

N° 3609

Documentatie

1961

ACTA UNIVERSITATIS CAROLINAE — GEOLOGICA SUPPLEMENTUM 1
PAG. 97—114

Instituut voor cultuurtechniek
en waterhuishouding

BIBLIOTHEEK

intern. inst. v. Landbouwwinning
en cultuurtechniek

ÜBER DIE AMORPHEN STOFFE IN DEN TONEN
VERSCHIEDENER BÖDEN

H. BEUTELSPACHER und H. W. VAN DER MAREL

Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode (Bundesrepublik) und Stichting voor Bodenkartering, Wageningen — Laboratorium für Bodenmechanik, Delft (Nederland)

Mit Ausnahmen der Allophantone werden von den meisten Bodenkundlern die Feinfraktionen der Böden ($< 2 \mu$) als rein kristallisierte Stoffe betrachtet. Aber auch über die Bildung der amorphen Stoffe bei der Verwitterung ist man noch sehr geteilter Meinung. Bevor wir auf die Fragen über die Verbreitung der anorganischen und organischen amorphen Stoffe und ihren Einfluß auf die Tonanalysen eingehen, wollen wir einige Modellversuche zur Klärung der Grundlagen betrachten.

In der Feinfraktion des Bodens findet man die amorphen organischen Stoffe, die hauptsächlich aus Huminsäuren bestehen. W. Flaig und H. Beutelspacher (1950, 1951, 1954) konnten zeigen, daß sie im Elektronenmikroskop als kugelförmige Teilchen zu sehen sind. Im alkalischen Bereich werden die Huminsäuren peptisiert und im sauren unter pH-Werten von 3,8 ausgeflockt (Abb. 1). Durch die Schwermetalle werden sie in schwerlösliche Humate überführt bzw. koaguliert.

Die kolloide Kieselsäure zeigt runde, durchstrahlbare Teilchen, die nach der Eintrocknung auf der Collodiumfolie sich meist kettenförmig anordnen. (Abb. 2). Nach C. Correns (1940) spielt die Kieselsäure bei der Neubildung der Tonminerale während der Verwitterung eine wichtige Rolle. Sie soll mit den Kationen verschiedene submikroskopische Kristallformen bilden.

Ein frisch hergestelltes Aluminiumhydroxydsol, das z. B. durch Titration von AlCl_3 -Lösung gewonnen und anschließend dialysiert wurde, zeigt kleine tröpfchenförmige Teilchen (Abb. 3).

Nach einer Dauer von 3 Jahren hatten sich in dem ursprünglichen Sol Bayerit-Kristalle gebildet, die verschiedene Teilchenformen aufweisen. (Abb. 4). Das Präparat zeigte nach der Alterung bei Zimmertemperatur noch einen beachtlichen Anteil an amorphen Aluminiumverbindungen, die auf dem Bilduntergrund zu sehen sind.

Weil die eisenhaltigen Kolloide die Elektronenstrahlen stärker absorbieren, sind sie zu Modellversuchen für silikatische Tonminerale besser geeignet als die mit niederatomigen Elementen. Um die in der Natur stattfindende Fest-

legung verschiedener Eisenverbindungen auf Tonflächen nachzuahmen, haben wir zahlreiche Laboratoriumsversuche durchgeführt, von denen hier ein Beispiel herausgegriffen werden soll. In einer 2%igen Ferrochloridlösung wurde Kaolinit suspendiert, dann zur Oxydation 60 Minuten lang heftig Luft durchgeleitet. Nach der Behandlung und der quantitativen Entfernung der überschüssigen Salze sah der Kaolinit braun aus. Er zeigte, wie auf dem Bild (Abb. 5) ersichtlich, auf den Kristallflächen gleichmäßig verteilte stäbchenförmige Eisenverbindungen. Ein Pyrophyllit, der in einer FeSO_4 -Lösung suspendiert und ähnlich wie das erste Präparat behandelt wurde, war rot gefärbt und zeigte kleinere Teilchen von Eisenverbindungen, die unregelmäßig auf den Plättchen verteilt waren (Abb. 6). Schon früher wurde die Ansicht geäußert [H. Beutelspacher (1955)], daß die elektrokinetischen Kräfte der Tonminerale nicht ausreichen, um Metallkolloide direkt zu adsorbieren. Werden aber Metallionen an den Störstellen der Kristallflächen festgehalten, so bilden sich Teilchen von kolloider Dimension aus, die trotz mechanischer Eingriffe fest an den Tonmineralen haften.

Nicht selten kann man Tonteilchen beobachten, die mit einem Film von Eisenverbindungen überzogen sind. Die Abb. 7 zeigt eine Tonfraktion aus dem Buntsandstein. Die Illitplättchen sind hier verhältnismäßig schlecht durchstrahlbar. Nachdem dieser Ton mit n/10 HCl bei Zimmertemperatur mehrere Stunden geschüttelt wurde, konnte die Durchstrahlbarkeit der Plättchen verbessert werden. Auf den Tonflächen traten unregelmäßig verteilte Eisenverbindungen auf. Das Illiteilchen bekam ein Aussehen, als ob es geätzt wurde (Abb. 8). Die Illite werden jedoch von derart schwachen Säuren nicht angegriffen, wie wir noch zeigen werden.

In dem gleichen Buntsandstein konnte auch die Eisenumhüllung des Quarzes elektronenmikroskopisch beobachtet werden. Auf der Abbildung 9 sieht man bis zu drei Kristallagen von Hämatit haften, außerdem haben sich im Spalt die Kristallite ausgeschieden.

Bei der Bestimmung der Tonminerale mit Hilfe der Röntgenspektroskopie, der Infrarotspektroskopie, der Elektronenbeugung, der DTA, der Austauschkapazität und der chemischen Analyse kann sich das amorphe Material als stark störender Bestandteil bemerkbar machen. Die Röntgenstrahlen werden gestreut und erzeugen einen störenden Untergrund (Halos). Bei der DTA wird die Wärmeleitung gehemmt. Durch das amorphe Material wird auch die Austauschkapazität und die chemische Zusammensetzung der Tonminerale verfälscht. Für die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Tonminerale sind zur Entfernung der amorphen Stoffe verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

Die Humusstoffe werden am bequemsten mit Perhydrol aufoxidiert und die lösliche Kieselsäure mit 0,5 n NaOH nach M. Foster (1952) extrahiert. Zur Entfernung von Eisen- und Aluminiumverbindungen sind zahlreiche Metho-

den, so z. B. von O. Tamm (1922, 1934), M. Drosdoff (1941), M. Drosdoff und E. Truog (1933, 1935), P. Stefanovits (1955), B. D. Mitchell und R. C. Mackenzie (1954), N. H. Aguilera und M. L. Jackson (1953), B. C. Deb (1950), H. G. Dion (1944), L. E. Allison und G. D. Scarseth (1942) vorgeschlagen worden. Die mit diesen Methoden entfernten Mengen sind beim Vergleich mit den dehydratisierten und sehr beständigen Sesquioxydbeimengungen, wie wir sie z. B. in den stark verwitterten Lateritböden vorfinden, verhältnismäßig gering.

Im folgenden werden wir Beispiele aus zahlreichen Untersuchungen über das Vorkommen von amorphen Stoffen in Böden aus verschiedenen Erdteilen und unsere Bemühungen zu ihrer Entfernung kurz berichten.

Der Diluvialboden aus Finnland (Abb. 10), der sich aus den Ablagerungen der Eiszeit gebildet hat, zeigt auf den durchstrahlbaren Plättchen Teilchen, die an den Basisflächen haften. Die undurchstrahlbaren Quarzreste erscheinen mit stark abgerundeten Kanten. Bei diesem Präparat ist der Folienuntergrund nicht verunreinigt, was auf einen geringen Anteil an dispergierten amorphen Stoffen hinweist.

Vergleicht man den Boden in Abb. 10 aus Finnland mit dem Verwitterungsboden Abb. 11 aus Frankreich, so sieht man, daß auf dem Untergrund sehr feine amorphe Stoffe erscheinen. Die Illit- und Kaolinitplättchen sind sehr stark verschmutzt.

Der Lössboden zeigt in der Feinfraktion eine sehr starke Anreicherung an amorphen Stoffen und stark verwitterte Tonplättchen (Illit, Kaolinit und Quarz). D. Schröder (1954) konnte z. B. in den Lössböden in Niedersachsen bis zu 5,8 % lösliche SiO_2 , bis 0,8 % freies Al_2O_3 und bis 1,3 % freies Fe_2O_3 extrahieren.

In den Roterden wirkt der hohe Anteil an amorphen Stoffen bei der elektronenmikroskopischen Identifizierung der Tonminerale besonders störend. Sie zeichnen sich durch die sehr feinen und zum Teil sehr schlecht kristallisierten Minerale aus (Abb. 13). Die größeren Teilchen in der Feinfraktion treten meist als Kristallaggregate auf, die vermutlich durch die amorphen Stoffe verkittet sind, wie dies die Roterde aus Portugal zeigt (Abb. 14).

In der Roterde lassen sich insbesondere die Eisenausscheidungen elektronenmikroskopisch gut beobachten. Die Roterde aus Brasilien (Abb. 15) zeigt, wie die sehr feinen Hämatiteilchen an den Kaolinit- und Halloysitkristallen haften. Abb. 16 zeigt eine Roterde aus São Paulo mit einem starken amorphen Untergrund. Beim Vergleich mit den anderen Böden ist der Kaolinit auch sehr fein aber gut kristallisiert. Die Eisenausscheidungen zeigen keine typischen Kristallformen.

Die Feinfraktion der Lateritböden zeigt innerhalb verschiedener Vorkommen viel stärkere Unterschiede auf. Der Boden aus Neu Guinea (Abb. 17) besteht hauptsächlich aus amorphen runden Teilchen, die nach dem Ein-

trocknen zur Verkettung neigen, dazwischen treten nur vereinzelt Tonplättchen auf.

Die Tonplättchen des Lateritbodens aus Borneo zeigen (Abb. 18) eine starke Verkrustung mit Sesquioxyden, die an ihrer dunklen Farbe zu erkennen sind. Eine Zwischenstellung zwischen den eben gezeigten Lateriten nehmen die Böden aus Java (Abb. 19) und Sumatra (Abb. 20) ein. Bei ihnen traten amorphe Teilchen auf, die im Bilduntergrund zu sehen sind, außerdem zeigen sie nur sehr kleine Hydrargillit-, Kaolinit- und Halloysitkristalle.

Die montmorillonithaltigen Böden aus den verschiedenen Erdteilen weisen neben den stark zerknitterten und eingerollten Plättchen noch sehr viel amorphe Stoffe auf, die als koagulierte Partikel erscheinen (Abb. 21, 22, 23).

Die Meeressedimente besitzen im allgemeinen ziemlich viel amorphe Stoffe, die z. B. als flockige Partikel zwischen den Tonplättchen beim Schlick aus Georgetown in British Guinea zu sehen sind (Abb. 24).

In Tiefseesedimenten fanden wir neben den amorphen Stoffen und Tonmineralen noch beachtliche Mengen an Schalenresten von Diatomeen, die man an der regelmäßigen Verteilung der Löcher erkennen kann (Abb. 25).

Durch besonderen Reichtum an amorphen Diatomeenschalen zeichnet sich der Hafenschlick von Ymuiden (Amsterdam) aus (Abb. 26). Die große Fläche und das verhältnismäßig niedrige spezifische Gewicht befähigt sie in die frisch ausgebagerten Stellen der Schiffsrinnen zu fließen. Sie verursachen dadurch der Schiffahrt beträchtliche Unkosten.

Eine ungleichmäßige Verklebung mit submikroskopischen Teilchen zeigt z. B. ein Illitplättchen aus einem portugiesischen Boden (Abb. 27).

Die gleichmässige Verteilung von kugelförmigen Kieselsäureteilchen neben Sesquioxyden, Kaolinit und Halloysit auf Tonplättchen tritt nicht selten bei Präparaten aus den Tropen auf, wie dies der Boden aus Celebes (Abb. 28) zeigt.

Beachtliche Mengen an amorpher Kieselsäure findet man in den tropischen Böden. Abb. 29 zeigt einen Boden aus Angola mit sehr kleinen runden amorphen Kieselsäureteilchen, die nach dem Trocknen eine Verkettung und starke Verzweigungen aufweisen.

Einen Reichtum an Kieselsäure zeigen auch die elektronenmikroskopischen Bilder der Marschböden, wie dies aus Abb. 30 zu ersehen ist. P. Schachtschabel, R. Haar und W. Köster (1958) konnten in den Marschböden bis zu 10 % in 0,5 n NaOH-lösliche Kieselsäure bestimmen.

Die Abb. 31 und 32 zeigen zwei Allophanböden aus Neuseeland. Der eine bildet Aggregate aus runden undurchstrahlbaren Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 0,07 μ , der andere zeigt eine Zusammenballung von Teilchen, wie wir sie von der Betrachtung der Kieselsäurepräparate her kennen.

Die Abb. 33 zeigt den Geyserit, der sich einerseits aus dicken, undurchstrahlbaren, scharfkantigen Teilchen zusammensetzt, und andererseits Teilchen mit

einer porösen Struktur aufweist. Abb. 34 veranschaulicht den von den Bodenkundlern zum Studium des Basenaustausches vielfach benutzten Permutit. Er zeigt zum Teil runde, sehr feinporige Teilchen und Leisten, an denen die kugelförmigen Partikel haften. Die Abbildungen machen uns das Kapillarsystem mit seinem beachtlichen Sorptionsvermögen verständlich.

Die Allophane, Geyserit, kolloide Kieselsäure und der Permutit (Abb. 35) zeigten im Gegensatz zu den Tonmineralen (Abb. 36) keine Elektronenbeugung. Dies ist ein Beweis dafür, daß wir es bei ihnen mit amorphen Stoffen zu tun haben (Abb. 35).

In Anlehnung an die Methode von Hissink (1915) haben wir die Tonfraktion erst 1 Stunde mit 25%iger Salzsäure auf dem kochenden Wasserbad dann in 7%iger Natronlauge eine halbe Stunde bei 55 °C auf dem Wasserbad behandelt. Nach der Entfernung der überschüssigen Ionen wurden die Präparate mit den unbehandelten Tonfraktionen verglichen. Die Abb. 37 zeigt einen Kaolinit aus Australien, der verhältnismäßig viele und feine amorphe Stoffe besitzt. Nach der Säurebehandlung (Abb. 38) waren die amorphen Substanzen weitgehend verschwunden, und zu unserer Überraschung zeigten trotz der aggressiven Behandlung die Kaolinitteilchen noch scharfe Kanten und keine Auflösungserscheinungen. Ähnliche Bilder zeigte ein illithaltiger Boden aus Norwegen, der durch die Behandlung mit Säure eine viel saubere Oberfläche aufweist (Abb. 39 u. 40). Der Boden aus Papua zeigt nach der Behandlung mit HCl und NaOH reine Halloysitteilchen und keine amorphen Stoffe mehr (Abb. 41 u. 42).

In der Abb. 43 ist auf der Ordinate die

Austauschkapazität (mval/100 g) der Feinfraktion unter 2 μ aus verschiedenen Böden und auf der Abzisse ihre spezifische Oberfläche eingetragen. Die Werte von Kaolinit, pulverisiertem dehydratisiertem Halloysit, Illit, Glaukonit, quellfähigem Glaukonit, Bodenmontmorillonit und Montmorillonit

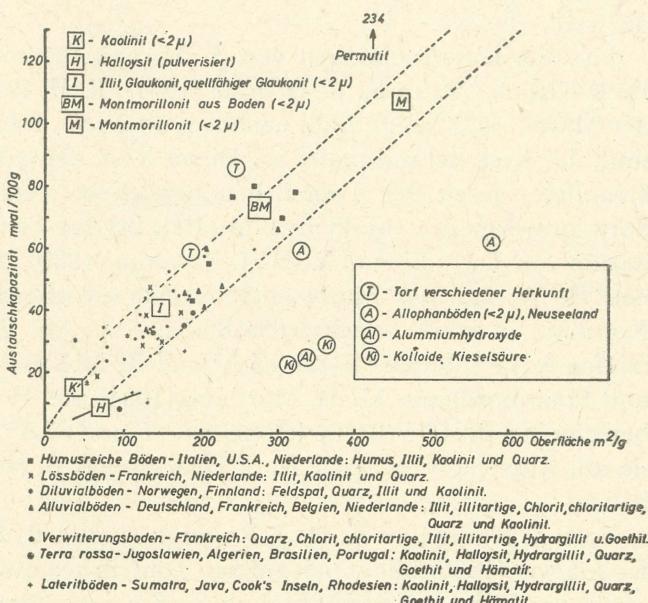


Abb. 43. Austauschkapazität und spezifische Oberfläche.

lagen bei ca. 73 \AA^2 pro monovalentes Kation. (vergl. Arbeit van der Marel, in diesem Band).

Aus dieser Darstellung sieht man, daß die an amorphen Stoffen reichen Terra rossa und Lateritböden ein geringeres Umtauschvermögen als die fast reinen Tonminerale besitzen. Obwohl für die Allophane eine große Oberfläche ermittelt wurde, ist die Umtauschkapazität nicht sehr hoch (100 \AA^2 bzw. 160 \AA^2 pro monovalentes Kation). Bei der kolloiden Kieselsäure und dem Aluminiumhydroxyd liegt der Quotient bei ca. 200 \AA^2 pro monovalentes Kation.

Die weniger verwitterten Diluvialböden haben dagegen ein etwas geringeres Adsorptionsvermögen pro Oberflächeneinheit (m^2/g) als die stärker verwitterten Alluvial-, Löss- und Lehmböden und die Tonminerale. Die humusreichen Proben zeigen eine höhere Austauschkapazität beim Vergleich mit den anderen Böden. Dies dürfte auf der sehr großen Oberfläche der Humusstoffe (bis zu $500 \text{ m}^2/\text{g}$) [W. Flaig, H. Beutelspacher, H. Söchtig (1954)] beruhen. Diese Resultate sind darum von besonderem Interesse, weil die Tonminerale in den von uns untersuchten Böden, die sich unter verschiedenen Bedingungen gebildet haben und aus verschiedenen Ländern stammen, hauptsächlich dann eine ähnliche Sorptionskapazität pro Oberflächeneinheit aufweisen, wenn sie nicht mit Allophan, Sesquioxiden, amorpher Kieselsäure bzw. Humusstoffen angereichert sind.

Nach den Untersuchungen von R. Bradfield (1925), K. K. Gedroiz (1931) und Roborgh (1935) soll der Anteil der Tone, der mit dem Kationenumtauschvermögen verknüpft ist, beständiger als die amorphen Permutite von R. Gans (1913), und noch viel resistenter als die natürlichen Zeolithe (Analcim, Heulandit) sein.

Aus den Untersuchungen von J. M. van Bemmelen (1890, 1904, 1910), D. J. Hissink (1915), K. K. Gedroiz (1931), R. H. Roborgh (1935), H. W. van der Marel (1935) folgt, daß, nachdem die leicht löslichen Substanzen entfernt sind, der Rest viel resistenter ist. Dieser Rest, der nach L. D. Bauer (1940) als kristalliner Kern der Tonteilchen bezeichnet wurde, zeigte ein konstantes Sorptionsvermögen von 45 mval pro 100g bei den Tonteilchen $< 2 \mu$ und wurde darum von J. Hudig und R. H. J. Roborgh (1936) als „Way Faktor“ bezeichnet. H. W. van der Marel (1935) stellte allerdings Abweichungen von der Konstanz in stark verwitterten Böden fest. Auf elektronenoptischem Weg fanden A. L. Johnson (1942), 83 \AA^2 und R. E. Grim (1953) 64 \AA^2 für Kaolinit und Montmorillonit. M. M. Mortland (1954) und H. W. van der Marel (1960) berechneten die Oberfläche jeweils mit 95 und 67 \AA^2 für Kaolinit und Illit, die sie mit Äthylenglykol nach R. S. Dyal und S. B. Hendricks (1950) bestimmt haben.

Nach J. Hudig und R. H. J. Roborgh (1936), R. H. J. Roborgh und N. H. Kolkmeier (1936) bildet sich auf den Tonteilchen durch Hydrolyse ein dünner, amorpher Film, der permutithähnliche Eigenschaften und ein konstantes Aus-

tauschvermögen zeigen soll. Auch I. N. Antipow-Karatajew und G. M. Kader (1958) kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die Tone mit einem Film bedeckt sind. Wir sind der Meinung, daß die Tonminerale mit einer Hydrathülle belegt sind und diese durch das Hydratationswasser der Kationen H-Brücken bildet, die im Endergebnis zur ziemlich gleichen Kationenbelegung pro Flächeneinheit bei allen Tonmineralen führt, wenn man von den methodischen Fehlern absieht.

Aus der Beziehung zwischen der Austauschkapazität und der spezifischen Oberfläche können sichere Schlüsse über die Anwesenheit amorphen Stoffe in der Probe gezogen werden.

Die Abb. 44 veranschaulicht einige DTA-Kurven der Feinfaktion stark verwitterter Böden aus verschiedenen Gegenden. Sie zeigen starke Unterschiede bei der endothermen Reaktion zwischen 100 und 200 °C, die durch das an der Tonoberfläche sorbierte Wasser hervorgerufen sein sollen.

Die exotherme Reaktion, die bei einigen Proben trotz N₂-Zuleitung zwischen 300—400° auftrat, kann nach R. C. Mackenzie (1949) und R. C. Mackenzie und Melldan (1959) auf die Umwandlung von extrem feinen Hämatitteilchen in größere zurückgeführt werden. Nach W. C. Kelly (1956) können auch Phasenumwandlungsreaktionen von γ -Fe₂O₃ in α -Fe₂O₃-Verbindungen verantwortlich gemacht werden. Nach R. M. Taylor (1959) ist dieser Peak auch dann nicht charakteristisch, wenn die Probe vorher mit H₂O₂ behandelt worden ist. Geringe Reste organischer Stoffe, die mit H₂O₂ nicht zerstört

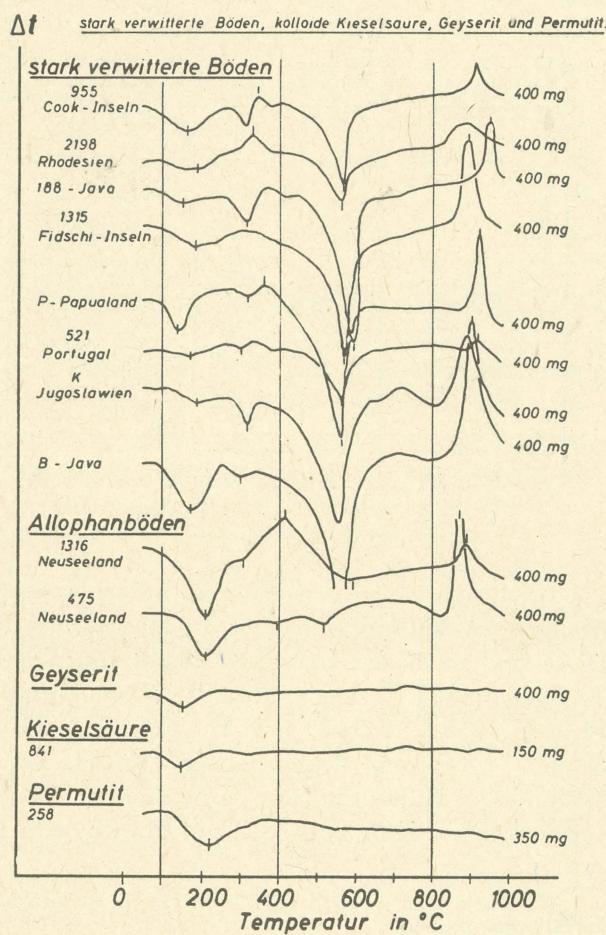


Abb. 44. DTA-Kurven von stark verwitterten Böden und amorphen Stoffen.

werden, können bei 320—350° einen scharfen exothermen Kurvenverlauf verursachen.

Die Allophane* haben eine exotherme Spitze bei ca. 900 °C [K. S. Birrell und M. Fieldes (1952), T. Sudo und H. Takahashi (1956)], die im zweiten Präparat stärker als beim ersten auftritt. Diese Peaks werden auf Kristallisationseffekte zurückgeführt.

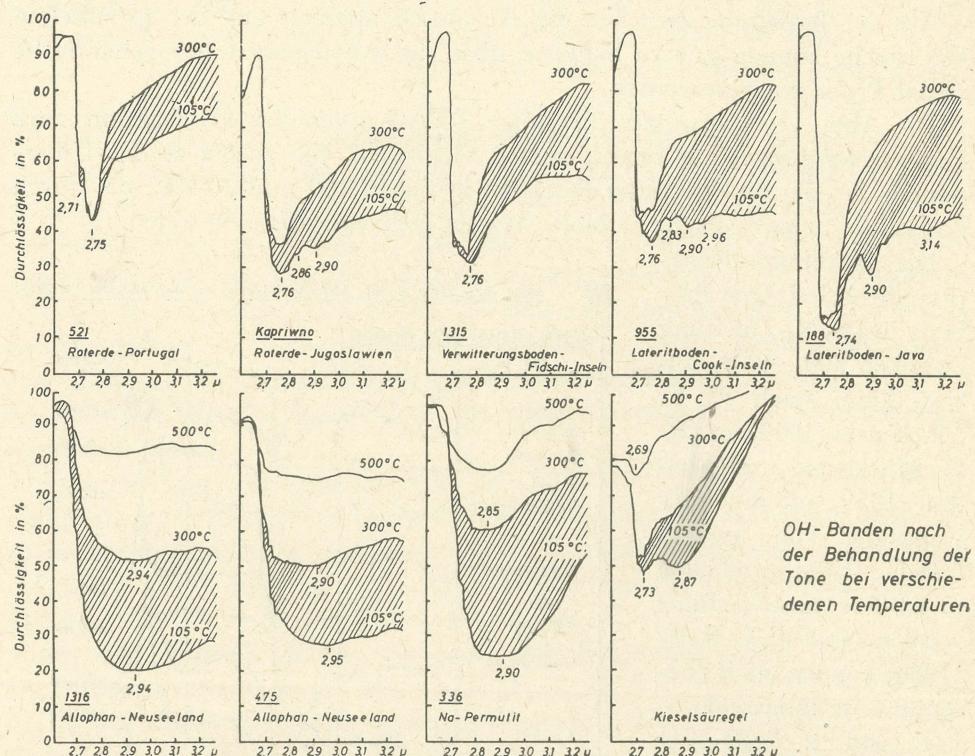


Abb. 45. Infrarotspektroskopische Aufnahmen im 3 μ -Bereich.

Unter Allophanen versteht man amorphe Stoffe, die sich aus wechselnden Mengen an Aluminiumhydroxyd, Kieselsäure und Wasser zusammensetzen. Diese sind nach den Untersuchungen von Th. F. Bates (1952), (1959) und T. Sudo und J. Osaka (1952), T. Tamura und M. L. Jackson (1953), M. Fieldes (1955), T. Sudo und H. Takahashi (1956), Th. F. Bates und J. J. Comer (1959), H. Beutelspacher und H. W. van der Marel (1961) als Vorstufe der Halloysitgenese zu betrachten. Von T. Tanada (1951) sind stark verwitterte vulkanische Böden auf Hawaii, von K. S. Birrell und M. Fieldes

* Wir danken an dieser Stelle Herrn Dr. J. K. Nixon vom Soil Bureau Washington für die Allophanproben.

(1952), M. Fieldes und Mitarbeitern (1952) in Neuseeland und den Cook-Inseln und von T. Sudo und H. Takahashi (1956) in Japan Tone gefunden worden, die aus Allophanen bestanden.

Um zu prüfen, ob der Peak der DTA im Bereich von ca. 200 °C zur Identifizierung der amorphen Stoffe geeignet ist, haben wir die OH-Valenzschwingungen (H. Beutelspacher, 1956) zahlreicher Proben im Infrarotspektrographen nach der Behandlung bei 105 und 300 °C gemessen. Eine kleine Auswahl ist aus Abb. 45 zu ersehen. Der Verlust des Wassers zwischen diesem Temperaturintervall ist durch die gestrichelte Fläche gekennzeichnet. Die starke Bande bei 2,71 μ deutet insbesondere auf den hohen Kaolinitanteil in dem hier gewählten Boden aus Portugal hin. Die Banden bei 2,76 μ sind als freie OH-Valenzschwingungen für die silikatischen Tonminerale allgemein charakteristisch. Bei der Roterde aus Kapriwno und den beiden Lateritböden von den Cook-Inseln und Java tritt eine stärkere Bande bei 2,90 μ auf, die für Hydrargillit kennzeichnend ist. Da beim Hydrargillit das Kristallgitter bereits bei 150 °C zusammenbricht, überrascht es nicht, wenn alle 5 Böden beim Erhitzen einen flachen Anstieg der Kurven zwischen 2,9 bis 3,2 μ zeigen, der durch die starke Wasserstoffbrückenbindung der OH-Gruppen in den Kristallen verursacht wird. Die ziemlich gleich starken Doppelbanden bei 2,74 und 2,76 μ nach dem Glühen bei 300 °C, deuten darauf hin, daß diese Böden reich an Halloysit sind.

Unter gleichen Bedingungen (15 mg Substanz in Nujol) wie die Böden wurden die OH-Valenzschwingungen von Allophan, Natriumpermutit und Kieselsäuregel gemessen (Abb. 45). Nach dem Trocknen bei 105 °C zeigen die Allophane und Natriumpermutit im 3 μ -Bereich eine sehr starke Absorption, die auf das assoziierte Wasser zurückgeführt wird. Das Kieselsäuregel zeigt neben dem assoziierten Wasser nach dem Trocknen bei 105 °C noch beachtliche Mengen an freien OH-Gruppen an, die nach 1-stündigem Glühen bei 500 °C noch deutlich in Erscheinung traten. Die Kieselsäure weist nur noch Spuren von assoziertem Wasser auf, während der Permutit und die Allophantone noch beträchtliche Mengen an Wasser bei 500 °C festhalten.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die DTA sich zur Bestimmung der amorphen Stoffe im Boden wenig eignet. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie können viele wichtige Erkenntnisse über die amorphen Stoffe in den Böden gewonnen werden.

Die Infrarotspektren der Allophane (Abb. 46) zeigen neben der Wasserbande bei ca. 6,25 μ und 2,95 μ nur noch eine breite Spektralbande im Bereich von 8,33 bis 12,5 μ . Diese breite Bande der Si-O-Schwingungen beruhte nach H. H. Adler (1950) und M. Fieldes (1955) auf der ungeordneten Struktur dieses Naturproduktes. Der Permutit zeigt neben der breiten und starken Bande zwischen 8 und 10,5 μ noch eine schwache bei 11,5 μ und eine Schulter bei 8,3 μ . Die Kieselsäure weist durch die schärferen

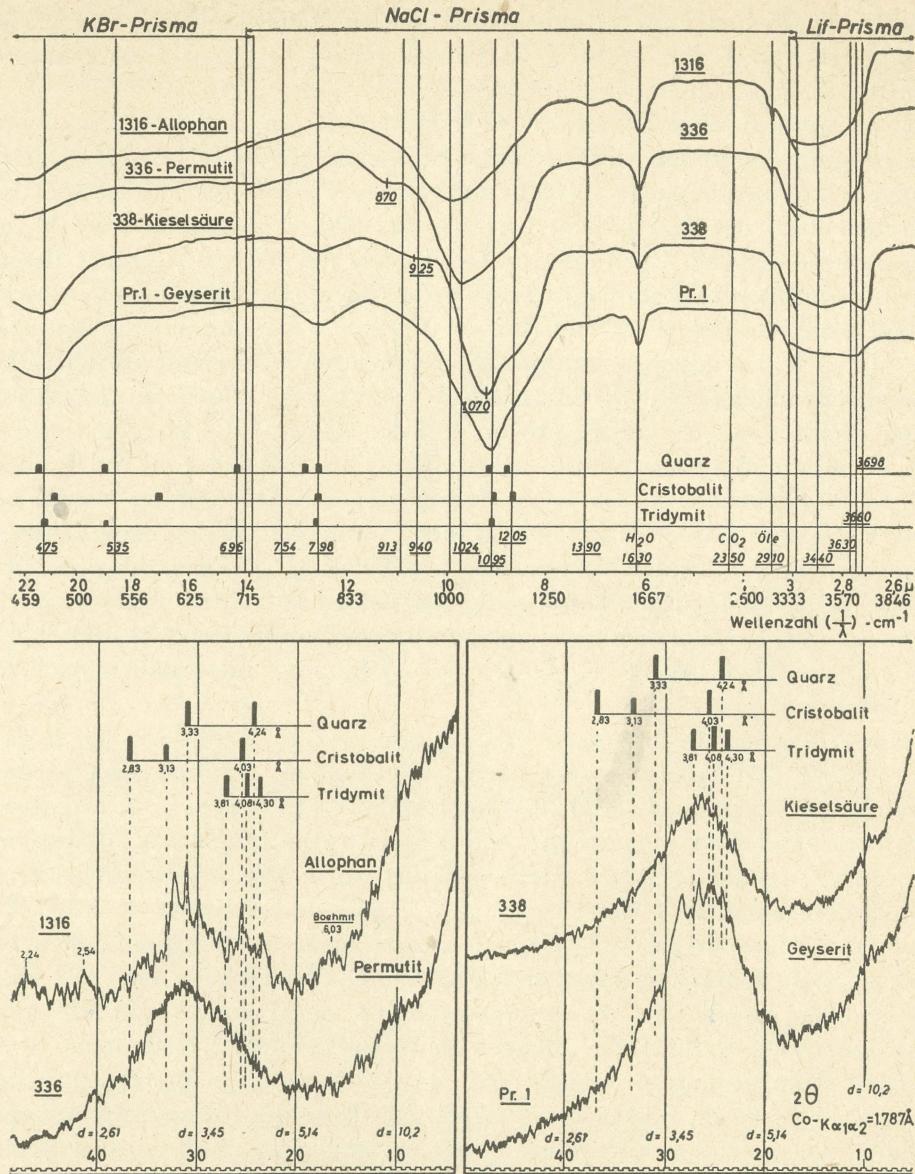


Abb. 46. Infrarot- und Röntgenspektren von amorphen Substanzen.

Banden auf einen besseren Ordnungsgrad der Si-O-Gruppierung [W. Flobinskaja und R. Petschenkina (1953), H. Beutelspacher (1956)] hin. Außerdem zeigt die Kieselsäure noch Banden bei 12,5 und bei 21,0 μ , die nach C. Schäfer, F. Matossi und K. Wirtz (1934), F. Matossi und H. Krüger (1936) auf das Vorhandensein von Si-O-Tetraedern zurückzuführen

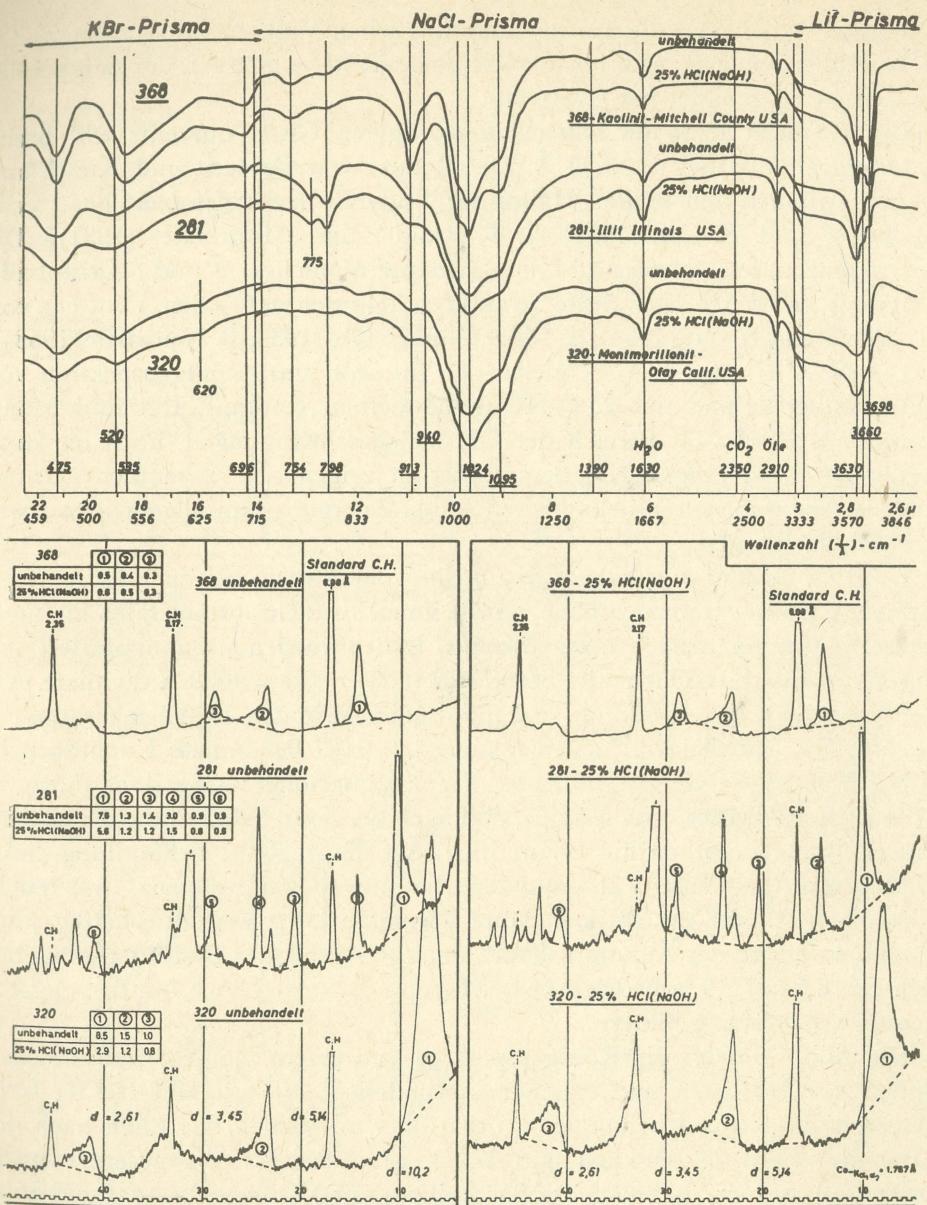


Abb 47. Infrarot- und Röntgenspektren von Kaolinit, Illit und Montmorillonit.

sind. Das Spektrum des Geyserits verläuft ähnlich wie das der Kieselsäure; allerdings hat die Kieselsäure freie OH-Gruppen, die dem Geyserit fehlen (Abb. 46).

Das Röntgenspektrum des Allophans $< 2 \mu$ ist typisch für amorphe Stoffe, wenn man von der Verunreinigung mit etwas Cristobalit ($d = 4.03 \text{ \AA}$) und

Quarz ($d = 3,33 \text{ \AA}$), die aus der ursprünglichen Vulkanasche stammen, abseht. Außerdem zeigt sich noch etwas Boehmit ($d = 6,03 \text{ \AA}$), der sich bei der Verwitterung gebildet hat (Abb. 46).

Der Permutit zeigt mit seinem ungeordneten Gitter nur eine sehr breite Interferenzbande bei ca. $3,32 \text{ \AA}$. Die Reflexe von Geyserit und Kieselsäure weisen zwischen den breiten Halos auf Tridymit und Cristobalit hin. [Siehe L. Krejčí und E. Ott (1931), J. T. Randel und Mitarbeiter (1931)]. Die Interferenzen des Geyserits sind dem Tridymit ähnlicher. α - und β -Cristobalit, Trydmit und deren verwandte Strukturen kommen in Opalen, Flint etc. vor. [L. Levin und E. Ott (1933), J. Dwyer und E. Ott (1933, E. Neuwirth (1953)].

Die Abb. 47 zeigt den Vergleich der Infrarot- und Röntgenspektren von unbehandeltem und mit 25 % HCl behandeltem Kaolinit, Illit und Montmorillonit. Weder im Bereich der OH-Valenzschwingungen, noch im kurzwelligeren bzw. längerwelligeren Spektrum zeigen sich wesentliche Unterschiede. Die mit Säuren behandelten Minerale ergaben im allgemeinen etwas deutlichere Kurven.

Um den Einfluß von Salzsäure auf die Tonminerale bei den Goniometeraufnahmen auswerten zu können, wurde ihnen als Eichsubstanz Boehmit zugesetzt. Die Interferenzflächen der einzelnen Linien wurden ausplanimetriert und durch die Intensitätsfläche des Standards (CH) bei $d = 6,08 \text{ \AA}$ dividiert. Auf der linken Seite der Abbildung sind die Ergebnisse in den Tabellen zusammengestellt. Die Tabelle zeigt, daß der mit 25 % HCl behandelte Kaolinit nicht angegriffen wurde. Seine Quotienten liegen sogar höher als bei dem unbehandelten Kaolinit. Dies spricht dafür, daß nach der Säurebehandlung die Linienintensität zugenommen hat. Beim Illit zeigt die Salzsäurebehandlung einen niedrigeren Quotienten, insbesondere bei der Basisinterferenz, was einen schwachen Angriff der starken Säure vermuten läßt. Verhältnismäßig stark verändert wurde der Montmorillonit, denn der Wert der Basisinterferenz hat sich von 8,5 auf 2,9 erniedrigt. Dieser Befund deckt sich auch mit den elektronenmikroskopischen Bildern.

Die Abb. 48 zeigt die Röntgenspektren von einem montmorillonitreichen Boden aus Äthiopien und einem aus Rhodesien, die mit HCl/NaOH bzw. Wasserstoffsuperoxyd behandelt wurden oder aus denen das Eisen nach der Methode von B. D. Mitchell und R. C. Mackenzie (1954) entfernt wurde. Interessant ist hier, daß nach der Behandlung mit Natriumthiosulfat und Salzsäure der Intensitätskoeffizient der Basisreflex von 10,5 auf 4,0 bzw. auf 8,1 sank.

Die d -Werte im Bereich um $4,45 \text{ \AA}$ zeigten nach der Salzsäurebehandlung ein umgekehrtes Verhältnis und die Werte im Bereich von $2,55 \text{ \AA}$ gaben keine wesentlichen Intensitätsunterschiede. Beim Boden aus Äthiopien lagen die Basiswerte auch wesentlich niedriger als bei der unbehandelten und der mit H_2O_2 behandelten Probe. Bei den anderen drei Reflexen ($4,45 \text{ \AA}$, $3,25 \text{ \AA}$,

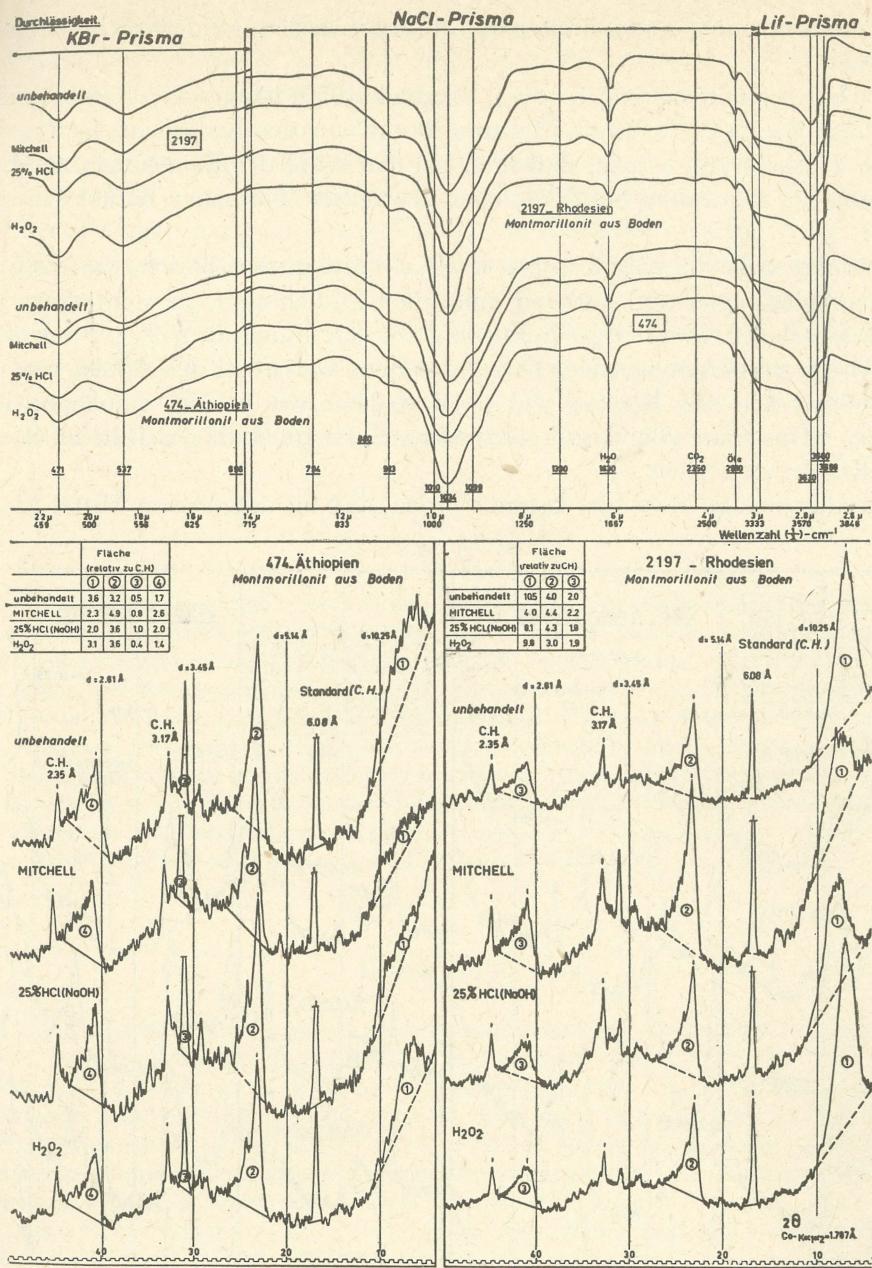


Abb. 48. Infrarot- und Röntgenspektren von montmorillonithaltigen Böden.

2,55 Å) zeigte sich eine beachtliche Intensitätszunahme. Betrachtet man die Basisinterferenzen bei beiden Proben kritisch, so sieht man, daß sowohl bei der Behandlung mit Natriumthiosulfat als auch bei der mit Salzsäure die Reflexe

sich nicht nur aufspalten, breiter und diffuser werden, sondern sich auch verschieben.

Nach den Untersuchungen von J. Barshad (1950) hängen die Intensität und die Lage der d-Werte beim Montmorillonit von der Kationenbelegung ab. Diese Tatsache führt dazu, daß man bei der Wahl der Reagenzien zur Entfernung der amorphen Stoffe die eben erwähnten Tatsachen berücksichtigen muß.

Verfolgt man die Interferenzen des Kaolinit in den Böden, die reich an Eisenverbindungen und anderen amorphen Stoffen sind, so sieht man, wie das Beispiel in Abb. 49 zeigt, daß nach der Behandlung mit 25%iger Salzsäure die Werte verbessert wurden. Die Quotienten waren bei den Böden von der Cook-Insel und aus Rhodesien doppelt so hoch wie bei der unbehandelten Probe, wenn man von der Basisinterferenz des quellfähigen Illits im Boden von Rhodesien absieht.

Im allgemeinen kann hier betont werden, daß die aggressiven Mittel Mont-

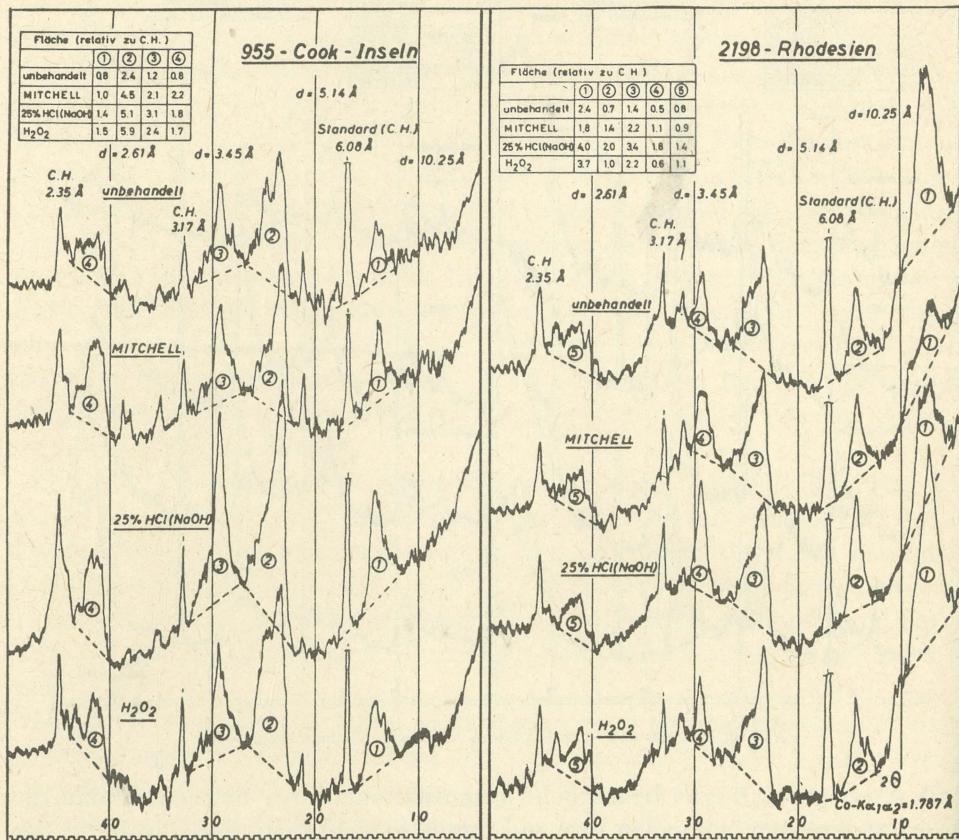


Abb. 49. Röntgenspektren von Tonen vor und nach verschiedener Behandlung.

morillonit, Saponit, Nontronit, Chlorit, Hydrargillit, Goethit, Hämatit u. a. stark angreifen, während Kaolinit, Illit, illitähnliche Minerale und Boden-chlorite sich als beständiger Tonze gen.

Zusammenfassend muß bemerkt werden, daß die quantitative Analyse der Tonminerale von Böden nicht nur durch die Anwesenheit von amorphem Material, sondern u. a. auch durch die schlechte Kristallisation, die Polydispersität der Teilchen und durch das Fehlen von Tonmineralen für Vergleichszwecke nicht nur erschwert, sondern bei gewissen Böden auch oft problematisch wird.

Die Autoren sind ihren Mitarbeitern für die Unterstützung bei den Analysen, insbesondere Frau E. Fiedler, Braunschweig, und den Herren J. Boers, Wageningen, B. Bunschoten, Wageningen, H. Labrie, Delft, K. Bubeck, Braunschweig, und K. Pracejus, Braunschweig, zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden Beispiele aus zahlreichen Untersuchungen über die Verbreitung der amorphen Stoffe in Böden aus verschiedenen Erdteilen und über ihre Extraktionen berichtet. Der Einfluß der amorphen Substanzen bei der Bestimmung der Tonminerale mit Hilfe der Elektronenmikroskopie, der Röntgenspektroskopie, der Infrarotspektroskopie, der Elektronenbeugung, der DTA und der Austauschkapazität werden untersucht und diskutiert. Mehrere Verfahren zur Entfernung der amorphen Substanzen aus der Tonfraktion wurden physikalisch überprüft. Röntgenographisch konnte nachgewiesen werden, daß durch die Vorbehandlung der quellfähigen Tone mit Chemikalien die Analysen stark verfälscht werden können. Als geeignete Methode zur Untersuchung der nicht kristallisierten Substanzen eignet sich die elektronenmikroskopische Betrachtung und die Elektronenbeugung.

LITERATUR

- ADLER, H. H. (1950): Infrared spectra of reference clay minerals. Preliminary Report No. 6 Amer. Petr. Instit. Project 49, Columbia Univ. New York 1951.
- ALLISON, L. E. u. SCARSETH, S. D. (1942): A biological reduction method for removing free iron oxides from soils and colloidal groups. J. Amer. Soc. Agron. 34, 616.
- ANTIPOW-KARATAJEW, J. N. u. KADER, S. M. (1958): К вопросу о генезисе глинистых минералов при выветривании нервьичных минералов. Труды Почвенного Института им. В. В. Докучаева. Том. LI, 98—157.
- AGUILERA, N. H. u. JACKSON, M. L. (1954): Iron oxide removal from soils and clays. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 17, 359—364.
- BARSHAD, J. (1950): The effect of interlayer cations on the expansion of the Mica Type of crystal lattice. Amer. Mineralogist 35, 225—238.
- BATES, TH. F., HILDEBRAND, F. A. u. SWINEFORD, A. (1950): Morphology and structure of endellite and halloysite. Amer. Mineralogist 35, 463—484.
- BATES, TH. F. (1952): Interrelations of structure and genesis in the kaolinite group. Proc. A. J. M. E. New York 144—153.

- BATES, TH. F. (1959): Morphology and crystal chemistry of layer lattice silicates. Amer. Mineralogist 44, 78—114.
- BATES, TH. F., u. COMER, J. J. (1959): Further observations on the morphology of chrysotile and halloysite. Trans. 6th Natl. Congr. Clays and Clay Minerals, 237—248.
- BAVER, L. D. (1940): Soil Physics, John Wiley New York.
- BEMMELEN, J. M. VAN (1890): Die Zusammensetzung der vulkanischen Böden in Delhi (Sumatra) und in Malang (Java) und der Fluß-Tonboden in Rembang, welcher für die Tabakskultur benutzt wird. Landw. Versuchsst 37, 257—278.
- BEMMELEN, J. M. VAN (1904): Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton, vulkanischen und Lateritböden. Z. f. anorg. Chem. 42, 265—324.
- BEMMELEN, J. M. VAN (1910): Die Absorption. Verlag Th. Steinkopff, Dresden.
- BEUTELSPACHER, H. (1954): Über die Wasserdampfadsorption an Bodenkolloiden und ihre Beziehung zu der Hygroskopizität nach E. A. Mitscherlich. Z. Acker- und Pflanzenbau 98, 187—210.
- BEUTELSPACHER, H. (1955): Wechselwirkung zwischen anorganischen und organischen Kolloiden des Bodens. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 69, 108—115.
- BEUTELSPACHER, H. (1956): Infrarot-Untersuchungen an Bodenkolloiden. VIe. Congrès International de la Science du Sol, Paris, I, 329—336.
- BEUTELSPACHER, H. (1956): Beiträge zur Ultrarotspektroskopie von Bodenkolloiden. Landw. Forsch. 7. Sonderheft 74—80.
- BEUTELSPACHER, H. u. VAN DER MAREL H. W. (1961): Kennzeichen zur Identifizierung von Kaolinit, „Fireclay“ und Halloysit, ihre Verbreitung und Bildung. Tonindustrie Zeitung 85, 517—525 und 570—582.
- BIRRELL, K. S. u. FIELDERS, M. (1952): Allophane in volcanic ash soils. J. Soil Sci. 3, 156—166.
- BRADFIELD, R. (1925): Symposium on soil colloids. J. Amer. Soc. Agron. 17, 253—270.
- CORRENS, C. W. (1940): Die chemische Verwitterung der Silikate. Naturwiss. 28, 369.
- DEB, B. C. (1950): The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. J. Soil Sci. 212—220.
- DION, H. G. (1944): Iron oxides removal from clays and its influence on base exchange properties and X-ray diffraction patterns of clays. Soil Sci., 58, 6, 411—424.
- DROSDOFF, M. u. TRUOG, E. (1935): A method for removing iron and iron oxide coatings from minerals. Amer. Mineralogist 20, 669—673.
- DROSDOFF, M. (1941): The determination of free oxides in soil colloids. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 6, 1.
- Dwyer, J. u. OTT, E. (1933): X-ray study of opals, silica glass and silica gel. Z. Kristall. 85, 305—318.
- DYAL, R. S. u. HENDRICKS, S. B. (1950): Total surface of clays in polar liquides as a characteristic index. Soil Sci. 69, 421—432.
- FIELDERS, M., SWINDALE, L. D. u. RICHARDSON, J. F. (1952): Relation of colloidal hydrous oxides to the high cation exchange capacity of some tropical soils of the Cook's Islands. Soil Sci. 74, 197—207.
- FIELDERS, M. (1955): Allophane and related mineral colloids. J. Sci. Techn. B37, 336—350.
- FIELDERS, M. (1955): Allophane and related mineral colloids. Soil Bureau New Zealand, Publication No. 92.
- FLAIG, W., BEUTELSPACHER, H. u. SÖCHTING, H. (1954): Humus als Kationenaustauscher. Kalium Symposium Zürich. Herausgegeben vom Internat. Kali-Institut, Bern 81—107.
- FLAIG, W. u. BEUTELSPACHER, H. (1951): Zur Kenntnis der Huminsäuren. II. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Huminsäuren. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 52, 1—21.

- FLAIG, W. u. BEUTELSPACHER, H. (1950): Elektronenmikroskopische Untersuchungen in der Bodenkunde. Optik 7, 237—240.
- FLAIG, W. u. BEUTELSPACHER, H. (1954): Physikalische Chemie der Huminsäuren. Landbouwkund. Tijdschr. 66, 306—336.
- FLORINSKAJA, W. A. u. PETSCHENKINA, R. S. (1952): Doklady d. Akad. d. Wissensch. UdSSR, 85, 1265—1268.
- FOSTER, M. (1953): Geochemical studies of clay minerals. III. The determination of free silica and free alumina in montmorillonites. Geochim. Cosmochim. Acta 3, 143.
- GANS, R. (1913): Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate. Centralbl. f. Mineral. Geol. u. Paläont. 699—712, 728—741.
- GEDROIZ, K. K. (1931): Die Lehre vom Adsorptionsvermögen der Böden. Übersetzt von H. Kuron, Verlag Steinkopff Dresden u. Leipzig 447 pp.
- GORBUNOW, N. J. (1957): Elektronenmikroskopische Erforschung der Bodenkolloide. Pot-schwedenije No. 8, 73—79.
- GRIM, R. E. (1953): Clay Mineralogy. McGraw-Hill Publ. Comp., London, S. 355.
- HISSINK, D. J. (1915): Über die Bedeutung und die Methode der chemischen Bodenanalyse mit starker heißer Salzsäure. Int. Mitt. f. Bodenk. 5, 1—24.
- HUDIG, J. u. ROBORGH, R. H. J. (1936): Over het uniforme gedrag van de Nederlandse klei substantie bij de uitwisselingsreactie. Landbouw. Tijdschr. 48, 33—39.
- JEFFRIES, C. D. (1941): A method of preparing soil for petrographic analysis. Soil Sci. 52, 6.
- JOHNSON, A. L. u. LAWRENCE, W. G. (1942): Surface area and its effect on exchange capacity of kaolinite. J. Amer. Ceram. Soc. 25, 344—346.
- KELLEY, W. C. (1956): Application of differential thermal analysis to identification of the natural hydrous ferric oxides. Amer. Mineralogist 41, 353—355.
- KREJCI, L. u. OTT, E. (1931): The study of silica gel. J. Phys. Chem. 35, 2061—2064.
- MACKENZIE, R. C. u. MELDAU, R. (1959): Aging of sesquioxide gels. Mineral Mag. 32 153—165.
- MACKENZIE, R. C. (1949): Nature of free iron oxides in soil clays. Nature 164, 244.
- MAREL, VAN DER H. W. (1960): Quantitative analysis of kaolinite. Silic. Ind. 25, 23—31, 76—86.
- MAREL, VAN DER H. W. (1935): A study on the cation and anion-adsorption of tropical and Dutch soils. Thesis Agric. Univ. Wageningen.
- MATOSSI, F. u. KRÜGER, H. (1936): An X-ray investigation of the feldspars. Z. Physik 99, 1—23.
- MITCHELL, B. D. u. MACKENZIE, R. C. (1954): The removal of free iron oxides from clays. Clay Miner. Bull. 2, 115; Soil Sci. 77, 174.
- MORTLAND, M. M. (1954): Specific surface and its relationships to some physical and chemical properties of soil. Soil Sci. 78, 343—347.
- NEUWIRTH, E. (1953): Röntgenuntersuchungen an steirischen Opalen und Chalcedonen. Tschermarks Mineralogische u. Petrographische Mitt. 3, 32—36.
- RANDALL, J. T., ROOKSBY, H. P. u. COOPER, B. S. (1930): Structure of glasses J. Soc. Glass. Technol. 14, 219—229.
- ROBORGH, R. H. J. (1935): A study on the nature of clay. Thesis Agric. Univ. Wageningen-Netherlands.
- ROBORGH, R. H. J. u. KOLKMAYER, N. H. (1936): Über die Struktur des Adsorptionskomplexes der Tone. Z. Krist. 94, 74—79.
- SCHACHTSCHABEL, P., HAAR, R. u. KÖSTER, W. (1958): Chemische Untersuchungen an Marschen. I. Böden des Niederelbegebietes. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 83, 2.
- SCHAEFER, C., MATOSSI, F. u. WIRTZ, K. (1934): The infrared reflection of silicates. Z. Physik 89, 210.

- SCHRÖDER, D. (1954): Untersuchungen über Verwitterung und Bodenbildung an Lößprofilen. Habilitationsschrift d. T. H. Hannover, 84 Seiten.
- SCHWERTMANN, U. (1959): Die fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxide in Böden, ihre mineralogischen Formen und ihre Entstehungsweisen. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 84, 194—204.
- STEFANOVITS, P. (1955): Bestimmung des freien Aluminium- und Eisengehaltes der Böden mittels Komplexon. Agrokemia es Talajtan 3, 264—272.
- SUDO, T. u. OSSAKA, J. (1952): Hydrated halloysite from Japan. Jap. J. Geol. and Geogr. 22, 215—229.
- SUDO, T. u. TAKAHASHI, H. (1956): Shapes of halloysite particles in Japanese Clays. Transact. 4th Congr. Clays and Clay Minerals Publ. 456, 67—79.
- TAMM, O. (1934): Über die Oxalatmethode in der chemischen Bodenanalyse. Medd. fz. Stat. Skogsförsk, Heft 27.
- TAMM, O. (1922): Method for the estimation of the inorganic components of the gel complex in soils. Medd. Statens-Skogför, Söksont 19, 385—404.
- TANADA, T. (1951): Certain properties of the inorganic colloidal fraction of Hawaiian soils. J. Soil Sci. 2, 83—96.
- TAMURA, T. u. JACKSON, M. L. (1953): Structural and energy relationships in the formation of iron and aluminium oxides, hydroxides and silicates. Science 117, 381—383.
- TAYLOR, R. M. (1959): Amorphous iron oxides in soils. J. Soil Sci. 10, 309—315.

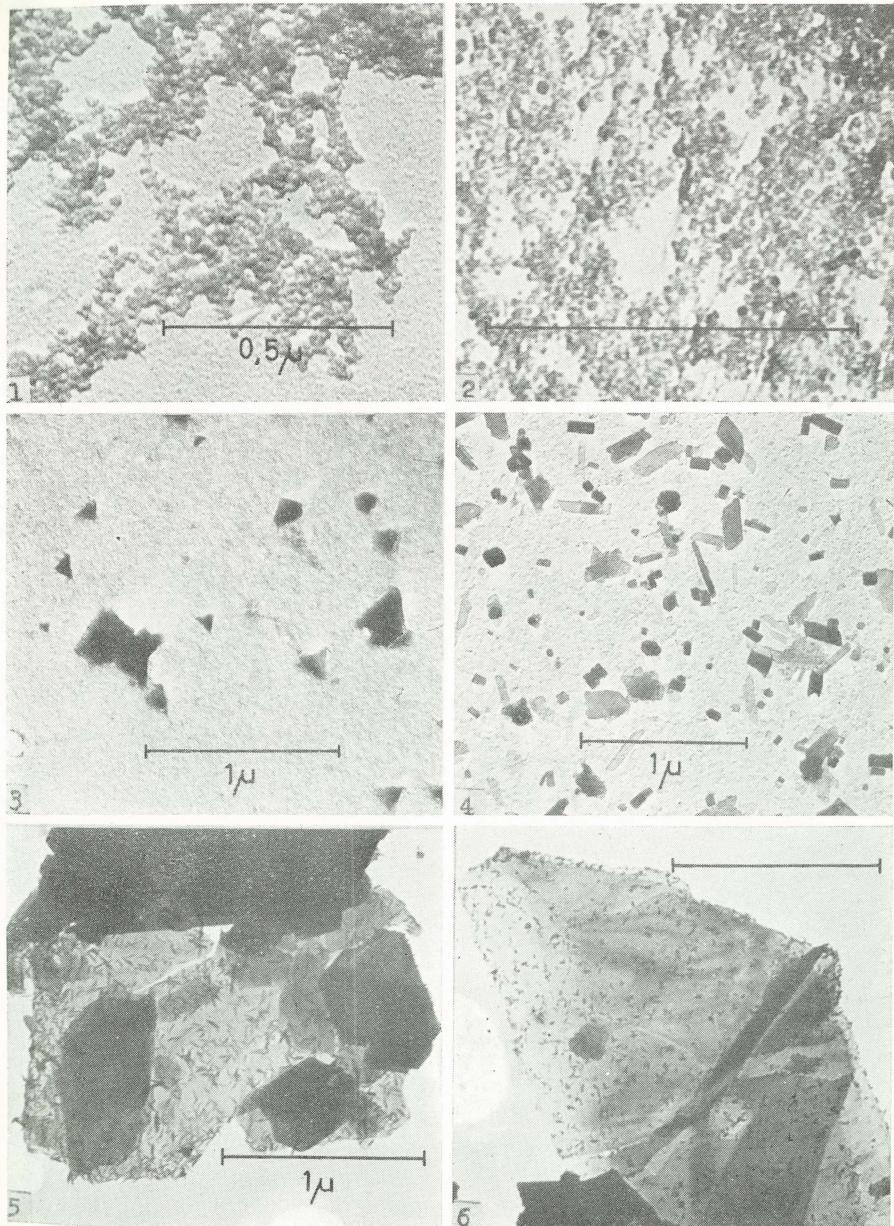


Abb. 1. Natürliche Huminsäuren, die nach Elektrodialyse ausflockten.
Abb. 2. Kolloide Kieselsäure.

Abb. 3. Frisch hergestelltes Aluminiumhydroxyd-Sol.

Abb. 4. Dasselbe Aluminiumhydroxyd-Sol nach 3 Jahren.

Abb. 5. Ausbildung von eisenhaltigen Kolloiden aus FeCl_2 auf den Kristallflächen des Kaolinit.

Abb. 6. Ausbildung von eisenhaltigen Kolloiden aus FeSO_4 auf den Kristallflächen des Pyrophyllits.

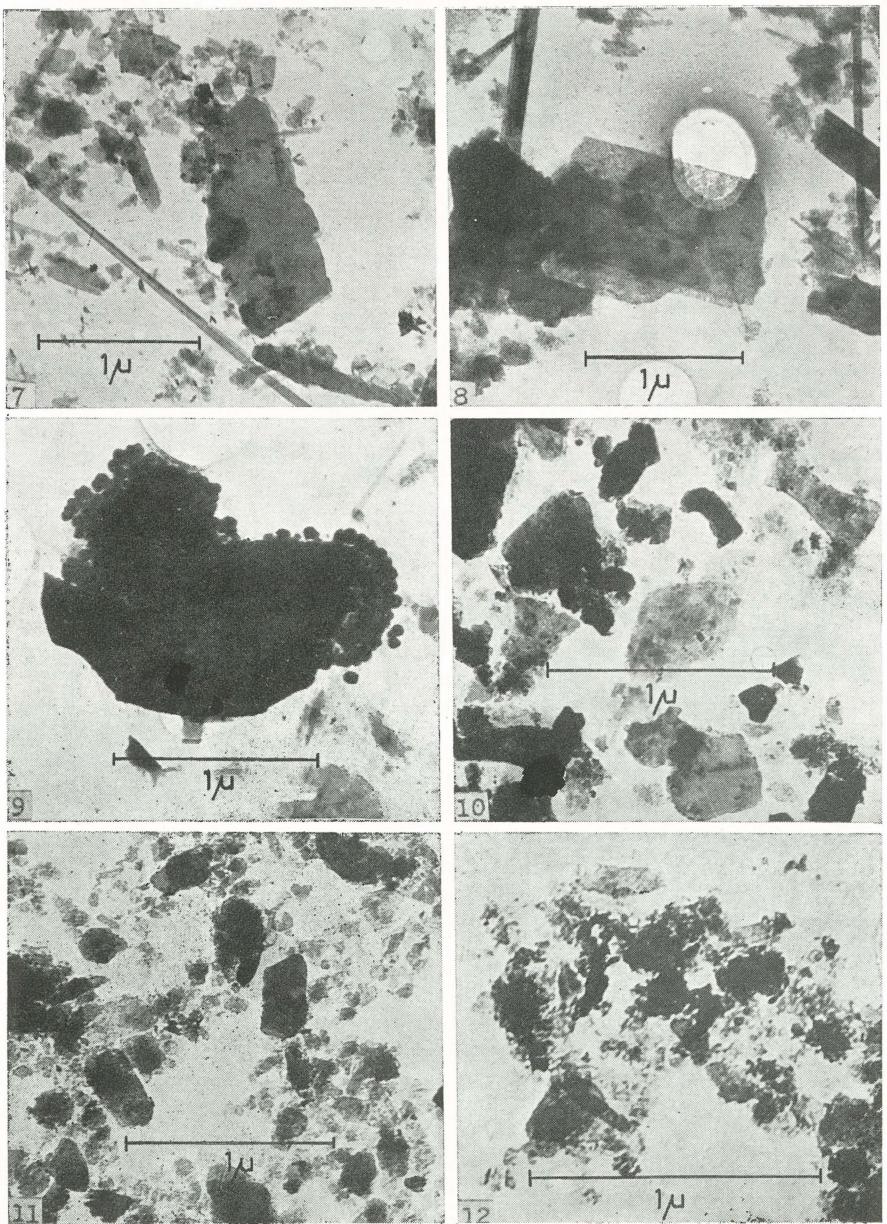


Abb. 7. Buntsandstein vor der Behandlung.
 Abb. 8. Buntsandstein nach der Behandlung mit n/10 Salzsäure.
 Abb. 9. Buntsandstein, Eisenausscheidung am Quarzkern.
 Abb. 10. Diluvialboden aus Finnland.
 Abb. 11. Verwitterungsboden aus Finnland.
 Abb. 12. Lössboden aus Frankreich.

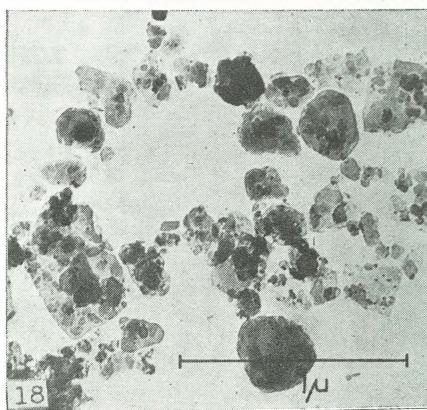
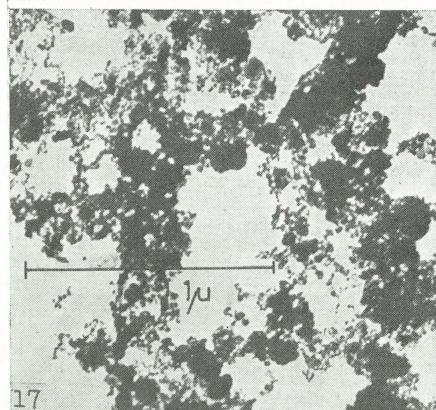
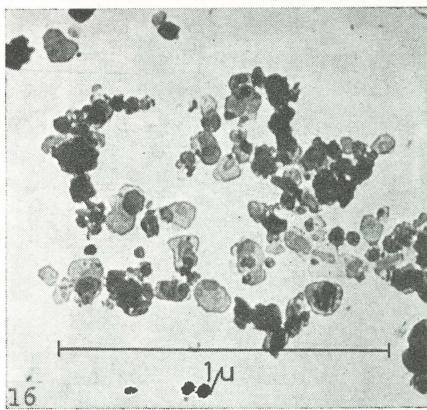
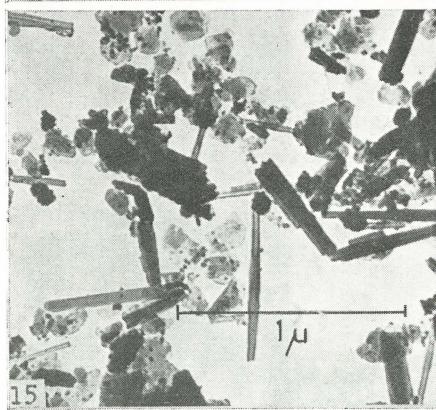
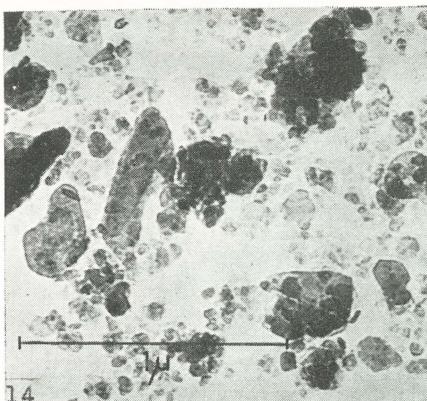
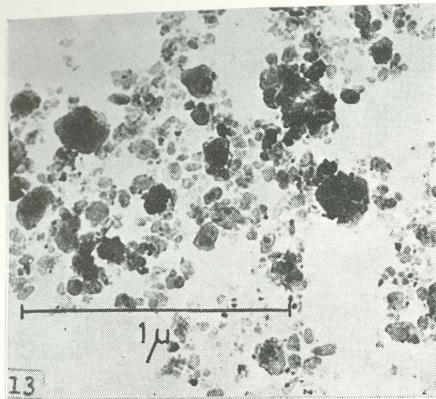


Abb. 13. Roterde von Kapriwno in Jugoslawien.

Abb. 14. Roterde aus Portugal.

Abb. 15. Roterde aus Brasilien.

Abb. 16. Roterde aus Sao Paolo.

Abb. 17. Lateritboden aus Neu Guinea.

Abb. 18. Lateritboden aus Borneo.

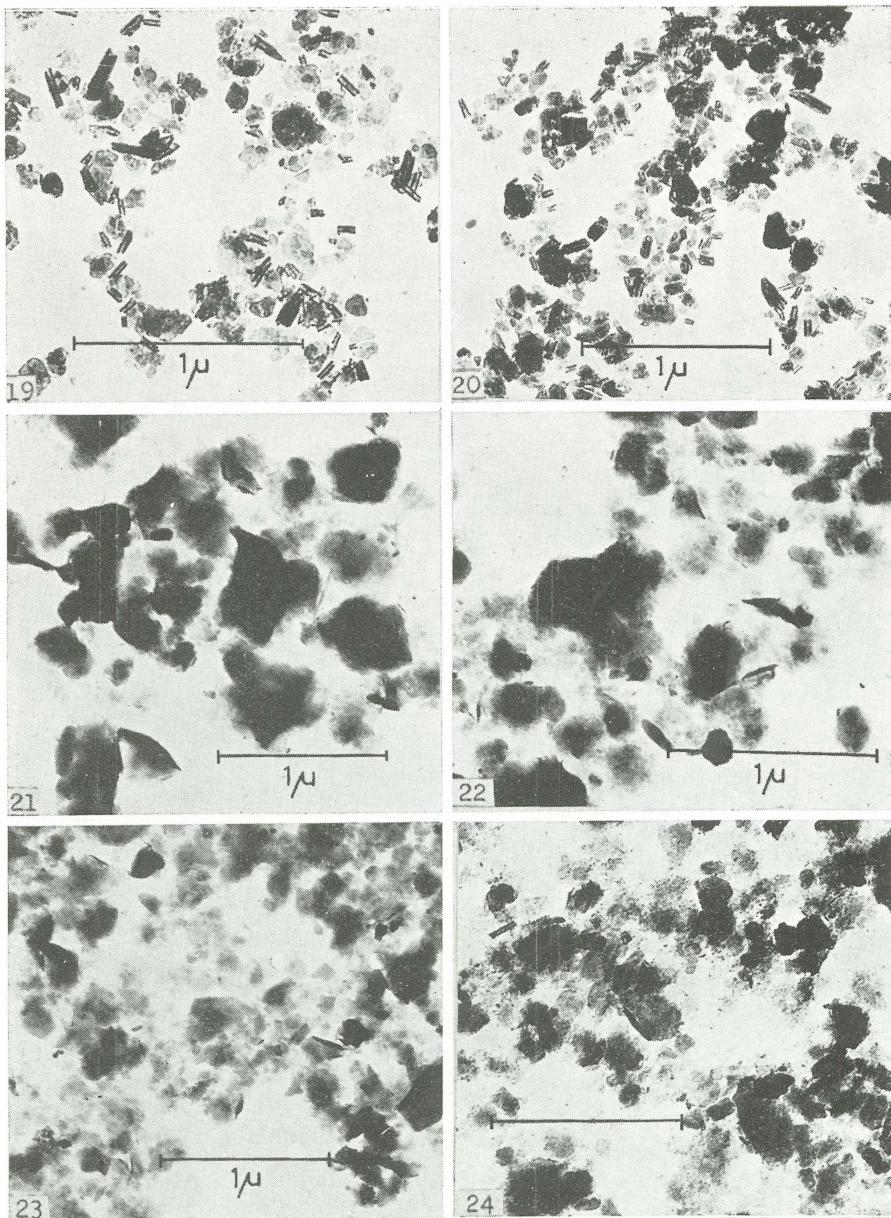


Abb. 19. Lateritboden aus Java.

Abb. 20. Lateritboden aus Sumatra.

Abb. 21. Montmorillonit in einem Boden aus Indien.

Abb. 22. Montmorillonit in einem Boden aus Sudan.

Abb. 23. Montmorillonit in einem Boden aus Missouri.

Abb. 24. Schlick aus Georgetown.

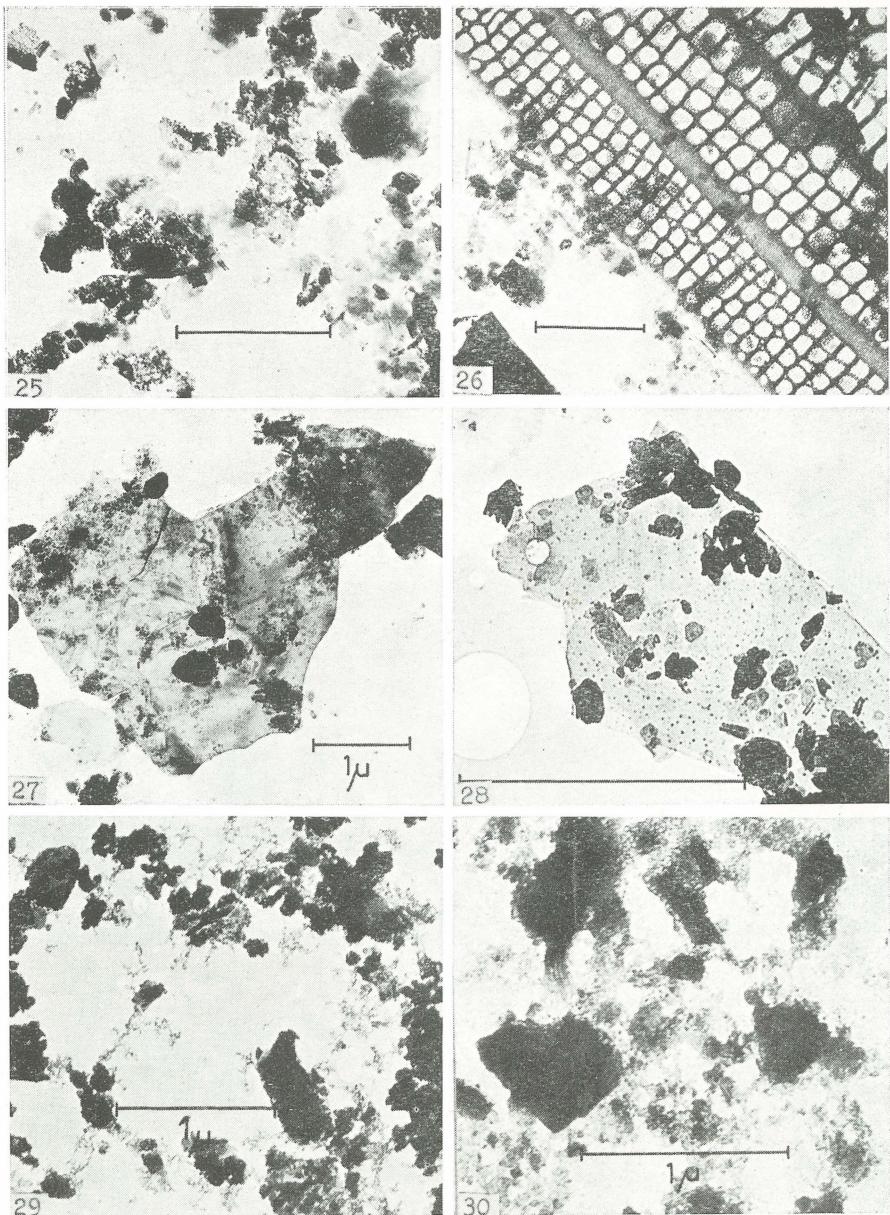


Abb. 25. Tiefseesediment aus der Gegend von Celebes.

Abb. 26. Diatomeenschale im Hafenschlick von Ymuiden.

Abb. 27. Submikroskopische Teilchen auf dem Tonplättchen.

Abb. 28. Abscheidung von amorphen und kristallinen Kolloiden auf einem Tonplättchen.

Abb. 29. Amorphe Kieselsäure im Boden aus Angola.

Abb. 30. Amorphe Kieselsäure im Marschboden aus den Niederlanden.

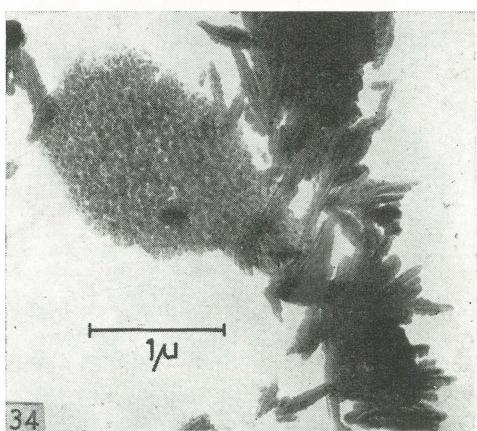
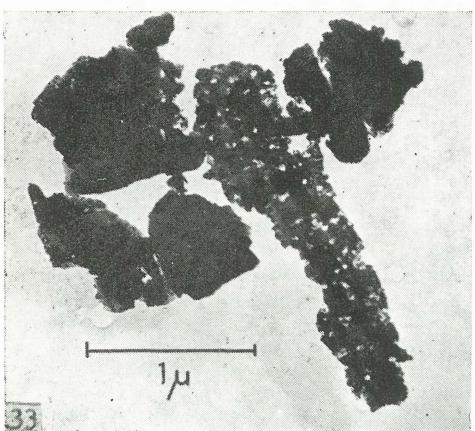
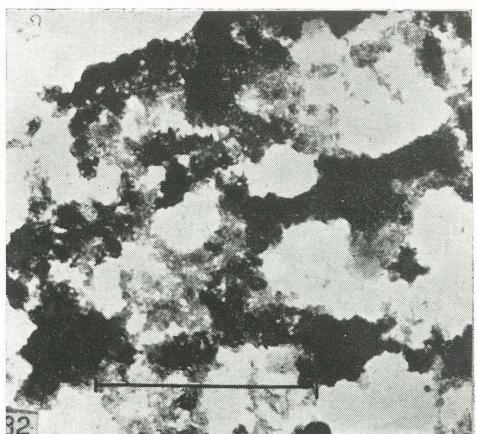
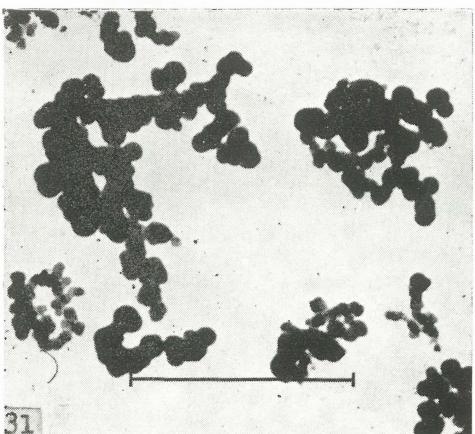
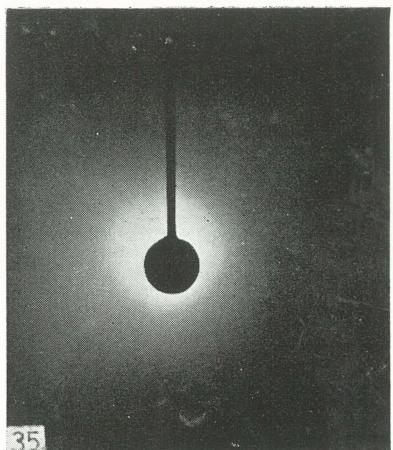


Abb. 31. Allophan Westtown.

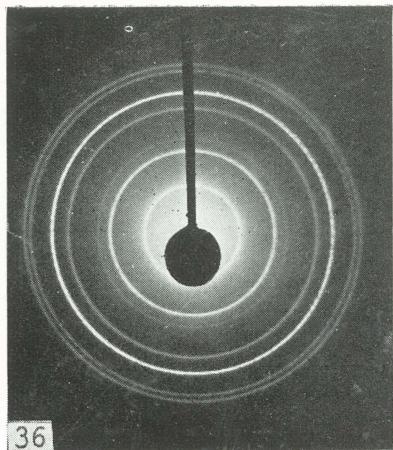
Abb. 32. Allophan aus Neuseeland.

Abb. 33. Geyserit.

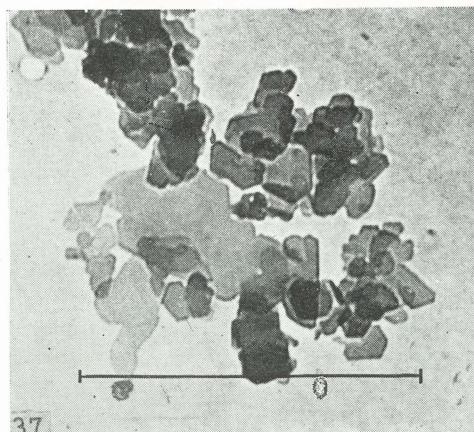
Abb. 34. Permutit.



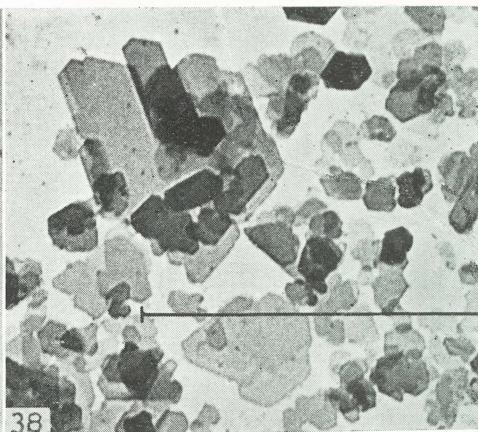
35



36



37



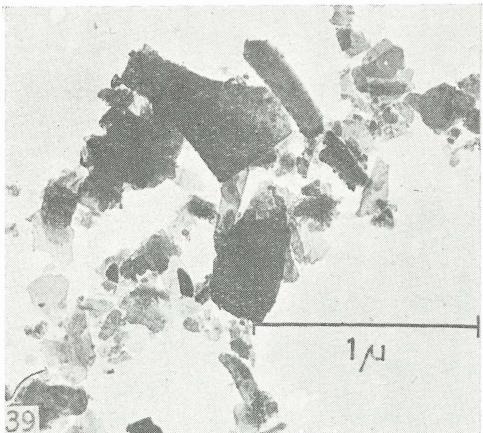
38

Abb. 35. Elektronenbeugung von Allophan.

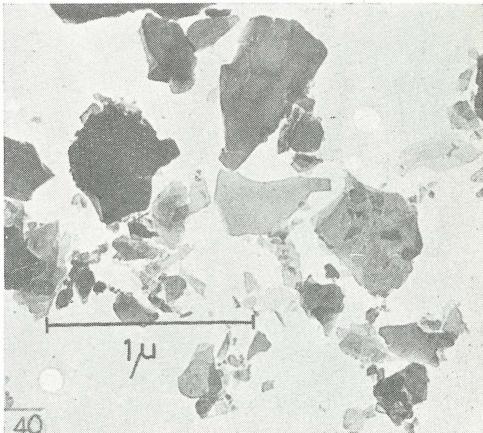
Abb. 36. Elektronenbeugung von reinem Illit.

Abb. 37. Kaolinitboden aus Australien, unbehandelt.

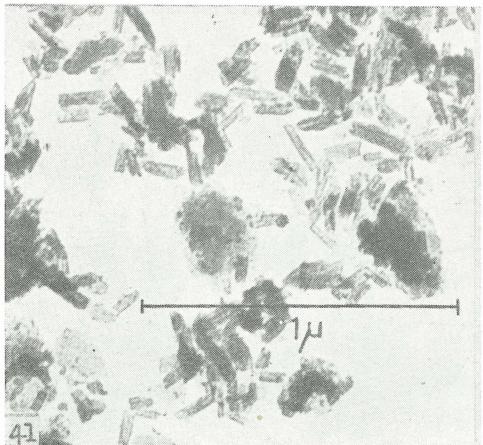
Abb. 38. Kaolinitboden aus Australien nach der Behandlung mit HCl/NaOH.



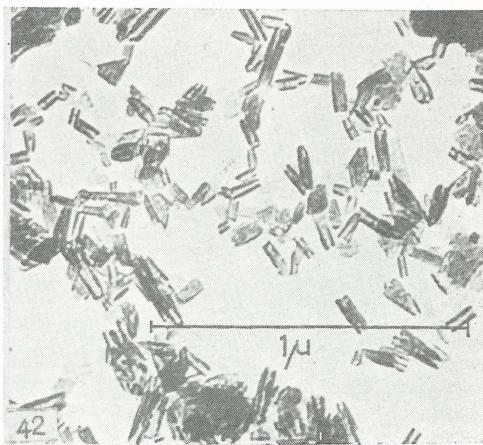
39



40



41



42

Abb. 39. Boden aus Norwegen unbehandelt.
Abb. 40. Boden aus Norwegen mit HCl/NaOH behandelt.
Abb. 41. Lateritboden aus Papua, unbehandelt.
Abb. 42. Lateritboden aus Papua mit HCl/NaOH behandelt.