondslag van de kleien vormt, vindt men in reeds moderneren vorm terug o.a. bij VAN BEMMELN (14), die de kleien beschouwt als een mengsel van:

1°. Het verweeringssilikaat A, oplosbaar in HCl volgens voorschrift, welk bestanddeel ongeveer correspondeert met het alumokieselgel der latere auteurs en dat geacht wordt, drager van de adsorptieverschijnselen te zijn.

2°. Het verweeringssilikaat B, oplosbaar in H_2SO_4 volgens voorschrift, welk bestanddeel kaolien zou zijn.

3°. Het minerale skelet, onoplosbaar in de zuren volgens voorschrift.

Men vindt denzelfden, thans verouderden gedachtegang ook nog terug in de wijze, waarop in de petrographie het zgn. aluminiumoverschot in gesteenteanalyses wordt geïnterpreteerd en een enkele maal komt men nog publicaties tegen, waarin het op bedoelde wijze berekende kaoliengehalte van gesteenten wordt vermeld.

Intusschen hebben de moderne opvattingen over klei niets veranderd aan het feit, dat kaolien een zeer belangrijk bestanddeel van een aantal kleien is.

Vanuit de bodemkunde ontstond een geheel andere voorstelling over de natuur van klei, maar dan in den zin van de fijnste anorganische bestanddeelen van den grond en wel, nadat meer algemeen bekend was geworden, dat de klei der bodemkundigen het vermogen had, basen uit te wisselen. Aangezien destijds de zeolieten de eenige mineralen waren, waarvan bekend was, dat ze deze eigenschap eveneens bezaten, kwam men tot de voorstelling, dat de klei der bodemkundigen zeolieten zou bevatten, zoodat men voor de kleifractie in den grond den term bodemzeolieten is gaan gebruiken. Hoewel de voorstelling der bodemzeolieten thans als een atavisme aandoet, vindt men de uitdrukking in de moderne literatuur nog herhaaldelijk terug.

Omstreeks 1910 is onder invloed van de snel om zich heen grijpende colloïd-chemie weer een andere voorstelling ontstaan. In het

laboratorium kan men zgn. gemengde gelen van kiezelzuur en aluminium- resp. ijzerhydroxyde bereiden, welke eveneens het vermogen tot basenuitwisseling bezitten en die al spoedig aanleiding gaven tot de gedachte, dat de fijnste fracties van het anorganische deel van den grond uit bedoelde gemengde gelen zouden bestaan. Eén der voornaamste voordeelen van deze zienswijze boven die van de bodemzeolieten is wel, dat de zeolieten zeer bepaalde chemische formules hebben, welke men door omrekening van chemische analyses van kleifracties van gronden eigenlijk nooit heeft kunnen terugvinden. Juist de groote variatie in samenstelling van de kleicolloïden en het ontbreken van stöchiometrische verhoudingen, gaven sterken steun aan de theorie der gemengde gelen.

Eén der gevolgen van het ontstaan van de theorie der gemengde gelen is geweest, dat uitgebreide onderzoekingen over de colloïdchemische eigenschappen van bedoelde kunstmatige gemengde gelen zijn verricht, welke als parallel voor de verschijnselen in den grond van groote waarde zijn, terwijl ze in den jongsten tijd, in het bijzonder door de onderzoekingen van MATTSON (28), van fundamentele beteekenis zijn geworden voor de verklaring van het ontstaan der verschillende bodemtypen. Volledigheidshalve moet nog worden vermeld, dat bodemkundigen zich ook nog uitvoerig hebben beziggehouden met de permutieten, kunstmatige glasachtige zeolieten, welke eveneens als voorbeeld voor de gecompliceerde kleicolloïden zijn bestudeerd, zonder dat men ze evenwel met klei heeft vereenzelvigd.

Omstreeks 1928 leek de strijd der meeningen beslist: de anorganische bodemcolloïden werden geacht amorph te zijn en een varierende samenstelling te hebben, terwijl het geheel werd beschouwd als gemengde gelen, fijn verdeeld tusschen grovere deeltjes, het bodemskelet.

Toch heeft deze voorstelling in de laatste jaren een deel van haar beteekenis verloren en wel voornamelijk, nadat het röntgenographisch onderzoek, zoowel van kleien als van bodemcolloïden het resultaat opleverde, dat deze toch voor een belangrijk percentage kristallijn moeten zijn. Door vergelijking met opnamen van poeders van bekende mineralen is het langzamerhand gelukt, een aantal mineralen in kleien en bodemcolloïden te determineren. Ook andere wijzen van onderzoek leverden steeds meer argumenten, voor de stelling, dat het niet aangaat, de kleien en bodemcolloïden zonder meer als gemengde gelen in engeren zin te beschouwen, doch het zou te ver voeren, hier alle argumenten pro en contra tegen elkaar te gaan afwegen (18). Het meest afdoende argument is het röntgenographische en dat stelde ik reeds in het voorafgaande voorop.

Hand in hand met de ontwikkeling van de opvatting, dat ook de fijnste kleifracties nog voor een belangrijk gedeelte kristallijn zijn, is ook de studie der klei-mineralen, vroeger een nauwelijks te benaderen hoofdstuk der mineralogie, voortgeschreden, zoodat thans van de meeste kleimineralen de chemische eigenschappen en de kristalstructuur bekend zijn, hoewel moet worden erkend, dat er nog allerlei onopgeloste vraagstukken in verband met de kleimineralen zelve bestaan.

In het bovenstaande wees ik er reeds op, dat de sterk varierende samenstelling van de colloïdale fracties van de kleien als een gewichtig argument is beschouwd voor de menggel-theorie. In de

laatste jaren zijn echter de opvattingen over de isomorphie binnen tal van groepen van silikaten, vooral ten gevolge van de ideeën van BRAGG (5), zoodanig gewijzigd, dat men thans het ontbreken van stöchiometrische verhoudingen bij silikaten in het geheel niet meer verwonderlijk vindt, zoodat ook deze grond aan de menggel-theorie is ontvallen.

3. *Overzicht van de voornaamste mineralen, welke tot op heden in kleien zijn aangetroffen.*

Bijkans alle voor den opbouw der fijne fracties van kleien belangrijke mineralen worden gekenmerkt door de bouwgroep Si_2O_5 , d.w.z. de SiO_4 -tetraeders zijn door gemeenschappelijke O-ionen vereenigd tot tetraeder-lagen met een nagenoeg hexagonaal patroon. (Fig. 1). De eenige nog twijfelachtige uitzondering op deze regel

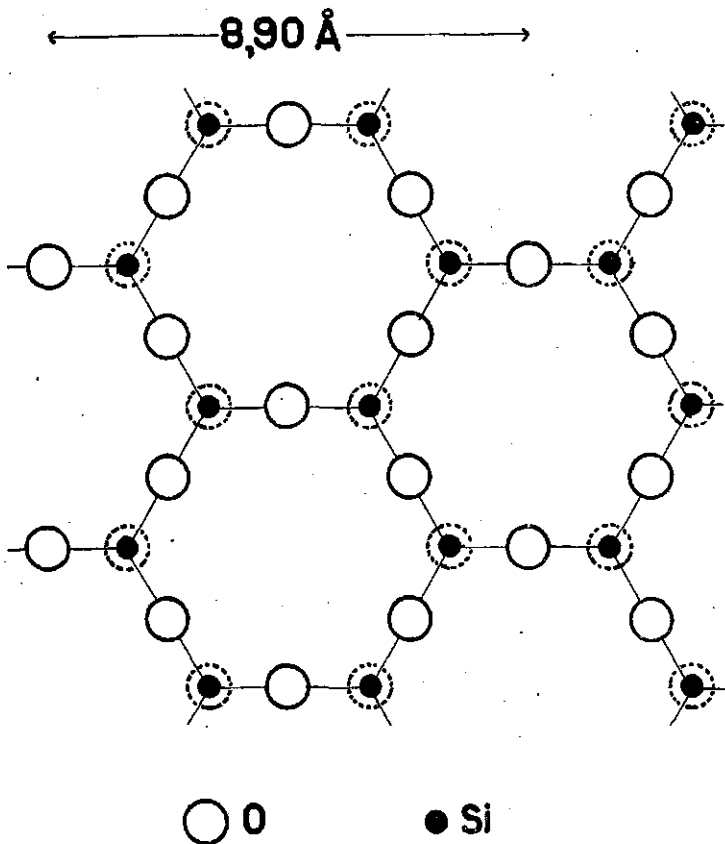


Fig. 1. Bovenaanzicht van een Si_2O_5 -laag. De O-ionen van de naar beneden gerichte hoekpunten van de tetraeders gestippeld.

wordt gevormd door de *palygorskietreeks*, welke de structuur der amphibolen met de bouwgroep Si_4O_{11} (tetraeder-banden) zou bezitten (24). DE LAPPARENT (22) is echter de meening toegedaan, dat ook deze eenigszins twijfelachtige reeks mengkristallen, welke hij grootendeels tot de *attapulgieten* rekent, de Si_2O_5 -configuratie vertoont.

Het eigenaardige van de meeste kleimineralen is nu, dat één of twee dezer Si_2O_5 -lagen in de kristalroosters zijn vereenigd met een laag, welke principieel uit $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ of $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ bestaat (Fig. 2), en dat de op deze wijze aanwezig geachte twee- resp. drievoudige lagen (pakketjes) ten opzichte van elkaar electrostatisch uitgebalan- ceerd zijn en niet door gemeenschappelijke ionen met elkaar ver-

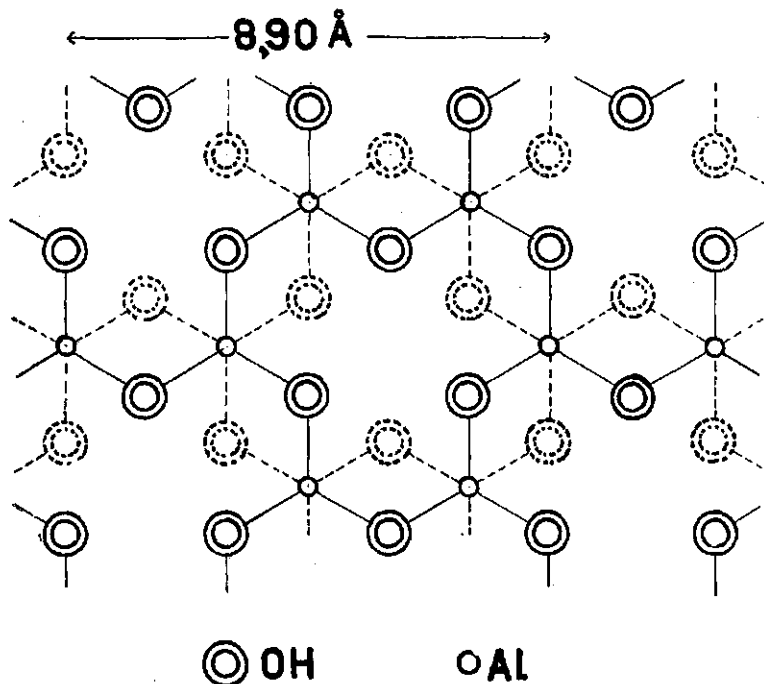


Fig. 2. Bovenaanzicht van een $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ -laag. De OH-ionen van de octae- der-vlakken van de onderzijde gestippeld.

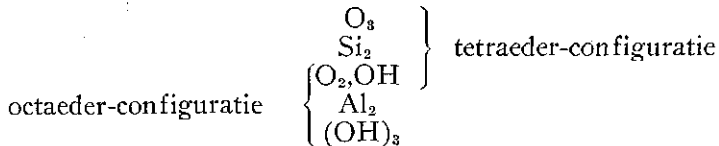
bonden zijn. Dergelijke kristalroosters dragen den naam van *laag- roosters* en vertoonen steeds een perfecte slijtbaarheid parallel aan het laagvlak, hetwelk in de kristalroosters zoo sterk is uitgesproken (slijting // (001)); terwijl begrijpelijkerwijze de groei loodrecht op de laagrichting (// C-as) slecht is, in overeenstemming met het feit, dat goede kristallen van kleimineralen in de natuur niet voor- komen en in het laboratorium niet kunnen worden verkregen.

Onderzoekingen met electronenstralen op stoffen met een laag- structuur (43) leverden als resultaat, dat de kristalvlakken volgens (001), dus parallel aan de laagrichting, inderdaad vlak zijn, hetgeen zoodanig moet worden opgevat, dat met de meest perfecte hulp- middelen welke thans ten dienste staan, onregelmatigheden op het (001)-vlak der kleimineralen niet kunnen worden aangetoond. Ter vergelijking diene, dat slijtvlakken b.v. van calciet volgens deze onderzoekingstechniek onregelmatig blijken te zijn, in overeen- stemming met het feit, dat deze slijting een aantal valentie-krachten moet doorbreken.

Van de voor klei typische mineralen bezitten slechts *sericiet* en aanverwante mineralen de laagstructuur niet ten volle. De drie- voudige, tamelijk gecompliceerd samengestelde lagen van de glim-

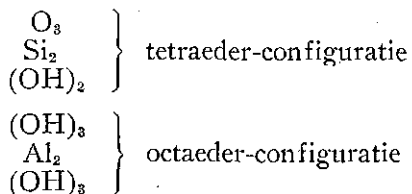
mers worden namelijk door kaliumionen, welke in de door 12 zuurstof-ionen omgrensde mazen van aan elkaar grenzende $(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}$ lagen passeren, met elkaar verbonden. Toch behoort de splijting van de glimmers, welke de binding van de K-ionen vernietigt, tot de beste van alle in behoorlijke kristallen optredende stoffen.

Kaolien, het best bekende kleimineraal, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, bestaat uit een openstapelning van tweevoudige lagen (12), welke als volgt opgebouwd zijn: (Fig. 3, bl. 7).



Gelijk men ziet, is de rooster van kaolien hemiëdrisch, de beide basale oppervlakken van ieder kristalfragment zijn ongelijksoortig, het ééne bestaat uit zuurstofionen, aan silicium gebonden, het andere uit hydroxyl-ionen, aan aluminium gebonden. Het water, hetwelk bij analyse wordt gevonden, en dat bij hooge temperaturen onder vernieling van de rooster ontwijkt, wordt in deze voorstelling beschouwd als geheel als hydroxyl-groepen aanwezig te zijn.

Halloysiet is een mineraal, dat dezelfde verhouding $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ vertoont als kaolien, echter $2\text{H}_2\text{O}$ meer schijnt te bevatten, dus $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$. De voorstelling van de structuur, welke we aan MEHMEI (29) danken (Fig. 4, bl. 7), wijkt belangrijk af van die van kaolien en wel daarin, dat bij de halloysiet zelfs de siliciumlagen en de aluminium-lagen niet meer door gemeenschappelijke zuurstofionen met elkaar verbonden zijn. Het bouwsel bestaat dus uit een afwisseling van $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ -lagen en $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ -lagen, of zoo men wil, van lagen van het dikiezelsuur en van het aluminiumhydroxyde. Deze configuratie kan men als volgt schematisch voorstellen:



Als basale begrenzingen van halloysiet-schubjes zouden dus kunnen optreden, behalve de situaties, welke reeds bij kaolien werden gevonden, oppervlakken bestaande uit hydroxyl-ionen, aan silicium gebonden.

De kristalrooster van halloysiet verdraagt geen sterke verwarming; reeds bij 40 % C (in vacuum reeds bij kamertemperatuur) gaat water verloren en ontstaat geleidelijk een verbinding, de *metahalloysiet*, welke vrijwel met kaolien overeenstemt. Het wezen van deze omzetting is echter nog niet bevredigend bekend. Nu worden kleifracties tijdens het onderzoek in het laboratorium, b.v. bij droging, als regel op een temperatuur boven 40° C gebracht, zoodat het niet behoefte te verwonderen, dat vele onderzoekers halloysiet (lees metahalloysiet) en kaolien als identiek beschouwen en dat vele in de literatuur aan halloysiet toegeschreven eigenschappen

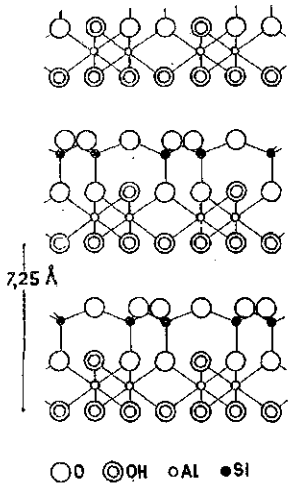


Fig. 3. Schematische voorstelling van den kristalrooster van kaolien.

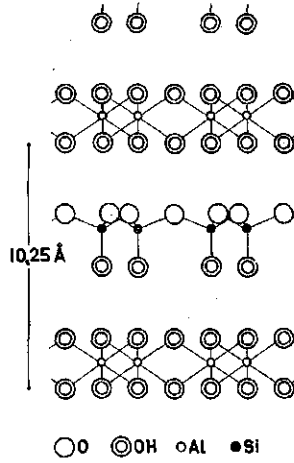


Fig. 4. Schematische voorstelling van den kristalrooster van halloysiet.

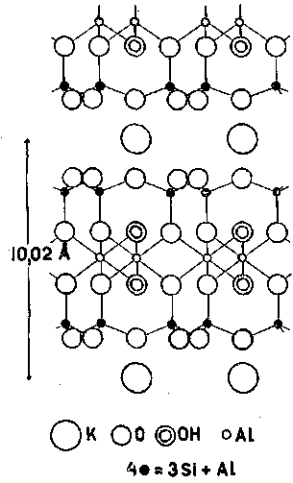


Fig. 5. Schematische voorstelling van den kristalrooster van muscoviet.

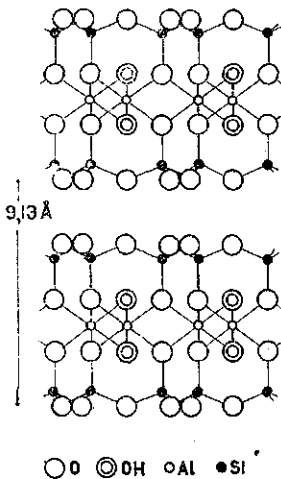


Fig. 6. Schematische voorstelling van den kristalrooster van pyrophylliet.

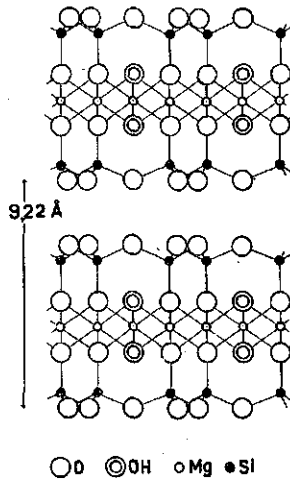


Fig. 7. Schematische voorstelling van den kristalrooster van talk.

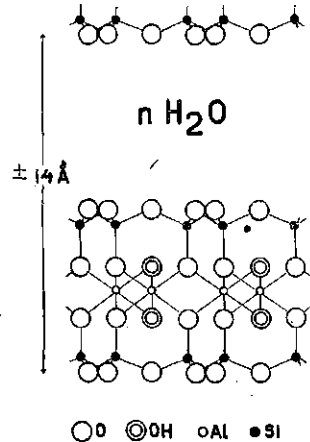
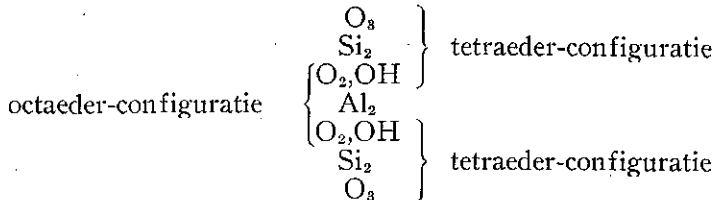


Fig. 8. Schematische voorstelling van den kristalrooster van montmorilloniet.

in werkelijkheid aan metalhalloysiet zijn bepaald. Een groote verwarring is van dit misverstand het gevolg geweest.

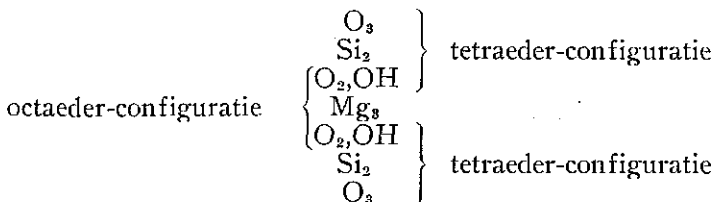
Opgemerkt moet nog worden, dat de halloysiet in de voorstelling van MEHMEL als het ware een geordend alumokiezegel is.

Pyrophylliet is geen belangrijk kleimineraal, maar kan in het onderlinge verband niet worden gemist. De formule van pyrophylliet is $\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ of moderner geschreven $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; de structuur (Fig. 6, bl. 7) is ongeveer die van kaolien, gespiegeld volgens het aluminium-vlak (13), schematisch als volgt:



Gelijk men ziet, zijn de mogelijkheden, welke zich aan het basisvlak van een pyrophyllietschubje voordoen, zeer beperkt; slechts zuurstofvlakken, gebonden aan silicium kunnen optreden.

Talk, evenmin in normale kleien van groote beteekenis, vertoont veel overeenstemming met pyrophylliet. De samenstelling is $3\text{MgO}, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ of $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; de structuur (13) kan als volgt schematisch worden voorgesteld (Fig. 7, bl. 7):



Tusschen pyrophylliet en talk bestaan mengkristallen, hetgeen bij de groote overeenstemming in bouw niet behoeft te verwonderen. Het oppervlak van de schubjes volgens de laagrichting bestaat, evenals bij pyrophylliet, uitsluitend uit zuurstofionen, gebonden aan silicium.

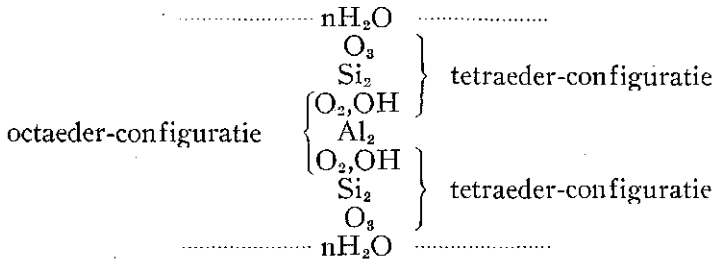
De *montmorilloniet*groep is een groep van zeer belangrijke kleimineralen, welke een merkwaardige eigenschap gemeen hebben: de betrokken kristalroosters hebben nl. het vermogen, te zwellen, hetgeen hierop neerkomt, dat water tusschen de lagen van de laagrooster kan indringen, met als gevolg een toename van den afstand tusschen opeenvolgende lagen. Wanneer men met behulp van röntgenopnamen den afstand tusschen twee identieke basisvlakken van een montmorillonietrooster bepaalt, dan kan men daarvoor binnen zekere grenzen iedere willekeurige waarde vinden, afhankelijk van het watergehalte van het materiaal (16, 32), aan welke eigenschap men gewoon is, de mineralen der montmorillonietgroep te herkennen.

Het onderlinge verband van de mineralen van bedoelde mineraal-groep is helaas nog niet geheel duidelijk.

Het voornaamste mineraal, de montmorilloniet zelve, heeft volgens de meeste auteurs principieel de samenstelling $\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}, n\text{H}_2\text{O}$, dat is dus de pyrophylliet met geadsorbeerd water. In-

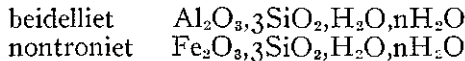
dien men eenige isomorphe vervangingen toelaat, nl. Mg i.p.v. Al en Al i.p.v. Si, dan gelukt het, de analyses van montmorilloniet tot bovenvermelde formule om te rekenen (25). Andere auteurs achten echter het Mg gehalte zoo belangrijk, dat ze de formule $MgO, Al_2O_3, 5SiO_2, H_2O, nH_2O$ prefereeren.

De structuurbepaling door HOFMANN, ENDELL, WILM (16) is gebaseerd op de eerste der beide formules, welke, schematisch weergegeven, als volgt kan worden geschreven (Fig. 8, bl. 7):



De samenstelling der pakketjes is in de schematische voorstelling dezelfde als bij pyrophylliet. De beide mineralen zouden zich in hoofdzaak dus slechts van elkaar onderscheiden door de aanwezigheid van een of meer lagen watermoleculen tusschen de pakketjes $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$.

Op deze kwestie kom ik nog terug in het volgende hoofdstuk. Voorts worden tot de montmorillonietgroep gerekend de mineralen:



tusschen welke mineralen isomorphe overgangen aanwezig worden geacht.

Het is nog niet duidelijk, welke betrekkingen tusschen beidelliet en montmorilloniet bestaan. De groote verwantschap in eigenschappen doet een groote gelijkenis in opbouw vermoeden, doch helaas is nog geen voorstelling van de kristalstructuur der mineralen van de beidelliet-nontroniet-reeks gepubliceerd.

De verbreiding van montmorilloniet en beidelliet schijnt een zeer groote te zijn, zoowel in kleien als in gronden. Zoo zijn de genoemde mineralen hoofdcomponenten van de meeste voller's aarden (Walkerde, fuller's earth, terre à foulon) waaronder de bentonieten.

In aansluiting aan de mineralen der montmorillonietgroep moet melding worden gemaakt van de *attapulgieten*, welke DE LAPPARENT (22) een belangrijke plaats in de kleimineralogie toedenkt. Deze attapulgieten zouden een reeks vormen tusschen *sepioliet* $2MgO, 3SiO_2, 4H_2O$, en een hypothetisch $2/3Al_2O_3, 3SiO_2, 4H_2O$, en zijn vezelig van habitus (zie ook opmerking pg. 4). Het onderzoek van deze substanties is nog niet ver genoeg voortgeschreden om een oordeel over de beteekenis van de attapulgieten uit te spreken, alhoewel met de mogelijkheid eener aanzienlijke verspreiding van deze mineraalgroep moet worden gerekend. Interessant is in ieder geval, dat thans gebleken is, dat sepioliet sterke adsorptie-verschijnselen vertoont (zie ook 40).

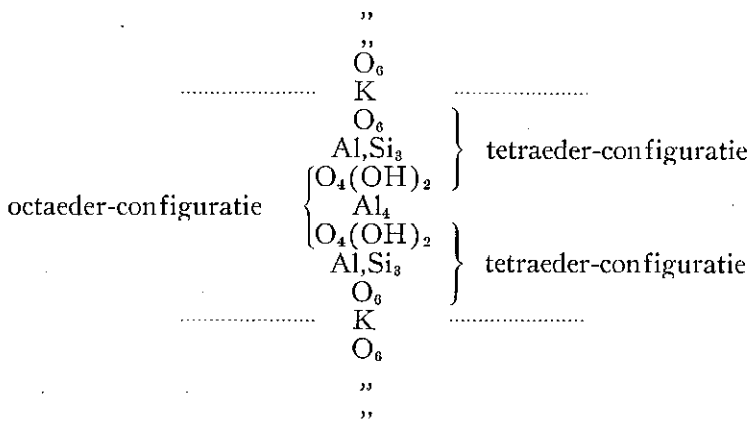
Sericiet. Omtrent het voorkomen van sericiet als wezenlijk klei-

mineraal bestaat in de West-Europese literatuur nog geen volledige overeenstemming. GOLDSCHMIDT (11), CORRENS (7), SCHLUNZ (41), NAGELSCHMIDT (31), VAN BAREN (3) e.a. meenen het mineraal in grootere hoeveelheden te hebben aangetoond. HOFMANN (17) en anderen ontkennen het optreden.

In de Amerikaanse literatuur is herhaaldelijk sprake geweest van „*hydromica*” (42), waarmede wordt bedoeld een materiaal, dat in vele opzichten aan sericiet herinnert maar dat, althans oppervlakkig, eenigszins ontleed is. Het is niet mijn bedoeling, in dit geschrift in te gaan op een onderscheid tusschen sericiet en hydromica.

Sericiet is een naam voor fijnschubbe muscoviet, welk mineraal de samenstelling $K_2O, 3Al_2O_3, 6SiO_2, 2H_2O$ heeft, of moderner geschreven $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$. Afwijkingen van deze ideale formule zijn talrijk; zoo kan Mg een deel van het Al buiten de haakjes vervangen, terwijl het K-gehalte lager kan zijn dan de formule aangeeft.

De structuur (Fig. 5, bl. 7) vertoont veel verwantschap met die van de kleimineralen; slechts zijn de pakketten $Al_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ aan elkaar verbonden door de K-ionen (zie pag. 5). De schematische formule wordt dan als volgt:



De beteekenis van de sericiet voor de studie der kleimineralen is mede gelegen in de wijze van binding van het kalium, welk element in de kristalroosters van de kleimineralen niet door vervanging van Al of Mg een plaats kan vinden. De sericietstructuur illustreert nu, dat het K-ion zeer gemakkelijk in de roosters der kleimineralen kan worden ingebouwd, zoodra slechts de constellatie b.v. door de aanwezigheid van eenige Al-ionen in de tetraeder-laag, zoodanig is, dat het K- in de mazen tusschen twee aan elkaar grenzende tetraederlagen kan worden vastgehouden.

Zoolang nog niet is gebleken, dat er nog andere mogelijkheden voor inbouw van K-ionen bestaan, is de binding van kalium als in de sericietrooster het eenige aanknooppingspunt voor beschouwingen over het voorkomen van kalium in kleimineralen en voor het irreversibel vastleggen van kalium door kleien en bodemcolloïden.

Het staat nog niet vast, in welke verhouding detritische en nieuwgevormde sericiet in sericiethoudende kleien voorkomen.

Kwarts, veldspaat en andere gesteenvormende mineralen.

Tezamen met sericiet zijn door verscheidene West-Europese onderzoekers herhaaldelijk langs microscopischen, chemischen of röntgenographischen weg gesteentevormende mineralen als kwarts, veldspaten, biotiet, amphibolen e.a. aangetoond.

In zekeren zin moest dit resultaat verrassend worden genoemd, want het lag niet in de lijn van den destijds normalen gedachten-gang, dat deze gesteenteminerale in de fracties $< 2\mu$ eenige beteekenis zouden hebben. Uiteraard mogen deze mineralen niet als kleimineralen in engeren zin worden beschouwd, maar hun aanwezigheid heeft niettemin op allerlei eigenschappen van de klei, zoowel van keramischen als van bodemkundigen aard, invloed.

In het bijzonder fungeert fijnkorrelige kwarts, in dit verband dus kwarts $< 2\mu$, als een storende factor bij beschouwingen over de colloid-chemische eigenschappen van klei, aangezien kwarts een zeer geringe oppervlakte-activiteit bezit.

IJzer- en aluminiumhydroxyde en hun dehydratatie-producten.

In sommige zeer belangrijke bodemtypen, o.a. de lateritische gronden, hebben ijzer- en (of) aluminium-hydroxyde een zeer belangrijk aandeel in de samenstelling der fijnste fracties van de betrokken gronden. Het fysisch-chemisch onderzoek van de systemen $Fe_2O_3-H_2O$ en $Al_2O_3-H_2O$ heeft geleerd, dat verscheidene roostertypen in aanmerking komen, om uit den oorspronkelijk amorphen geltoestand te kunnen ontstaan, doch het zou te ver voeren, hierop nader in te gaan. Slechts wil ik herinneren aan het feit, dat *diaspoor* ($AlOOH$) en *goethiet* ($FeOOH$) herhaaldelijk in bauxieten en laterieten zijn aangetroffen.

Gelvormige bestanddeelen.

Het microscopisch grondonderzoek heeft in de laatste jaren de aanwezigheid van gelvormige stoffen in den grond wel degelijk aangetoond. Mej. NEEB (33) heeft op dit gebied waardevolle gegevens gepubliceerd. Kiezelgel ($SiO_2 \cdot nH_2O$) komt in verscheidene tropische bodemtypen voor. Gemengde gelen van $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ en $SiO_2 \cdot nH_2O$ worden eveneens aangetroffen (het aluminiumgehalte van dergelijke gelen is onder het microscoop niet gemakkelijk aan te toonen).

De vraag, in hoeverre aan dergelijke oogenschijnlijk amorphe gelen reeds bepaalde roostertypen ten grondslag liggen, moet hier geheel buiten beschouwing blijven.

Interessant voor de bodemgenese is, dat bovenbedoelde gemengde ijzer (aluminium)-kiezelgelen onder het microscoop alle denkbare overgangen van oogenschijnlijk amorph tot duidelijk kristallijn vertoonen. Deze microscopische ervaring is een sterke steun voor de overweging, dat kleimineralen in engeren zin door opbouw uit gelen ontstaan en daarmee verkrijgt de studie van de processen, welke de lotgevallen van dergelijke gemengde gelen bepalen, welke processen in het bijzonder door MATTSON (28) zijn bestudeerd, een groote en fundamenteele beteekenis voor de bodemkunde en voor het ontstaan van de kleien in het algemeen.

In aansluiting aan de bespreking van de gelen moet worden herinnerd aan de oude en in jongeren tijd bevestigde veronderstelling,

dat *allophaan* (39), een naam, dien men vaak in de kleiliteratuur tegenkomt, een ontwaterd, doch nog amorph aluminium-kiezel-mengsel is, waarin aluminium en kiezelzuur in wisselende verhoudingen kunnen optreden.

Samenvatting van hoofdstuk 3.

Samenvattend kan dus worden geconcludeerd, dat het moderne mineralogisch onderzoek van kleien en anorganische bodemcolloïden het resultaat heeft opgeleverd, dat zeer uiteenlopende stoffen, zoolwel niet verweerde of niet verweerende mineralen als nieuwgevormde mineralen met reeds karakteristieke roosterbouw als echte enkelvoudige of gemengde gelen in kleien en bodemcolloïden aanwezig kunnen zijn. Onder deze omstandigheden heeft het weinig zin, te discussieeren over de vraag, of de eene, dan wel de andere theorie over kleien juist is, aangezien experimenteel vast staat, dat elk der voorstellingen een deel der waarheid realiseert.

In het volgende hoofdstuk zullen enkele consequenties van de in het bovenstaande medegedeelde moderne inzichten worden nagegaan.

4. Het basenuitwisselend vermogen van klei en de kristallijne natuur.

Wanneer men heeft geaccepteerd het feit, dat ook de fijne deeltjes van de klei veelal kristallijn zijn, en voorts overweegt, dat de fijne kleifracties de dragers zijn van het vermogen tot basenuitwisseling, welk vermogen in vele gevallen duidelijk aan het oppervlak van de deeltjes is gebonden (in tegenstelling met b.v. de permutieten, die een zgn. inwendig oppervlak hebben), dan komt men tot de vraag, of er geen verband bestaat tusschen de configuratie van de ionen aan het oppervlak van een roosterfragment en het vermogen van de betrokken roosters, basen uit te wisselen.

Aangezien de kristalstructuren van de voornaamste kleimineralen eerst in de laatste jaren bekend zijn geworden, zijn de pogingen in bovenbedoelde richting allen van zeer recenten datum.

De eerste, die het vraagstuk schijnt te hebben behandeld, is VAN DER MEULEN (30), die heeft opgemerkt, dat het vermogen tot basenuitwisseling optreedt bij silikaten met kristalroosters, waarin aluminium optreedt op de plaatsen van het silicium, dus in de tetraëderbouwsels, en die de verklaring van de activiteit van het oppervlak van fragmenten van dergelijke silikaten zocht in de eigenaardige verdeling van positieve en negatieve valenties, welke het gevolg is van de substitutie van vierwaardige siliciumionen door driewaardige aluminiumionen, waarbij tevens aequivalente hoeveelheden van één- of tweewaardige basen plaats in de roosters vinden.

Een eenvoudiger verklaring van het door VAN DER MEULEN opgemerkte verschijnsel is mogelijk, door meer den nadruk te leggen op het feit, dat bedoelde één- of tweewaardige basen, waarvan de aanwezigheid in de kristalroosters in onmiddellijk verband staat met de vervanging van silicium door aluminium, uitwisselbaar zijn, indien ze aan de oppervlakte van de roosterfragmenten liggen. [EDELMAN (10), KELLEY en JENNY (21), BAR (1)], welke verklaring echter in wezen dezelfde is als die van VAN DER MEULEN zelve.

Echter bestaan er enkele belangrijke kleimineralen, welke geen aluminium in de zuurstoftetraeders schijnen te bevatten en desniettemin het vermogen om basen uit te wisselen in hooge mate bezitten. Hierbij moet evenwel worden aangeteekend, dat MARSHALL (26) van meening is, dat de voornaamste van de bedoelde mineralen toch aluminium in de tetraeders bevatten, waarover straks meer.

Tijdens het IIIe Internationaal Bodemkundig Congres te Oxford (Augustus 1935) beschikten zoowel W. P. KELLEY als de schrijver over een voorstelling tot verklaring van het basenuitwisselend vermogen van dergelijke mineralen uit de kristalstructuur; door een toevalligen samenloop van omstandigheden heeft KELLEY zijn opvatting niet kunnen voordragen, terwijl de schrijver in een bijzondere bijeenkomst van Commissie II van genoemd Congres daartoe uitvoerig gelegenheid verkreeg. In verband met deze coincidentie kwamen KELLEY en de schrijver overeen, hun overwegingen onafhankelijk van elkaar te publiceren, hetgeen dan ook is geschied (10, 21).

Het gemeenschappelijke in beider zienswijze, welke ook reeds van andere zijde is ontwikkeld (23), en bovendien een der grondslagen van de colloid-chemische theorieën van PAULI (34) na staat, is, dat de in de betrokken kristalroosters zoo talrijke hydroxylgroepen, voor zoover ze aan het oppervlak van de roosterfragmenten gelegen zijn, geacht worden onder bepaalde omstandigheden een H-ion tegen een ander kation uit de omringende oplossing te kunnen uitwisselen. M.a.w. ook in deze voorstelling wisselt een roosterion uit tegen een ion uit de buitenoplossing.

KELLEY legt den nadruk op hydroxylgroepen, welke aan aluminium gebonden zijn, terwijl de schrijver bovendien wijst op de mogelijkheid, dat OH-ionen, aan silicium gebonden, een belangrijke rol in de adsorptieverschijnselen spelen.

In de volgende beschouwingen zal eerst worden nagegaan, welke gezichtspunten voortkomen uit een vergelijking van de (001)-oppervlakken van roosterfragmenten van kleimineralen, waarna enkele opmerkingen aan de kenmerken van de zijdelingsche breukvlakken zullen worden gewijd.

Bovenbedoelde gedachtengang, dus de mogelijkheid, dat OH-ionen der kristalroosters o.o. in staat zijn, H-ionen uit te wisselen, kan het eenvoudigst worden toegelicht met behulp van het aluminiumhydroxyde. Deze amphotere verbinding dissocieert blijkens² zijn chemisch gedrag beneden pH 8.1 OH-ionen af, boven pH 8.1 echter H-ionen. Vergelijken we $\text{Al}(\text{OH})_3$, b.v. als *hydrargyllietrooster* (zie de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ -laag in Fig. 4), met de zoo verwant gebouwde kaolien (Fig. 3), dan is het zeer goed te begrijpen, dat het dissociatieevenwicht bij hydrargylliet en kaolien verschillend ligt. Blijkens een (niet in de Transactions afgedrukte) discussieopmerking van MATTSON tijdens het Oxfordsche congres zou het isoëlectrisch punt van kaolien bij pH 4 liggen, hetgeen zoodanig kan worden uitgelegd, dat beneden pH 4 kaolien OH-ionen zou afdissocieeren, boven pH 4 echter H-ionen. De OH-ionen, gebonden aan aluminium, nemen de helft van van het (001)-oppervlak der kaolienschubjes in, zoodat bij hooge pH een aanzienlijke basenuitwisseling kan worden gemeten. Daarentegen is het basenuitwisselend vermogen b.v. bij pH 6 nog zeer onbeduidend. Op deze wijze kan een brug worden gebouwd tusschen

de algemeen verbreide opvatting, dat kaolien weinig of geen basenuitwisselend vermogen heeft en de waarnemingen van HISSINK c.s. (15), naar zijn methode met $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verkregen, waarbij kaolien een hoge T-waarde zou bezitten, hoewel ik hiermede niet bedoel stelling te nemen in de vraag, in hoeverre de door HISSINK toegepaste analysemethode toestaat, zekerheid op dit punt te verkrijgen.

In den door KELLEY en den schrijver ontwikkelden gedachten-gang verschijnt de oude opvatting van de kleizuren in een nieuw gewaad. Het is naar mijne meening gerechtvaardigd, een mineraal als kaolien als een *kieselaluminozuur* op te vatten, met dien verstande, dat beneden pH 4 de term *kieselaluminumhydroxyde* zou moeten worden aanvaard.

Mineralen als talk en pyrophylliet vertoonen aan hun (001)-oppervlakken slechts zuurstof-ionen, gebonden aan silicium. Gelijk reeds werd betoogd zijn deze zuurstofionen in de roosterpakketjes electrostatisch verzadigd, zoodat bedoelde (001)-vlakken tegenover de omgeving slechts een zeer geringe activiteit kunnen vertoonen. In verband hiermede vindt men bij pyrophylliet en talk een onbetekenende basenuitwisseling, doch tot nu toe is niet geverifieerd, hoe deze bij hooge pH uitvalt.

Dit verschijnsel op zich zelf is voor de kleien van geringe beteekenis, aangezien pyrophylliet en talk daarin, voor zoover bekend, nooit in belangrijke hoeveelheden voorkomen, maar het is wel van belang in verband met de montmorilloniet-groep, welke in de structuur volgens HOFFMANN c.s. (16) zeer groote overeenkomst met de pyrophylliet volgens GRUNER (13) vertoont. Het is niet in te zien, hoe de groote activiteit van het (001)-oppervlak van de montmorillonieten, zich o.a. uitend in het vermogen tot lineaire zwelling, met de steriele zuurstoflagen kan worden verklaard.

Deze beschouwing kan leiden tot twee conclusies:

1e. de poging tot verklaring der adsorptieverschijnselen uit de eigenaardigheden van de kristalroosters, is mislukt;

2e. de voorstelling van HOFMANN c.s. is principieel onjuist.

Hoewel een definitieve uitspraak op dit punt niet mogelijk is, ben ik echter de meening toegedaan, dat inderdaad de structuur volgens HOFMANN onjuist moet zijn.

Alvorens dit standpunt nader toe te lichten, wil ik eerst enkele opmerkingen maken betreffende de halloysiet. Dit mineraal vertoont volgens MEHMEL (29) onder de mogelijke (001)-begrenzungen van de roosterfragmenten een oppervlak, bestaande uit (OH)-ionen, gebonden aan silicium. Overigens gelijken de oppervlakken op die van kaolien. Enkele literatuur-opgaven omtrent het adsorptievermogen van halloysiet wijzen er op, dat het mineraal inderdaad bij matige pH een hoog basenuitwisselend vermogen heeft (36). In een vorige publicatie plaatste ik dan ook halloysiet in de categorie met hoog uitwisselend vermogen (10). Toch is eenige reserve op dit punt geboden, aangezien het materiaal, waarmede ROBORGH (36) heeft gewerkt, en hetwelk door mij verstrekt is, wellicht niet geheel zuiver is, op welke kwestie één mijner medewerkers binnenkort nader zal ingaan. Echter wijst ook de dehydratiecurve van halloysiet (22) in de richting van een sterk actief oppervlak, zoodat ik ook thans nog meen te mogen uitgaan van het standpunt, dat de halloysiet bij normale pH reeds een hoog uitwisselend vermogen bezit.

Vergelijking van de (001)-oppervlakken van kaolien en halloysiet leidt dan tot de conclusie, dat de hydroxylionen, gebonden aan silicium, de oorzaak van de sterke adsorptieverschijnselen zouden kunnen zijn.

Terugkeerend tot de montmorilloniet wil ik het vermoeden uitspreken, dat ook bij deze mineraal-groep de (001)-oppervlakken OH-ionen vertoonen. In dat geval zouden deze OH-ionen eveneens aan silicium gebonden moeten zijn en door hun sterk polariseerend effect de wateradsorptie en dus ook de zwelling mogelijk maken en door de gemakkelijke afdissociatie van H-ionen de zeer hoge basenuitwisseling bij matige pH veroorzaken.

Er bestaan nog enkele indirecte aanwijzingen van verschillende aard voor de betekenis van aan silicium gebonden OH-ionen voor de sterkst adsorbeerende kleimineralen.

De studie van de mineralen der sepioliet-attapulgietreeds leidt, behalve tot soortgelijke bezwaren als bij montmorilloniet, bovendien tot chemische moeilijkheden, indien men niet aanneemt, dat OH-ionen aan silicium gebonden zijn. Hoewel de Fransche auteurs over de betrokken mineraalgroep in verschillende kampen zijn verdeeld (22, 24), zijn ze het op dit punt eens. Aangezien de attapulgieten soortgelijke adsorptieverschijnselen schijnen te vertoonen als de montmorillonieten, mag de situatie bij de attapulgieten als een indirecte aanwijzing voor mijn onderstelling gelden.

Een tweede zijdelingsch argument ontleen ik aan beschouwingen van MARSHALL (26), waarop ik op pg. 13 reeds doelde. MARSHALL's calculaties over de chemische samenstelling van montmorilloniet (25) hebben hem tot de conclusie gebracht, dat een deel van het aluminium in de zuurstoftetraeders moet voorkomen. Dit zou tengevolge hebben, dat de roosterpakketjes een negatieve lading verkrijgen, welke wordt gecompenseerd door adsorptie van kationen, practisch gesproken in het zure traject dus van H-ionen. Dit komt echter reeds neer op een configuratie $(\text{Si}_{2-p} \text{Al}_p) \text{O}_5\text{H}_p$, zoodat we ook in deze voorstelling OH-ionen aan silicium gebonden, verkrijgen. MARSHALL's redeneering daar gelaten, bestaat er tusschen zijn standpunt en het mijne niet zoo heel veel verschil.

Bij muscoviet is de situatie aan het basale oppervlak eenigszins anders, aangezien daar primair de helft der middelpunten der zuurstofzeshoeken door kalium-ionen wordt bezet. Dat deze K-ionen uitwisselbaar zijn is reeds door verscheidene auteurs (10, 1, 21) erkend en blijkt mede uit het oploopen der pH, wanneer men muscovietpoeder in gedestilleerd water brengt.

Alvorens over te gaan tot de bespreking van de zijdelingsche oppervlakken van kleimineralen, wil ik er nog even op wijzen, dat de zgn. dubbellaag-theorie in de gebruikelijke voorstelling op de (001)-oppervlakken van kristalroosters van kleimineralen niet kan worden toegepast. Immers, volgens deze theorie wordt de binnenlaag gevormd door ionen (in ons geval OH-ionen), welke roosterplaatsen innemen en welke dus in zekeren zin een uitbouw van de kristalroosters beteekenen. Echter is het een kenmerk van de laagroosters, dat uitbouw loodrecht op de laagrichting onmogelijk is, tenzij een nieuwe laag wordt opgebouwd, waarna dezelfde situatie opnieuw ontstaat, zoodat voor de vorming van een dubbellaag in de gebruikelijke voorstelling geen mogelijkheid bestaat.

De randoppervlakten van de kleideeltjes hebben geheel andere

eigenschappen dan de basale oppervlakken. De breuk doorkruist talloze valentiekrachten, welke zoowel op de tetraedrische als op de octaedrische configuraties betrekking hebben. De oppervlakte wordt primair ingenomen door allerlei ionen, zoowel kationen als anionen, welke allerlei overgangen van vaste tot losse binding kunnen vertoonen. Hoewel er ongetwijfeld verwantschap bestaat tusschen de randbreukvlakken van de verschillende kleimineralen, is het toch duidelijk, dat er ook verschillen moeten bestaan, hetgeen het best kan worden ingezien, door de verschillende schematische structuurvoorstellingen, welke in dit geschrift zijn vermeld, met elkaar te vergelijken. Actieve (001)-oppervlakken dragen ook bij tot de activiteit van de randbreuk. Dit zou men b.v. kunnen verwachten van OH-ionen, aan silicium gebonden, welke hun vermogen tot afdissociatie van H-ionen ook in de randbreuk zullen behouden, zij het ook eventueel met een andere positie van het dissociatie-evenwicht. Omgekeerd zullen roosters met weinig OH-ionen b.v. van pyrophylliet, in de randbreuk slechts in relatief geringe mate H-ionen kunnen afdissocieeren.

Voorts is de randbreuk de plaats bij uitnemendheid voor de vorming van een dubbellaag (dus met OH-ionen op roosterplaatsen). Ook hiertoe levert de bestudeering van de kristalroosters aanwijzingen.

Omtrent de onderlinge beteekenis van rand- en basisadsorptie bestaan nog slechts zeer weinig experimenteele gegevens (1). Wel zijn er auteurs, die meenen, dat in de studie van de waterhuishouding van de kleien aanwijzingen te vinden zijn voor een verschillend gedrag van de basisvlakken en de randbreukbegrenzing.

Onderstellen wij een cilindrischen vorm van de kleideeltjes (straal grondvlak r , hoogte h), dan verhouden zich het totale basale oppervlak en het randbreukoppervlak als $2\pi r^2 : 2\pi r h = r : h$. Is $r = 2h$, het deeltje dus viermaal zoo breed als hoog, dan is het randoppervlak 33 % van het totaaloppervlak.

Door verregaande vergruizing van kaolien, bij welk mineraal de basisoppervlakken bij matige pH weinig actief zijn, gelukte het KELLEY (19), een hoog basenuitwisselend vermogen te meten, hetwelk volgens den in het voorgaande weergegeven gedachtengang vrijwel geheel aan het door de vergruizing enorm toegenomen randoppervlak moet worden toegeschreven.

5. Slotbeschouwingen.

In aansluiting aan het behandelde moet nog melding worden gemaakt van de zeer belangrijke voordracht van WIEGNER (46) tijdens het Oxfordsche Congres, welke helaas zijn laatste bijdrage tot het door hem met zooveel succes bestudeerde vraagstuk der adsorptieverschijnselen van kleien en aanverwante stoffen is geweest.

WIEGNER kwam met onweerlegbare experimenteele bewijzen voor het feit, dat de kracht, welke de verschillende geadsorbeerde kationen van éézelfde soort aan het kleideeltje bindt, zeer verschillend kan zijn. Er zijn dus adsorptieplekken, die de kationen zeer sterk en anderen, welke de kationen zeer los binden, met allerlei overgangen tusschen deze beide uitersten. Als verklaring voor dit verschijnsel vestigde hij de aandacht op onregelmatigheden van het oppervlak, omschreven met den term *metastructuur*, waarmede bedoeld worden alle toestanden, afwijkend van den idealen toestand, b.v. door fouten

in de kristalroosters (Idealkristall versus Realkristall). In het vorige hoofdstuk heb ik uiteengezet, dat het karakter van het breukvlak onvermijdelijk met zich medebrengt het optreden van ongelijkwaardige adsorptieplekken. Echter is het optreden van de metastructuur een factor te meer, welke samenhangt met den roosterbouw en ongetwijfeld invloed uitoefent op de adsorptieverschijnselen.

Ten slotte wil ik nog even bespreken een poging tot vernieuwing van de menggel-theorie door ROBORGH (36, 37), voortbouwend op de voorstellingen van GEDROIZ.

ROBORGH meent, dat de adsorptieverschijnselen van de klei worden veroorzaakt door een actief huidje, dat de kristalroosters van de mineralen in de klei omringt en dat zou ontstaan onder invloed van de hydrolyse van bedoelde mineralen door het water (hydrolysehuidje). Dit huidje moet wel in hoofdzaak bestaan uit $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, tezamen dus een menggel vormend.

Betreffende deze opvatting moet worden erkend, dat de aanwezigheid van een hydrolysehuid om een aantal mineralen onder omstandigheden, als in kleien en gronden optreden, buiten twijfel staat en dat het vermogen tot adsorptie van een eventueel huidje bezwaarlijk in twijfel kan worden getrokken. Een andere vraag is, of dit hydrolyseverschijnsel als algemeene verklaring voor de adsorptieverschijnselen in klei kan worden beschouwd. Ik meen deze vraag ontkennend te moeten beantwoorden. In het bijzonder hebben mijn bedenkingen betrekking op de echte kleimineralen, welke uit gelen in den grond kunnen ontstaan, d.w.z. hun kristalroosters hebben de mogelijkheid tot groei onder omstandigheden, welke dichtbij de aardoppervlakte kunnen optreden en het is niet goed in te zien, hoe een milieu, dat de kristalroosters toestaat te groeien, tegelijkertijd dezelfde roosters onder vorming van een hydrolysehuid oppervlakkig zou vernietigen.

In hoeverre de hydrolysehuidjes in andere gevallen belangrijk tot het adsorptieverschijnsel bijdragen, moet worden afgewacht.

Volledigheidshalve wil ik ten slotte nog opmerken, dat eventuele gelen in den grond uiteraard ook kunnen bijdragen tot de adsorptie, één en ander volgens de wetten, welke we voornamelijk aan MATTSON (28) danken.

In de beide laatste hoofdstukken heb ik getracht aan te geven, dat er een nauw verband tusschen de eigenaardigheden van de kristalroosters en de adsorptieverschijnselen bestaat, resp. in welke richting dit verband kan worden vermoed.

Verscheidene eigenschappen van de kristalroosters kunnen worden geacht, voor deze verschijnselen van belang te zijn. Zoowel de dissociatietheorie als de dubbellaagtheorie vinden in sommige van bedoelde eigenschappen aanknoopingspunten, terwijl ten slotte de anorganische gelen, al dan niet als hydrolysehuid, hun aandeel in het gebeuren hebben.

Hoewel het mij in het bovenstaande geenszins is gelukt, iets bij te dragen tot een onderlinge waardebeoordeling van de behandelde mogelijkheden, hoop ik, dat mijn uiteenzettingen eenige verheldering in het gecompliceerde vraagstuk ten gevolge zullen hebben gehad.

Ik betuig Dr. P. VAN CAMPEN te Amsterdam mijn erkentelijkheid voor zijn waardevolle opmerkingen.

Wageningen.

Geologisch Laboratorium
der Landbouwhoogeschool

LITERATUUR.

1. A. L. S. BAR, Over de systematische veranderingen in uitwisselingscapaciteit van klei. Wageningen 1936.
2. A. L. S. BAR, H. J. C. TENDELOO, Über die Doppelschicht der Tonkolloide. Koll. Beih. 44, 1936, 97—124.
3. F. A. VAN BAREN, Het voorkomen en de betekenis van kalihoudende mineralen in Nederlandse gronden. Wageningen 1934.
4. J. M. VAN BEMMELEN, Die verschiedenen Arten der Verwitterung der Silikatgesteine in der Erdrinde. Zs. f. anorg. Chem. 66, 1910, 322.
5. W. L. BRAGG, The structure of silicates. 2te Auflage, Leipzig 1932.
6. P. VAN CAMPEN, Samenstelling en eigenschappen van klei. Chem. Weekbl. 31, 1934, 618.
7. C. W. CORRENS, Über die Bestandteile der Tone. Zs. Deutsch. Geol. Ges. 85, 1933, 706—12.
8. C. W. CORRENS, M. MEHMEL, Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. Zs. Krist. 94, 1936, 337—348.
9. C. H. EDELMAN, Problèmes minéralogiques se rapportant à l'étude du sol. Congr. Int. Min. Mét. et Géol. appl. 1935 (1936), 77.
10. C. H. EDELMAN, Relations between the crystal-structure of minerals and their base-exchange capacity. Trans. Third. Int. Congr. Soil Sc. Vol. III, 1935, 97—99.
11. V. M. GOLDSCHMIDT, Undersøkelser over Iersedimenter, Beretn. Nordisk Jordbr. forsk. Kongv. 1926, 434—445.
12. J. W. GRUNER, The crystal structure of kaolinite. Zs. Krist. 83, 1932, 75—88.
13. J. W. GRUNER, The crystal structure of talc and pyrophyllite. Zs. Krist. 88, 1934, 412—19.
14. J. W. GRUNER, The structural relationship of glauconite and mica. Am. Miner. 20, 1935, 699—714.
15. D. J. HISSINK, S. B. HOOGHOUDT, J. VAN DER SPEK, Der mineralische Bodenkomplex. Soil Research 5, 1936, 21—56.
16. U. HOFMANN, K. ENDELL, D. WILM, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. Zs. Krist. 86, 1933, 340—348.
17. U. HOFMANN, K. ENDELL, D. WILM, Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton. Angew. Chem. 47, 1934, 539.
18. W. P. KELLEY, The evidence as to the crystallinity of soil colloids. Trans. Third Int. Congr. Soil Sc. Vol. III, 1935, 88—91.
19. W. P. KELLEY, The significance of crystallinity in relation to base exchange. Trans. Third Int. Congr. Soil Sc. Vol. III, 1935, 92—95.
20. W. P. KELLEY, H. JENNY, S. M. BROWN, Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure. Soil Science 41, 1936, 259—274.
21. W. P. KELLEY, H. JENNY, The relation of crystal structure to base exchange and its bearing on base exchange in soils. Soil Science 41, 1936, 367.
22. J. DE LAPPARENT, Caractère minéralogique des smectites. Ann. Office nation. combust. liq. 5, 1936, 863—943.

23. W. K. LEWIS, L. SQUIRES, W. I. THOMPSON, Colloidal properties of clay suspensions. *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 114, 1935, 38—52.
24. H. LONGCHAMON, Sur les propriétés caractéristiques des palygorskites. *C. R.* 203, 1936, 672—674.
25. C. E. MARSHALL, Layer lattices and the base exchange clays. *Zs. Kryst.* 91, 1935, 433.
26. C. E. MARSHALL, The chemical composition and crystal structure of clay minerals. *Trans. Third Int. Congr. Soil Sc. Vol. III*, 1935, 95—97.
27. C. E. MARSHALL, The importance of the lattice structure of the clays for the study of soils. *Journ. Soc. Chem. Industry* 1935, 393—398.
28. S. MATTSON (e.a.), The laws of soil colloidal behavior I—XVII. *Soil Science*, Vol. 28, 30—34, 36, 38—40, 1929—1935.
29. M. MEHMEL, Über die Struktur von Halloysit and Metahalloysit. *Zs. Krist.* 90, 1935, 35—43.
30. J. B. VAN DER MEULEN, The relation between the phenomenon of cationexchange with silica-alumina complexes and their crystal-structure. *Rec. Trav. Chem. des Pays Bas*, 54, 1935, 107.
31. G. NAGELSCHMIDT, Röntgenographische Untersuchungen an Tonen. *Zs. Krist.* 87, 1934, 120—45.
32. G. NAGELSCHMIDT, On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. *Zs. Krist.* 93, 1936, 481—487.
33. G. A. NEEB, Identification of soils by mineralogical analysis. *Hand. 7e Ned. Ind. Natuurw. Congress*, 1936, 695—703.
34. W. PAULI, E. VALKO, *Elektrochemie der Kolloide*. Wien 1929.
35. H. RIES, *Clays, their occurrence, properties and uses*. 3th Ed. New York 1927.
36. R. H. J. ROBORGH, A study on the nature of clay. Wageningen 1935.
37. R. H. J. ROBORGH, N. H. KOLKMEYER, Über die Struktur des Adsorptionskomplexes der Tone. *Zs. Krist.* 94, 1936, 74—79.
38. C. S. ROSS, P. F. KERR, The Kaolin minerals. *Un. St. Geol. Surv. Prof. Paper* 165, 1931, 151—176.
39. C. S. ROSS, P. F. KERR, Halloysite and allophane. *Un. St. Geol. Surv. Prof. Paper* 185G, 1934.
40. J. SAMESHIMA, N. MORITA, Sorption of gas by mineral. *VI. Bull. Chem. Soc. Japan* 10, 1935, 490—4.
41. F. K. SCHLUNZ, Mikroskopische und chemische Untersuchungen zweier Tone. *Chem. Erde* 8, 1933, 167—185.
42. R. E. SOMERS, Microscopic study of clays. *Un. St. Geol. Surv. Bull.* 708, 1922, 292—305.
43. E. TRENDELENBURG, O. WIELAND, Elektronenbeugungsuntersuchungen an Aluminiumsilikaten und anderen Stoffen vom Schichtengittertyp. *Wissensch. Veröff. Siemens-Konz.* 13, 1934, 311.
44. G. WIEGNER, *Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung*. 6e Aufl., Dresden u. Leipzig, 1931.
45. G. WIEGNER, *Kolloidchemie und Bodenkunde*. IX. Congr. Intern. Quim/Pura y Apl. Madrid. VII. VII, 1934, 1—47.
46. WIEGNER, Ionenumtausch und Struktur. *Trans. Third Int. Cong. Soil Sc. Vol. III*, 1935, 5—28.

DISCUSSIE.

IR. J. FEIKEMA: Het ontkleurend vermogen van vollersaarde wordt volgens spreker verklaard door tusschenschuiven van de kleurstoffen tusschen de molecuulpakketjes. Is niet de oppervlaktewerking belangrijker, zulks in verband met andere adsorptia als norit en silicagel?

Hoe is het verklaarbaar, dat door activeering met zoutzuur van bleekaarde de adsorptiewerking wordt vergroot?

DR. H. J. C. TENDELOO wijst er in aansluiting aan de vorige vraag op, dat de ontkleurende werking van vollersaarde e.d. in een milieu van een niet-polaire stof (olie b.v.) niet zonder meer kan worden verklaard door de zwellingsstheorie, aangezien de zwelling in niet-polaire stof achterwege blijft. De adsorptie is dan dus inderdaad een oppervlakteverschijnsel.

PROF. DR. C. H. EDELMAN: Er bestaan onvoldoende experimenten, om te kunnen onderscheiden of de werking van de randbreuk dan wel die van de basisvlakken voor de adsorptie de belangrijkste is. De groote activiteit van de basisvlakken van de mineralen der montmorilloniet-groep t.o.v. water, welke zich uit in de lineaire zwelling, doet vermoeden, dat de ontkleurende werking van bleekaarden mede aan de basisvlakken der kleideeltjes gebonden is.

Verschillende der te adsorberen kleurstoffen hebben min of meer polaire eigenschappen.

De activeering van bleekaarden is een vraagstuk op zichzelf. De werking van sterke zuren zou kunnen berusten op een oppervlakkige ontleding van de kleideeltjes, waarbij zeer fijn verdeeld kiezelgel ontstaat.

671411.3
553.61
548.73

Moderne inzichten inzake kleimineralen.¹⁾

door

PROF. DR. C. H. EDELMAN,

Hoogleraar aan de Landbouw Hoogeschool te Wageningen.

I. Definitie van het begrip klei.

Aangezien de menschheid in zeer verschillende opzichten belang heeft bij klei, behoeft het niet te verwonderen, dat een definitie van het begrip klei zeer verschillend uitvalt, afhankelijk van hetgeen men er mede beoogt (6).

De keramische industrie (35) bedoelt met den term klei een aardachtig materiaal, hetwelk in vochtigen toestand plastisch is en vormbaar tot iederen gewenschten vorm, terwijl het materiaal bij verhitting steenhard wordt met behoud van den vorm.

In de bodemkunde wordt daarentegen klei bijna steeds gedefinieerd als de fijne fracties van het anorganische deel van den grond; over de keuze van de bovengrens van deze fijne fracties bestaat geen eenstemmigheid, doch 2μ is een veel voorkomende limiet.

Ook de geologen gebruiken den term klei en wel ter aanduiding van fijnkorrelige sedimenten, waarin waterhoudende aluminium-

¹⁾ Tevens verslag van voordrachten, gehouden voor het Proefstation te Cheribon en belangstellenden te Cheribon op 19 Juni 1936, voor een Reunie van het Nederlandsch-Indisch Instituut van Wageningsche Landbouwkundige Ingenieurs te Djocja op 27 Juni 1936, en in het Geologisch Museum te Bandoeng op 15 Juli 1936.