

Odebrein

## Die Zusammensetzung des Meeresschlicks in den neuen Alluvien des Zuiderzee (Niederlande)

von

Professor Dr. J. M. VAN BEMMELEN.

Ich hatte vor einigen Jahren Gelegenheit, eine ausführliche Untersuchung über den angeschlammten Boden auszuführen, der nach der Trockenlegung des vormaligen Meerbusens bei Amsterdam, des Y, eingedeicht und in Kultur gebracht ist, sowie gleichfalls über die neuen Schlickschichten, welche in den letzten Jahrhunderten im Zuiderzee abgelagert sind. Es schien mir nicht unwichtig, diesen Schlick oder Schlamm, der sich äusserst fruchtbar bewährt hat, im frischen Zustande genauer kennen zu lernen, und dazu, neben den löslichen Salzen (Chloruren, Sulfaten, Carbonaten) die Zusammensetzung des colloidalen Silikats desselben, soweit sich diese bestimmen liess<sup>1)</sup>; solche Bestimmungen sind bis jetzt wenig gemacht worden. In Anbetracht des hohen Humusgehaltes und wegen des hohen Gehaltes des colloidalen Silikats (und Humus) an alkalischen Basen<sup>2)</sup> scheint es mir, dass ein solcher ganz frischer Boden, dessen Silikat und Humus sich aus dem Meerwasser mit Kali etc. ganz oder wenigstens sehr stark gesättigt haben, ein gutes Muster ist, um zur Vergleichung mit anderen Böden zu dienen, welche kürzere oder längere Zeit kultiviert sind. Ich habe dazu einen schweren und einen leichten Thon ausgewählt.

<sup>1)</sup> Über die befolgte Methode, um nach der Behandlung der Erde mit Säuren, die freigemachte Kieselsäure zu bestimmen, siehe folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Darunter verstehe ich immer  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Die Neubildung von Thon- und Sandschichten im Zuiderzee liegt unter 2—5 m (stellenweise mehr) Wasser. In der Römerzeit war der jetzige See noch Land, grösstenteils Moor, mit vielen kleineren und einem grossen See (der Flevo-See). Nachdem diese sich in dem ersten Jahrtausend unserer Zeitrechnung allmählich ausgebreitet hatten und so viel Land verschwunden war, bis der jetzige Zuiderzee bestand, ist auf die Reste des alten Moorbodens oder auf die älteren Thon- und Sandschichten eine neue Schlammschicht abgelagert worden. Die Bildung dauert noch immer fort. Der Schlamm ist ein Thon, der allerlei Grade der Schwere (Thongehalt) darbietet, vom allerschwersten Thon (Klai) bis zum allerleichtesten; an gewissen Stellen hat sich nur Sand abgesetzt und sind Sandbänke gebildet.

In dem südlichen Busen dieses grossen Sees, besonders in den zwischen Landstrecken gelegenen Busen, z. B. im Y. bei Amsterdam, liegt ein schwerer Thon von 1—3 m Mächtigkeit.<sup>1)</sup> Nördlicher liegen leichtere Thonschichten und Sandbänke.

Im Folgenden gebe ich die ausführlichen Analysen von zwei Mustern Thon, eines schwereren und eines leichteren, nebst einigen Angaben über dazwischenliegende Sorten inbetreff deren Thongehaltes.

Bei diesen Analysen<sup>2)</sup> ist unterschieden: die Gegenwart von löslichen Salzen (Chlorure und Sulfate), die die Erde enthält, weil sie noch mit Brakwasser getränkt ist, und welche Salze bald bis auf eine kleine Menge verschwinden, nachdem der Boden trocken gelegt und kultiviert wird. Weiter ist ein Versuch gemacht, um der Zusammensetzung des amorphen (colloidalen) Silikates nachzuspüren. Inbezug auf eine allgemeinere und vergleichende Betrachtung über die Zusammensetzung der verschiedenen Teile, welche die Ackererde zusammensetzen, verweise ich auf eine der folgenden Abhandlungen.

<sup>1)</sup> Die geologischen Verhältnisse dieses neuen Alluviums und der darunter liegenden älteren Alluvial-Schichten nach Anleitung von Hunderten von Bohrungen, aus denen ich die gesammelten Erdproben untersuchte, habe ich ausführlich behandelt in: *Natuurk. Verhandeling der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Deel XXV. 1886.*

<sup>2)</sup> Die Analysen sind teilweise schon mitgeteilt in der citierten Holländischen Abhandlung. Jetzt ist dabeigefügt die Bestimmung des organischen Teils der Erde (Humus) und der Kieselsäure, welche in den durch verschiedene Lösungsmittel zerlegten Silikaten gebunden ist. Auch sind verschiedene andere Bestandteile auf's Neue bestimmt.

**I. Schwerer Thon** (aus dem Y).

(Analyse auf Tabelle I.)

Aus diesem Thon besteht hauptsächlich die neue, im Y und im südlichen Teile des Zuiderzees abgesetzte Bodenschicht. Die untersuchten Proben waren von mir 1873—1877 an verschiedenen Orten kurz nach der Trockenlegung und Eindeichung (in verschiedenen durch Kanäle getrennten Poldern, zusammen  $\pm$  6000 ha gross) gesammelt und also noch mit Brakwasser getränkt. Die Analysen von acht Proben ergaben dieselbe Zusammensetzung; zwei davon sind auf Tab. I mitgeteilt.

1. Lösliche Salze (Chlorure u. Sulfate). Das Y-Wasser enthielt, wie das Wasser des Zuiderzees, überhaupt ungefähr ein Drittel der Salze, welche im Nordseewasser vorkommen.

In der trockengelegten Erde wurden gefunden:

	I	II
NaCl	0,64 <sub>4</sub> ‰	0,94 <sub>2</sub> ‰
CaSO <sub>4</sub>	1,04 „	1,07 „

wenn man alles Chlor an Natrium gebunden denkt und alle Schwefelsäure an Kalk, was natürlich nicht richtig ist. Denn erstens ist es ein ungelöstes Problem, wie die Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und Humussäuren) untereinander die alkalischen Basen (CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) bei jeder Konzentration und bei jeder Temperatur teilen. Dieser Unsicherheit wegen habe ich alles Chlor an Natrium und alle Schwefelsäure an Kalk gebunden in Rechnung gebracht. In Wirklichkeit ist auch etwas Magnesia, am wenigsten Kali, an Chlor und Schwefelsäure gebunden in der Erde anwesend. Zweitens hat es sich ergeben, dass nicht alle Schwefelsäure im frischen Schlamme an die alkalischen Basen gebunden ist, denn Wasser oder verdünnte Essigsäure bringt nicht alle Schwefelsäure in Lösung:

	Probe I	Probe II
	SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
Im wässrigen oder essigsäuren Auszug . . . . .	0.27	0.21 •
Im salzsauren Auszug . . . . .	0.84	0.42
	0.61 ‰	0.63 ‰

Es muss also ein Teil der Schwefelsäure zeitweilig an Eisenoxyd und Alaunerde, als sehr basisches Sulfat, gebunden sein, trotz dem hohen Gehalt der Erde an CaCO<sub>3</sub>. Diese Verbindung ist wahrscheinlich aus dem Pyrit lokal gebildet, und sie muss allmählich zersetzt werden durch den kohlensauren

(Tabelle I.)

**Analysen von zwei Mustern**  
 (Schwefelsäure)

**Basen und Kieselsäure im Humat und Silikat.<sup>1)</sup>**

Gelöst durch	Wasser	Essigsäure 1 : 5 kalt	Salzsäure		Schwefel- säure	Fluor- Wasserstoff
			von 6,5% bei 50° 1/2 Stunde	von 32% Kochhitze 1 Stunde		
CaO	<sup>3)</sup> —	0.27 (0.12)		0.23 (0.12)	0.04	0.06
MgO	0.06	0.68 (0.70)		1.28 (1.1)	0.08	0.09
K <sub>2</sub> O	0.11	0.10 (0.11)		0.97 (0.97)	0.66	0.74
Na <sub>2</sub> O	<sup>3)</sup> —	0.11 (0.08)		0.1 (0.12)	0.15	0.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		wenig	4.72 [2.1]	[2.9]	0.23	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		wenig	6.5 [1.86]	[4.48]	5.0	2.60
SiO <sub>2</sub>		wenig	[3.46]	[8.24]	6.76	34.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.04		0.13 <sup>3)</sup>		
Summe	0.17	0.37		25.6	12.9	38.0

 Die luft-  
trockne  
Erde über-  
hört über  
Schwefel-  
säure bei  
15°  
5.5<sup>8</sup> H<sub>2</sub>O  
(5.5<sup>6</sup>)

**Organische Bestandteile und stark gebundenes Wasser.**

Kohlenstoff	4.02 %	$4.02 \times 1.724 = 6.93\%$ Humus.
Wasserstoff	0.95 <sup>2)</sup> „	11.8 Glühv. — 6.93 = 4.87% stark geb. Wasser
Stickstoff	0.30 <sup>7)</sup> „	Wenn der Wasserstoff des Humus auf 6.0% angenommen wird stimmt diese Berechnung auf dem durch Analyse gefundenen 8.57% Wasser nämlich:
Glühverlust <sup>2)</sup>	11.8 <sup>1)</sup> „	
0.952 pCt. Wasserstoff entspricht	8.57 pCt. Wasser.	

$$6.93 \text{ Humus} \times \frac{6.0}{100} = 0.41\% \text{ Wasserstoff}$$

entsprechend 3.74 Wasser  
stark gebund. Wasser 4.87 „  
Berechnet 8.61 „  
Gefunden 8.57 „

 1) Die zwischen [ ] gestellten Zahlen gehören einer anderen Analyse an zur Bestimmung von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Silikat. Die zwischen ( ) gestellte Zahlen gehören der Analyse eines zweiten Musters an.

2) Corrigiert für verflüchtigtes Kochsalz, u. für durch Schwefeleisen aufgenommenen Sauerstoff.

3) Kalk und Natron sind als Gyps und Kochsalz in Rechnung gebracht.

**schweren Meeresthon aus dem Y.**  
(trocken.)

Zusammensetzung		Summe der Säuren und Basen	Control-Analyse (n. F.H.)	Besondere Bestimmung des SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Silikat (durch Salzsäure und Schwefels. zersetzbar)				
				Bestandteile auf einmal bestimmt				
Salze	Kohlens. Kalk	8.39						
	Chlornatrium (0.94)	0.64						
	Gips (1.07)	1.04						
	Pyrit (0.47)	0.84						
Alkal. Basen, im Homat + coll. Silikat, und im unvert. Silikat.	Kalk	{ 0.54 0.06 }	CaO (5.3) 5.73	5.71	Verdün. Salzsäure (6.5%) b. 50° 1/2 Std.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.65	SiO <sub>2</sub> 1.27	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.10
	Magnesia	{ 2.10 0.09 }	MgO (2.1) 2.26	2.39	Verdün. Kali (5 Min.) b. 50°	0.21	2.19	
	Kali	{ 1.85 0.74 0.36 0.45 }	K <sub>2</sub> O (2.6) 2.59	2.57	Molec. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1 : 3. <sup>1</sup>	1.86 1.8	3.46 5.7	
	Natron		Na <sub>2</sub> O 1.12 <sup>5</sup>	0.98	Starke Salzs. von 32% bei Siedh. 1 Std.	4.38	0.31	2.9
Im coll. Silikat u. im unvert. Silikat.	Eisenoxyd	{ 4.95 0.18 }	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.76) 5.64	5.82	Verdün. Kali (5 Min.) b. 50°	0.1	7.93	
	Alaunerde	{ 11.5 2.60 }	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13.8) 14.1	14.0	Molec. Schwefelsäur.	4.48 4.4	8.24 13.7	0.2
	Kieselsäure	{ 18.5 34.0 }	SiO <sub>2</sub> 52.5			—	6.76	
	Phosphorsäure (0.16)	0.17 <sup>2</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.17 <sup>2</sup>			Molec. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1 : 2. <sup>3</sup>	4.9	11.3
	Humus	6.93						
	Stark gebundenes Wasser	4.85						
		100.7						

Kalk, indem der Boden nach der Trockenlegung den Einwirkungen des Regenwassers ausgesetzt wird und etwas Calciumbikarbonat sich löst.

Ein weiterer Teil der Schwefelsäure war, zu Schwefel reduziert und als Pyrit anwesend, in Salzsäure unlöslich, wie dies auch der mikroskopische Befund bestätigte:

Pyrit	{	I	0.83%
		II	0.47 "

Wahrscheinlich ist ein kleiner Teil dieses Schwefels nicht an Eisen gebunden, sondern im Komplex der organischen Humussubstanzen enthalten. Nach der Trockenlegung des Bodens verschwindet dieser Pyrit natürlich rasch durch Oxydation in der obersten Schicht, wo die Luft Zutritt hat, und setzt sich mit dem kohlensauren Kalk in Eisenoxyd und Gyps um. Der Polder, aus welcher die Probe I entnommen war, war nicht älter, als 4 Wochen, derjenige von Probe II drei Monate. Dass I mehr Chlor enthielt, als II, ist leicht zu erklären; der Boden I war schon trocken geworden an der Oberfläche, und hatte also Salz aus dem Untergrunde aufgesogen.

Wenn man von diesen Salzen, welche allmählich bis zu einem Minimum (0,02 Cl und  $< 0,1 \text{ SO}_3$ ) verschwinden, abzieht, dann ergibt sich, dass in diesem mittelschweren Thon enthalten sind:

2. 8% kohlensaurer Kalk. Alle Kohlensäure ist an Kalk gebunden gedacht. In Wirklichkeit wird etwas kohlensaure Magnesia dabei sein, und dementsprechend der Kalkgehalt im Humat und Silikat höher, der Magnesiagehalt niedriger sein. (Siehe über die Kohlensäure-Bestimmung e. folgende Abhandlung).

3. Humus. — Die Erde enthält 6,9% Humus, wovon 0,3 Stickstoff. Dieser Humusgehalt ist sehr hoch, und dementsprechend der Stickstoffgehalt; in dieser Beziehung sind die Zahlen in Übereinstimmung mit der ausserordentlichen Fruchtbarkeit des Bodens. Aus den Analysen wird ein hoher Gehalt von Wasserstoff im Humus berechnet <sup>1)</sup> — 6,0%. Obgleich diese Berechnung keinen hohen Grad von Genauigkeit beanspruchen kann, so beweist sie doch, dass der Wasserstoffgehalt viel höher ist, als in dem Humus der übrigen untersuchten Kultur-Böden. Es ist merkwürdig, dass die organischen Sub-

<sup>1)</sup> Über diese Berechnung siehe eine folgende Abhandlung.

stanzen in einem frischen Schlick, der unter Wasser gelegen hat und eben trocken gelegt war, so wasserstoffreich sind. Der Gehalt von 6,0 % stimmt mit den höchsten Zahlen, welche Eggerts<sup>1)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Humus- und Mullkörper gefunden hat.

4. Alkalische Basen im Humat und Silikat. — Die alkalischen Basen im Humat und im leicht zersetzbaren Silikat sind reichlich anwesend. Nach Abzug von Kochsalz und Gyps werden 1,2 bis 1,3 % Basen schon durch verdünnte kalte Essigsäure ausgezogen, also hauptsächlich aus dem Humat; dabei ist <sup>2)</sup> 0,2 %  $K_2O$ .

Unter „Humat“ verstehe ich hier, wie im folgenden, nicht eine chemische Verbindung (nach einfachen Proportionen) mit einer alkalischen Basis, sondern den Komplex der Humussubstanzen, die alkalischen Basen, Eisenoxyd (Alaunerde) absorbieren halten (Absorptionsverbindungen zwischen Humus und Basen).<sup>3)</sup>

Eine Menge von 2,3 bis 2,6 % alkalischer Basen werden darauf durch starke Salzsäure gelöst, also hauptsächlich aus dem colloidalen Silikat; darunter 1,0 %  $K_2O$ .

5. Das colloidale Silikat. — Ein Teil davon wurde durch Salzsäure zersetzt, und nachher noch ein Teil durch Schwefelsäure. Wie sich aus Tab. I ergibt, hat verdünnte Salzsäure (bei 50° eine halbe Stunde), wie auch starke Salzsäure (bei Siedhitze eine Stunde) Alaunerde gelöst und Kieselsäure freigemacht, im Verhältnis 1  $Al_2O_3$  : 3,1  $SiO_2$ . Es scheint also, dass das colloidale durch Salzsäure zersetzbare Silikat eine ziemlich homogene Zusammensetzung hat, was diese Bestandteile anbetrifft. Das Eisenoxyd ist gewiss zum grösseren Teil im colloidalen Silikat gebunden, denn noch nicht die Hälfte wird durch verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht. Das durch Schwefelsäure zersetzte Silikat ist nicht reiner Thon ( $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ ), sondern es ist oder es enthält auch

<sup>1)</sup> Centralblatt f. Agrikulturchemie 1889, S. 75.

<sup>2)</sup> Wie ich oben bemerkt habe, ist diese ganze Menge Kali in Rechnung gebracht, obgleich schon Wasser die Hälfte (0,1 %) löst, und davon also ein Teil an Chlor und Schwefelsäure gebunden ist.

<sup>3)</sup> S. darüber: die Absorptionsverbindungen u. s. w. § 3. Die Humussubstanzen — dies Journal 1888, XXXV, S. 108—115.

ein Kali-Natron-Silikat, worin Kalk und Magnesia gegen die Alkalien zurückstehen:

%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>
	5.0	0.66	0.15	0.08	0.04	6.76
Mol.	4.9	0.7	0.2	0.2	0.07	11.3
	4.9					
	1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.15 K <sub>2</sub> O 0.04 Na <sub>2</sub> O 0.04 MgO 0.02 CaO 2.3 SiO <sub>2</sub>					

In diesem Silikat ist das Verhältnis des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> = 1 : 2.3, nähert sich also in dieser Hinsicht der Zusammensetzung des reinen Thons: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2 SiO<sub>2</sub>.

Man muss dabei beachten, dass durch Schwefelsäure auch eine kleine Menge der unverwitterten (also krystallinischen) Silikate zersetzt werden kann, die reicher an Kieselsäure sind, und dass dadurch 2 SiO<sub>2</sub> steigen kann bis 2.3 SiO<sub>2</sub>.

Zweitens muss man beachten, dass durch Salzsäure und Schwefelsäure keine absolute Trennung von bestimmten Silikaten erreicht wird. Die Menge Silikat, welche durch Salzsäure zersetzt wird, hängt von der Stärke der Säure, von der Temperatur und von der Dauer der Einwirkung ab. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Zahlen von Analyse Y-Thon I und II und andere die ich früher erhalten habe, zeigen, dass nachdem längere Zeit und wiederholte Male mit Salzsäure ausgekocht wurde, etwas mehr Silikat zersetzt wurde:

	Alaunerde.			
	Y-Thon:			Y-Thon noch schwerer als der vorige
	Salzsäure verschiedenerer Stärke nacheinander	1 Stunde starke Salzsäure heiss	Längere Zeit starke Salzsäure heiss	
Sehr verdünnte Salzs. bei 50°	1.9 %	} 6.3—6.5 % in drei Versuchen	} 7.1 %	} 6.9 %
Halb " " bei Kochhitze . . . . .	3.3 "			
Starke Salzs. bei Kochhitze	1.6 "			
Idem, wiederholt . . . . .	1.2 "			
Schwefelsäure, heiss . .	3.5 %	5.0 %	4.3 %	4.5 %
Sa.	11.5 %	11.4 %	11.4 %	12.2 %



Die Mengen betragen:

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. SiO <sub>2</sub>	Alkal. Basen	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summa
Zersetzt durch verdünnte Salzsäure (6.5% bei 50° 1/2 Stunde) . . . . .	5.32	} 3.9	2.1	
Zersetzt durch starke Salzsäure (32% bei Kochhitze 1 Stunde) . . . . .	12.72		2.9	
Sa.	18.04	3.9	5.0	27.1
Zersetzt durch heisse Schwefelsäure . . . . .	11.76	0.9	0.2	12.9
Sa.	29.8%	4.8%	5.2%	40% Thon.

Werden die alkal. Basen aus dem durch Salzsäure zersetzbaren colloidalen Silikate und aus dem 6.9% Humus auf 100 Teile dieses Silikats und Humats berechnet, dann ergibt sich, wie stark dieses Silikat-Humat mit diesen Basen gesättigt ist.

	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO
In 27% durch Salzsäure zersetzbares Silikat und 6.9% Humus } Also auf 100 Teile	1.2%	0.2%	0.5%	2.0%
Auf 12.9% durch Schwefelsäure (nach Salzsäure) zersetzbares Silikat } Also auf 100 Teile	0.6%	0.15%	0.04%	0.08%
	5.1	1.2	0.3	0.6.

Die Zahl 6.0 für die Magnesia ist freilich zu hoch, und die Zahl 1.5 für den Kalk dementsprechend zu niedrig; denn ein Teil dieser Magnesia muss an Kohlensäure gebunden sein, wie oben auseinander gesetzt ist. — Die hohen Zahlen für Kali und Magnesia springen hier ins Auge, und entsprechen der Fruchtbarkeit des Bodens.

Von der Stärke der Salzsäure und der Wiederholung des Extrahierens hängt also ab, wie viel colloidales Silikat schon durch Salzsäure zersetzt wird und wie viel Kali dadurch in Lösung kommt. Das Eisenoxyd wird durch halbverdünnte Salzsäure schon grösstenteils gelöst.

Das angeführte Muster Y-Thon in der letzten Spalte obiger Tabelle habe ich einem am Ufer des Y's gelegenen Stück Landes entnommen, das ausserhalb der alten Deiche sich befand und also früher nur bei hoher Flut überschwemmt wurde.

6. Wasser. — Die lufttrockne Erde (in beiden Proben) verliert über Schwefelsäure 5.5 % Wasser. Mit Wasser getränkt kann sie ungefähr ihr eigenes Gewicht an Wasser aufgesogen halten.

Die Schwefelsäure-trockne Erde enthält ungefähr 4.9 % stark gebundenes Wasser, welche Zahl aus dem (korrigierten) Glühverlust und dem berechneten Humusgehalt berechnet ist, und also eine hohe Genauigkeit nicht beanspruchen kann<sup>1)</sup>, jedoch keinen grossen Fehler einschliesst. Dieses Wasser stammt gewiss zum kleinen Teil aus dem Humus, übrigens aus dem coll. Silikat. Seine Menge steht also im Zusammenhang mit der Menge des coll. Silikats ( $27.1 + 12.9 = 40\%$ ). Bei 100° im trocknen Luftstrom wird ungefähr 1 % davon ausgetrieben, bei Erhöhung der Temperatur allmählich mehr; das letzte erst bei hoher Temperatur<sup>2)</sup>. Zählt man dazu noch die 4.9 % stark gebundenes Wasser, so kann die Menge Thon gleich 45 % gesetzt werden. Nach Abzug der 10.5 % Chlorure, Sulfate, Carbonate, Schwefel stellt sie sich dann auf

$$45 \times \frac{100}{89.5} = 50\%$$

7. Phosphorsäure. — Die Menge Phosphorsäure beträgt 0.17—0.16, wovon 0.04 schon durch verdünnte kalte Essigsäure löslich wird. Selbst in frischem Schlick ist also die Phosphorsäure grösstenteils im colloidalen Silikat stark genug gebunden, und nicht frei als Calciumphosphat, so dass diese Menge durch eine verdünnte Säure in der Kälte nicht gelöst wird.

8. Quarz und unlösliche Silikate. — Dieser Teil besteht aus Quarz und im übrigen aus einem feldspathartigen Silikat. Das beweisen die hohen Zahlen des  $K_2O$  und  $Na_2O$  gegenüber den niedrigen Zahlen der  $MgO$ , sowie des  $CaO$  und Eisenoxyds (oder  $FeO$ ):

	$Al_2O_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$CaO$	$MgO$	$Fe_2O_3$
Gefunden in %	2.6	0.14	0.45	0.06	0.09	0.13
Molec.	2.5 <sup>5</sup>	0.8	0.7	0.1	0.2	0.1 (als $FeO$ ).

Also sind auf 2.5<sup>5</sup> Mol.  $Al_2O_3$  ungefähr 2 Mol. alkal. Basen anwesend. Berechnet man die daran gebundene Kiesel-

<sup>1)</sup> Über diese Bestimmungs-Methode siehe eine folgende Abhandlung. Bis jetzt sind noch wenig solche Bestimmungen gemacht. LÖEWS (diese Zeitschrift 1883, Seite 235) fand in 6 Proben Meeresschlick und Marschboden (bei 140° getrocknet) 1—2 %.

<sup>2)</sup> CHATELIER hat darüber Angaben gemacht. Cpt. Rd. Bd. 104, p. 1517.

säure auf  $2.5^5 \times 6$  Mol. nach der Formel des Feldspaths, so stellt sie sich auf  $9.1^8 \%$  und bleibt für Quarz übrig  $25.3^6 \%$ .

Die Körnergröße dieses unlöslichen Teiles der Erde wurde mikroskopisch gemessen. Sie beträgt:

im Mittel	0.05	mm Durchmesser,
" Maximum	0.135	" "
" Minimum	0.008	" "

Die Zusammensetzung des Y-Thons lässt sich aus dem vorhergehenden aufstellen, wie folgt:

Bestandteile, die grösstenteils bald ausgewaschen werden <sup>1)</sup>	Sulfate $\pm$ 1.0 Chlorure 0.6—0.8 Pyrit 0.5—0.8	}	27.1	(0.3 Stickstoff)	4.1 alkal. Basen (dabei 1.2 % Kali) 5.0 Eisenoxyd. Verhältnis von $Al_2O_3$ : $SiO_2$ = 1 : 3.1.				
						Kohlensaurer Kalk 8.2 Phosphorsäure 0.17 Humus 6.9	}	12.8	0.9 alkal. Basen. Verhältnis von $Al_2O_3$ : $SiO_2$ = 1 : 2.3.
Silikat durch Schwefelsäure zersetzbar	12.8								
Stark gebundenes Wasser	4.8								
Unzersetzte Silikate	$\pm$ 13.2	}	25.3		8 % bei der Schlämzung zurückbleibend.				
Quarz (grösstenteils sehr feinkörnig)	$\pm$ 25.3								
100.6									

Durch Schlämmen nach der Methode SCHLÖSING wurden Zahlen erhalten, die ziemlich gut mit den obigen, durch genaue Analyse erhaltenen übereinstimmen. Die Erde wurde erst mit sehr verdünnter kalter Salzsäure von Chloruren, Sulfaten und Karbonaten befreit, und dann nach der bekannten Methode geschlämmt. Es wurde erhalten (alles wasserfrei gerechnet):

Durch Schlämzung		Nach der Analyse	
Schwebend	46 %	40 % Thon	} 38 %
Innerhalb 24 Stunden sich senkend	27 „	$\pm$ 13 „ unverwitterte Silikate	
Zurückbleibend	8 „	$\pm$ 25 „ Quarz	
	81 %		78 %

<sup>1)</sup> Das Eisen des Pyrits bleibt nach dessen Oxydation als Eisenoxyd in der Erde.

## II. Leichterer Meeresthon.

(Analyse auf Tabelle II.)

Wie oben schon mitgeteilt, ist das untersuchte Muster im Zuiderzee gesammelt zwischen Medemblik und der Insel Wieringen gelegentlich der dort von mir angestellten zahlreichen Grundbohrungen. Die Erde war also mit Brakwasser getränkt. (S. Tab. II.)

Die folgende Zusammenstellung der Resultate der Analysen giebt ein Bild der Zusammensetzung dieser Erde, die als ein Typus des leichteren Thons zu betrachten ist:

Bestandteile, die grössten-				
teils und bald ausge-	}	Sulfate	0.7	
waschen werden. <sup>1)</sup>		Chlorure	0.7	
		Pyrit	1.5	
		Kohlensaurer Kalk	12.1	
		Phosphorsäure	0.11	
		Humus	3.2	
				Dabei:
				3.0 Alkal. Basen (0.5 K <sub>2</sub> O).
				2.0 Eisenoxyd.
				Verhältnis Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Si O <sub>2</sub> =
				1 : ± 5.0.
				Dabei:
				0.5 Alkal. Basen.
				Verhältnis Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Si O <sub>2</sub> =
				1 : ± 2.4.
		Stark gebundenes		
		Wasser	± 2.0	
		Unzersetzte Silikate	± 16.1	
		Quarz	± 43.1	
			100.5	

Nach der zweiten Analyse, bei welcher die Erhitzung mit heisser Schwefelsäure stärker gewesen ist, wurde statt der letzten Zahlen erhalten:

Coll. Silikat durch Schwefelsäure zersetzbar	7.9 %
Unzersetzte Silikate	± 14.0 "
Quarz	± 43.6 "

Die Zahl für die Menge des durch Schwefelsäure zersetzbaren Silikats ist also auf 1 bis 2 % schwankend. Durch fortgesetzte Digestion muss schon etwas unverwittertes Silikat zersetzt werden.

Lösliche Salze. — In diesem leichten, unter 3—4 m Brakwasser abgelagerten Meeresthon ist die Menge Chlorure be-

<sup>1)</sup> Das Eisen des Pyrits bleibt zurück als Eisenoxyd.

deutend; viel Sulfat ist reduziert und dementsprechend Pyrit (1.5 %) gebildet. In den tieferen Schichten der Thonablagerung ist diese Menge noch grösser, wie ich oft beobachtet habe. Die Menge von 1.5 % Pyrit ist grösser, als die im Y-Thon gefundene, wie sich erwarten liess, weil der letztere schon eine kurze Zeit trockengelegt und also der Luft ausgesetzt worden war. Dementsprechend ist das Sulfat in dem jetzt besprochenen Thon fast ganz im Wasser löslich, wie die folgenden Bestimmungen lehren:

durch Wasser gelöst . . . . .	0.35 % SO <sub>3</sub>
„ verdünnte Essigsäure gelöst	0.33 „ „
„ Salzsäure gelöst . . . . .	0.39 „ „

während dagegen in den Proben Y-Thon, nach der Behandlung mit Wasser, durch Salzsäure noch eine gewisse Menge SO<sub>3</sub> in Lösung kommt, was aus dem Pyrit örtlich entstanden und zeitweilen noch als basisches Ferrisulphat anwesend ist (s. oben S. 239).

Wie sich erwarten liess, enthält der wässrige Auszug so viel Chlor, dass das Natron dafür nicht ausreicht; ich habe darum auch Chlormagnesium in Rechnung gebracht.

Colloid-Silikat. — Dieser leichtere Thon enthält weniger durch Salzsäure und durch Schwefelsäure zersetzbares Silikat und entsprechend weniger Eisen, als der schwere Y-Thon.

	enthalten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	im Molekular- Verhältnis Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>
Die ± 6% coll. Silikat <sup>1)</sup> durch verd. Salzsäure zersetzt (eine halbe Stunde bei 50°)	3.35 %	1 : 4 <sup>8</sup>
Die ± 9% coll. Silikat <sup>1)</sup> durch konz. Salzsäure zersetzt (bei Kochhitze 1 Stunde)		
Die ± 8% Silikat <sup>1)</sup> durch Schwefelsäure zersetzt <sup>2)</sup> (heiss)	7.2 „	1 : 2 <sup>4</sup> .

<sup>1)</sup> Die ganze Menge alkal. Basis, die nicht an mineralische Säuren gebunden ist, und die also auch teilweise im Humat gebunden ist, ist hinzugezählt; sowie auch das gelöste Eisenoxyd.

<sup>2)</sup> Dass die Schwefelsäure auch einen kleinen Teil des unverwitterten, krystallinischen Silikats zersetzen kann, und dass dieses kiesel-säurereicher ist, habe ich schon S. 244 bemerkt. Das gilt auch für die Bodenanalysen in einer folgenden Abhandlung.

[Tabelle II.]

**Leichter Meeresthon**  
 (Schwefelsäure)

**Basen und Kieselsäure im Humat und Silikat.<sup>1)</sup>**

Gelöst durch	Wasser <sup>1)</sup>	Essigsäure 1 : 5 (kalt)	Salzsäure		Schwefel- säure	Fluor- Wasserstoff
			von 6,5% bei 50° 1/2 Stunde	von 32% Kochhitze 1 Stunde		
CaO	0.28	0.39	0.33		0.05	0.04
MgO	0.11	0.25	0.85		0.10	0.06
K <sub>2</sub> O	0.06	0.14 <sup>5</sup>	0.39		0.28	0.88
Na <sub>2</sub> O	—	0.05	0.15 <sup>5</sup>		0.05	0.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.05	1.97 [0.82]	[1.0]	0.19	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.08	2.47 [0.77]	[1.73]	2.26 [3.0]	3.23 [2.7]
SiO <sub>2</sub>		[0.17]	[2.23]	[4.81]	[4.2]	[53.6]
Summe	0.45	1.1	13.2		7.1	58.6

**Organische Bestandteile und stark gebundenes Wasser.**

Die luft-	Kohlenstoff 1.89 %
trockne	Wasserstoff 0.397 „
Erde ver-	Stickstoff 0.155 „
liert über	Glühver-
Schwefel-	lust <sup>2)</sup> ± 5.26 „
säure bei	0.397 pCt. Wasserstoff ent-
± 15°	spricht 3.57 pCt. Wasser.
3.1% H <sub>2</sub> O.	

Glühverlust ± 5.26 %  
 $1.89 \times 1.724 = 3.25$  „ Humus.  
 Also stark geb. Wasser = ± 2.0 %.

Wenn der Wasserstoff des Humus zwischen 5 und 6% angenommen wird, stimmt diese Berechnung annähernd auf das bei der Analyse gefundene Wasser.

$3.25 \times 5$  bis 6% H = 0.16 bis 0.19 % H  
 entsprechend: 1.45 bis 1.71 „ H<sub>2</sub>O  
 Starkgebundenes Wasser 2.0 %

Zusammen 3.45 bis 3.71 % H<sub>2</sub>O  
 Gefundenes Wasser 3.57 % H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Die zwischen [ ] gestellten Zahlen gehören der Analyse zur Bestimmung der SiO<sub>2</sub> und der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Silikat.

<sup>2)</sup> Korrigiert für verflüchtigten Schwefel, Chlorur, und für durch das Schwefel-eisen aufgenommenen Sauerstoff.

aus der Zuidersee.  
trocken.

Zusammensetzung				Besondere Bestimmung der SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Silikat				
		Summe der Säuren und Basen	Auf einmal be- schmutzt (d. Lösung der Erde in H <sub>2</sub> O)					
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
				Verd. Essig- säure (kalt)	0.08	0.08	0.05	
Salze	Kohlens. Kalk	12.13		Verd. Kali b. 50° (5 Min.)	Spur	0.09		
	Chlornatrium	0.58 <sup>b</sup>	5.34 Co <sub>2</sub>	Verd. Salz- säure (6.5%) b. 50° (1/2 Std.)	0.77	0.78	0.82	
	Chlormagn.	0.13	0.45 Cl	Verd. Kali b. 50° (5 Min.)	Spur	1.45		
	Gips	0.68 <sup>b</sup>	0.40 SO <sub>3</sub>	Summe	0.85	2.40		
	Pyrit	1.48	0.79 S	Molec.	0.83	4.0		
	Kalk	1.05	8.19 CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1 : 4 <sup>8</sup>				
	Magnesia	0.04 1.31 0.06	1.42 MgO	Starke Salzs. (32%) b. Sied- hitze (1 Std.)	1.73	0.3	1.0	
	Kali	0.87 <sup>b</sup> 0.88	1.76 K <sub>2</sub> O	Verd. Kali b. 50° (5 Min.)	Spur	4.5		
	Natron	0.25 <sup>b</sup> 0.64	1.20 Na <sub>2</sub> O	Summe	1.73	4.8		
	Eisenoxyd	2.21	3.33 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Molec.	1.7	8.0		
Alkal. Basen, Humat u. Silikat u. im un- verwitterten Silikat	Alaunerde	0.12 4.79	8.02 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.91	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1 : 4 <sup>8</sup>			
	Kieselsäure	11.4 53.6	65.0 SiO <sub>2</sub>	64.6	Schwefels. (heiss)	3.0	Spur	0.2 nach Abzug des Eisens i. Pyrit
	Phosphor- säure	0.11	0.11 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Verd. Kali b. 50° (5 Min.)	Spur	4.2	
	Humus	3.25	3.25 Humus		Summe	3.0	4.2	
	Stark geb. Wasser	+2.0	2.0 H <sub>2</sub> O		Molec.	2.9 <sup>a</sup>	7	
					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1 : 2 <sup>a</sup>			
					Fluorwasserst.	2.7	53.6	0.1
					Summe im Ganzen	8.2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65.0% SiO <sub>2</sub>	2.2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
					Auf einmal best. durch Lösung der Erde in Fluorw.	7.9%	64.6%	2.49% nach Abzug des Eisens i. Pyrit

Im coll. Silikat und im  
unverwitterten Silikat

Es ist merkwürdig: erstens, dass das durch Salzsäure zersetzbare Silikat so viel kieselsäurereicher ( $4.8 \text{ SiO}_2$ ), also weniger basisch ist, als dasselbe im schweren Y-Thon ( $3.1 \text{ SiO}_2$ ); zweitens, dass wieder das Molekul-Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  in den beiden Portionen, durch verdünnte und nachher durch konzentrierte Salzsäure zersetzt, das nämliche ist. Das durch Schwefelsäure zersetzbare Silikat enthält, wie im Y-Thon, Alaun-erde und Kieselsäure in einem Verhältnis, das sich der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$  nähert.

Die Menge alkal. Basen, besonders  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}$ , im Humat und coll. Silikat betragen weniger, als im schweren Thon, was dem geringeren Gehalt an Humus und an coll. Silikat entspricht; jedoch die Sättigung derselben mit alkal. Basen ist ungefähr dieselbe (s. S. 245).

	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
In $\pm 18$ pCt. coll. Silikat durch Salzsäure zersetzt + Humat	0.6 %	0.2 %	1.0 %	1.2 %
Also auf 100 Teilen coll. Silikat + Humat	3.3 „	1.1 „	5.5 „	6.6 „

	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
In 6.1 % Silikat durch Schwefelsäure zersetzt	0.28 %	0.05 %	0.05 %	0.1 %
Also auf 100 Teilen Silikat	4.6 „	0.8 „	0.8 „	1.6 „

Die unverwitterten Silikate bestehen wohl hauptsächlich aus feldspathartigen Mineralienfragmenten. Denn sie enthalten auf 3.1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . . . 2.3 Mol. Alkal. Basen, worunter 2 Mol. Kali und Natron. Berechnet man für diese Menge Alaun-erde 6 Mol.  $\text{SiO}_2$ , dann beträgt die Menge 16 %, und bleiben  $\frac{1}{3}$  % Quarz übrig. Diese Menge Quarz ist fast das doppelte des im schweren Y-Thons vorhandenen, und auch grobkörniger.<sup>1)</sup>

Die mikroskopische Messung der Körner (unverwitterte Silikate und Quarz) ergab: im Mittel 0.12 mm, im Maximum 0.36 mm, im Minimum 0.003 mm Durchmesser.

<sup>1)</sup> Die Schlämmlung nach der Methode SCHLÖSING ergab ein Resultat, das sich von der Analyse nicht weit entfernt. (Alles wasserfrei gerechnet):

Nach der Analyse:		Nach der Schlämmlung:	
durch Salzsäure zersetztes Silikat	} 14.9	} 21	20 schwebend
durch Schwefelsäure zersetztes Silikat			
Mineralienfragmente	} $\pm 16.1$	} 59 <sup>a</sup>	61 } 14 <sup>b</sup> bald sich senkend
Quarz			
		80 %	81 %



Auch der Humusgehalt, der Eisengehalt im coll. Silikat und der Gehalt an starkgebundenem Wasser entsprechen dem geringeren Thongehalt, bei Vergleichung mit dem Y-Thon, wie aus der folgenden Übersicht erhellt:

	Coll. Silikat durch Salzs. zersetzt.	Coll. Silikat durch Schwefelsäure zers.	Humus.	Stark gebundenes Wasser.	Eisenoxyd <sup>1)</sup> d. Salzs. gel.
Schwerer Meeresthon	27.1 %	12.9 %	6.9 %	± 4.3 %	5.5 %
Leichter Meeresthon	14.9 „	6.1 „	3.2 „	± 2.0 „	3.0 „
Verhältnis	1 : 0.47	1 : 0.56	1 : 0.47	1 : 0.47	1 : 0.56

Schliesslich mache ich noch darauf aufmerksam, dass ich zur Kontrolle die Gesamtmenge an  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  in ein und derselben Lösung der mit Fluorwasserstoff aufgeschlossenen Erde bestimmt habe. Wie aus der Tabelle I auf Seite 241 und Tabelle II auf Seite 251 (s. die 3. und die 4. Spalte) ersichtlich ist, stimmen die erhaltenen Werte sehr gut mit den Summen derjenigen Zahlen überein, die aus den Bestimmungen in den verschiedenen nacheinander erhaltenen Auszügen sich ergaben.

### III. Verschiedene andere Proben Thon aus der Zuiderzee.

Wie schon oben gesagt, liegen im Zuiderzee (wie in den übrigen Meerbusen an den Niederländischen Küsten) neu abgelagerte Thon- und Sand-Schichten, die alle möglichen Abstufungen von Thongehalt aufweisen, von sehr schwerem Thone bis zum reinen Meeressand. Meine Bestimmungen (von ungefähr 40 Proben von verschiedenen Orten) ergaben, dass der Gehalt an Sand (Quarz + unverwitterte Silikate) wechselt zwischen 25 und über 90 %, nämlich:

bei der Schlämzung zurückbleibend . . . . .	5 bis 90 pCt.
„ „ „ kürzere Zeit schwebend . . . . .	20 bis sehr wenig
	25 bis 90 pCt.

<sup>1)</sup> Das Eisen des Pyrits dazu gezählt.

Mit dem Gehalt an coll. Silikat (eigentlicher Thon) hält der Gehalt an Humus, an in Salzsäure löslicher Alaunerde, an Kali und Magnesia<sup>1)</sup> im coll. Silikat gleichen Schritt; wie das bei den zwei ausführlich untersuchten Proben schon erwiesen ist.

	4 Proben schweren Thones.	3 Proben leichteren Thones.	2 Proben leichten und leichtesten Thones.	3 Proben Meeressand.
gelöst durch heisse conc. Salzsäure.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	± 6	5—3	2.5—2
	K <sub>2</sub> O	± 1	0.8—0.7	0.5—0.4
	MgO	2.0—1.5	± 1.0	± 0.7
Glühverlust (unkorrigiert)	± 9	7—6	5—3	Gering

Kohlensaurer Kalk ist in allen anwesend, von 20 bis 5% (die Muschelschalen-Fragmente nicht mitgerechnet). Im Meeressand beträgt die Menge oft noch weniger.

Die Schichten, welche aus einem Gemisch von Moorsubstanz (aus den älteren teilweise verschwundenen Schichten abstammen) mit neuem Meeresschlick bestehen, lasse ich hier ausser Betrachtung<sup>2)</sup>.

Mit dem schweren Y-Thon kommt der Thon in den neuen Dollard-Poldern<sup>3)</sup>, wie auch der Schlick im Lauwersee (zwischen Friesland und Groningen), und der Schlick der Weser und der Jahde<sup>4)</sup> überein.

Leiden, 1. Dezember 1889.

<sup>1)</sup> Die Mengen Kalk und Natron im coll. Silikat sind zu gering, um dabei inbetracht gezogen zu werden.

<sup>2)</sup> S. darüber ausführlicher: Bijdragen tot de kennis . . . u. s. w. Seite 16—21.

<sup>3)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. VIII S. 259.

<sup>4)</sup> S. die Analysen von Fleischer in Cbl. f. Agric.-Chemie 1885. XIV S. 246.