© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

sivem Durchrühren der Schmelzen erhalten. Gleichzeitig ließ sich so der Einfluß des Saigerns unschädlich machen.

Die Erstarrungstemperaturen sind in der Tabelle vereinigt. Das Diagramm (Fig. 1) zeigt, daß die Kristallisationstemperaturen

Molekülprozente Na Cl	Gewichtsprozente Na Cl	Erstarrungstemperatur
100	100.00	792°
90	78,60	752,5
80	62,01	742
70	40,77	712
60	37,97	692
50	28,98	652
40	21,38	613
30	14,88	592
20	9,26	544
10	4,34	510
—	—	460

der Mischungen zwischen denen der reinen Komponenten (Na Cl 792°, Ag Cl 460°) liegen. Das System gehört also zum Erstarrungstypus I nach Roozeboom. Das Gebiet α der homogenen flüssigen Schmelzen wird durch die Erstarrungskurve AB mit dem anschließenden Gleichgewichtsgebiet β von dem Existenzgebiet γ der regulären Mischkristalle getrennt.

Natriumchlorid und Silberchlorid bilden also beim Erstarren aus dem Schmelzfluß eine lückenlose Reihe von regulären Mischkristallen.

Berlin, Min.-petrogr. Institut der Universität, Sommer 1908.

Ueber das Verhalten einiger durch Verwitterung entstandener Tonerde-Kieselsäure-Mineralien.

Von **R. van der Leeden** in Berlin.

Von den chemisch-geologischen Vorgängen, die durch die bisherigen Bemühungen der Wissenschaft noch keine völlige Aufklärung gefunden haben, nimmt die Verwitterung der Silikate ein ganz besonderes Interesse in Anspruch; stehen doch die Fragen, die hier zu beantworten sind, mit dem Problem der Entstehung und chemischen Beschaffenheit der Ackerkrume im engsten Zusammenhang.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Im folgenden sei der Versuch unternommen, die bestehenden Ansichten über die Natur der Zersetzungsprodukte von Silikaten, wie sie unter Einwirkung der Atmosphärilien und insbesondere des Wassers und der organischen, von zersetzter Pflanzensubstanz herrührenden Agentien entstehen, kurz zu skizzieren und auf ihre Berechtigung zu prüfen; es kommen hierbei in erster Linie diejenigen Bestandteile der Erdoberfläche (der „Bodenarten") in Betracht, welche mit Hilfe der üblichen mineralogischen Methoden nicht scharf geschieden und identifiziert werden können.

Die Bodenkunde unterscheidet — wesentlich auf Grund des gegensätzlichen chemischen Verhaltens — in der Ackererde zwei Hauptbestandteile, nämlich a) diejenigen, welche in Zusammensetzung und chemischem Verhalten dem Kaolin gleichen (die Tone) und b) diejenigen, welche als die eigentlichen Träger der für die Pflanzen wichtigen Nährstoffe angesehen werden können, und welche chemischen Einwirkungen viel leichter zugänglich sind, als die kaolinähnlichen Stoffe.

Aus den hier folgenden Betrachtungen mögen diese kaolinähnlichen Substanzen ausscheiden, da sie wohl nur ausnahmsweise als Verwitterungsprodukte der Erdoberfläche anzusehen sind und da ich in bezug auf dieselben auf die eingehenden Untersuchungen von H. Rösler, H. Stremme und anderen verweisen kann[1].

Der übrig bleibende Anteil (b), den man bei Bodenuntersuchungen mit Hilfe der Nährstoffanalyse zu bestimmen sucht, besteht ebenfalls in der Hauptsache (neben den Humusstoffen) aus Tonerde und Kieselsäure. Daneben enthält er Kalk, Magnesia, Alkalien, Eisen, Phosphorsäure und Stickstoff in verschiedener Bindung. Umstritten ist zurzeit die chemische und physikalische Natur dieses Verwitterungsprodukts. Der ältere Forscher Eichhorn, ferner G. Tschermak und R. Gans vertreten die Auffassung, daß dasselbe aus chemischen Individuen, die mit den Zeolithen identisch seien, bestehe. Dem steht die Ansicht von J. M. van Bemmelen und von H. Stremme gegenüber.

Gans[2] hat vor einigen Jahren unternommen, seine Ansicht durch experimentelle Beweise zu stützen; die Charakteristik des chemischen Verhaltens derjenigen Stoffe, die man durch die Nährstoffanalyse zu bestimmen pflegt, verdanken wir ihm zum nicht geringen Teil.

[1] H. Rösler, Beiträge zur Kenntnis einiger Kaolinlagerstätten. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XV. 231. — H. Stremme, „Beziehungen einiger Kaolinlager zur Braunkohle." N. Jahrb. f. Min. etc. 1909. II. 91—120. Derselbe, „Über Kaolinbildung im allgemeinen usw." Zeitschr. f. die Keramischen, Glas- u. verw. Industr. 1909. **42**. No. 46. Derselbe, „Über Kaolinbildung." Zeitschr. f. prakt. Geol. **16**. 1908. 122.

[2] Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 1905. **26**. p. 179. 1906. **27**. p. 63.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Seinen Beobachtungen folgend, haben wir als wesentliche Merkmale der nicht kaolinartigen Bestandteile des Ackerbodens anzusehen: 1. Die Löslichkeit des gesamten Gehalts an Tonerde und Kalk in kalter 21,12 %iger Salzsäure bei eintägiger Einwirkung. 2. Die Fähigkeit derselben, ihren gesamten Kalkgehalt in Berührung mit konzentrierter Chlorammoniumlösung binnen zweier Tage gegen Ammoniak auszutauschen.

Die gleichen Eigenschaften finden wir nun, wie Gans bewiesen hat, bei den kristallisierten Zeolithen wieder, und der einzige Unterschied zwischen diesen und dem leicht zersetzlichen Silikat im Boden ist nach seiner Auffassung der, daß es in dem letzteren nicht zu einer Kristallisation des zeolithischen Materials kommt, d. h. daß in ihm die Zeolithe in amorphem Zustand vorhanden seien. H. Stremme wies vor einiger Zeit auf das Verhalten der Allophan-artigen Mineralien[1], der „Allophan-Tone" hin, welche er als die „kolloide Form" der Zeolithe zu definieren versuchte. Er erwähnte, daß Allophan sich gegen kalte Salzsäure und Chlorammoniumlösung — sofern er Kalk enthält — ebenso verhält wie die Bodenarten, und berief sich dabei auf die mit mir gemeinschaftlich vorgenommene Untersuchung des Allophans von Ohio[2]. Ich habe die Stickstoffaufnahme aus Knop'scher Chlorammoniumlösung nach ein- bis zweitägigem Schütteln bei diesem Mineral ebenso, wie bei einem aus der Gegend von Herrnberg bei Aachen stammenden Halloysit (mit ca. 0,5 % CaO) beobachtet. Leider aber ist der Kalkgehalt in beiden Fällen so gering, daß es nicht leicht ist, den Austausch in äquivalenten Verhältnissen einwandfrei festzustellen, und das um so mehr, als die Löslichkeit des aus dem Flaschenglas stammenden Kalkes keineswegs zu vernachlässigen ist.

Die vollkommene Löslichkeit von Tonerde und Kalk in kalter Salzsäure von 21,12 % ist bei den „Allophantonen" mit Sicherheit anzunehmen. Im Falle eines aus Visé in Belgien stammenden Allophans habe ich mich selbst davon überzeugt. Ich beabsichtige genauere Daten erst, wenn es mir gelungen ist, alle Fehlerquellen auszuschalten, zusammenhängend mitzuteilen.

Der erste, der das Verwitterungssilikat als kolloid bezeichnet hat, war wohl J. M. van Bemmelen; seine umfassenden Studien über die Gele, insbesondere über das Kieselsäure-Gel, haben ihn zu diesem Schluß geführt. Das allgemeine Resultat dieser Untersuchungen sei hier kurz in Erinnerung gebracht:

Von den chemischen Verbindungen hat man die Adsorptions-Verbindungen scharf zu unterscheiden; letztere entstehen,

---

[1] H. Stremme, „Über Feldspatresttone und Allophantone". Monatsber. d. deutsch. geol. Ges. 62. 1910. No. 2.

[2] R. van der Leeden. dies. Centralbl. 1910. p. 289.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

wenn ein Gel[1] aus einer überstehenden Lösung einen oder mehrere gelöste Stoffe teilweise aufnimmt und sich mit ihnen zu lockeren Verbindungen vereinigt, so, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten von den Molekulargewichten unabhängig bleibt. Dies tritt besonders leicht dann ein, wenn das betreffende Gel und der Stoff, den es der überstehenden Flüssigkeit entzieht, befähigt sind, eine chemische Verbindung miteinander einzugehen. In eine solche kann auch die Adsorptionsverbindung unter geeigneten Bedingungen übergehen. Hieraus folgt, daß beide Arten von Verbindungen leicht miteinander verwechselt werden können, zumal, da adsorbierte Stoffe äquivalentweise gegen gelöste Stoffe ausgewechselt zu werden vermögen[2].

Van Bemmelen hat nun hervorgehoben, daß[3] das Verwitterungssilikat der Ackererde in seinem Verhalten große Ähnlichkeit mit den von ihm untersuchten Adsorptionsverbindungen zeigt. Er betrachtet es als ein mechanisches Gemisch solcher Verbindungen, welches der allgemeinen Formel

$$a(SiO_2),\ b(Al_2O_3),\ c(MO),\ d(H_2O)$$

entspricht, wobei a, b, c, d ganze, aber variable Zahlen sein und M die Metalle der Erdalkali- und Alkalireihe bedeuten sollen. Da H. Stremme seinerzeit gezeigt hat[4], daß die Allophantone ebenfalls Gelgemenge sind, so ist seine Ansicht mit derjenigen von van Bemmelen in Übereinstimmung, und eine begründete Schlußfolgerung aus dieser letzteren.

Um nun zwischen den beiden entgegengesetzten Meinungen, die von R. Gans einerseits, von van Bemmelen und Stremme andererseits vertreten werden, zu entscheiden, ist es vorerst nötig, zu betonen, daß der bündige Beweis für die Existenz der Adsorptionsverbindungen im Ackerboden zwar noch nicht geführt ist; daß aber das experimentelle Vorgehen von van Bemmelen, der sich bemüht, die Erscheinungen der Löslichkeit und der Adsorption zunächst an einfachen, wohldefinierten Verbindungen (z. B. an reiner Kieselsäure) zu studieren, uns einen gewiß auf die Dauer erfolgreichen Weg weist. Bezüglich der von R. Gans angestellten Untersuchungen wird man sich bei unvoreingenommener Prüfung nicht verhehlen können, daß die aus seinen Beobachtungen gewonnenen Schlüsse keine zwingende Beweiskraft haben.

---

[1] Definition desselben vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 13. 233 ff.; siehe ferner: Landw. Vers.-Stat. **35**. 1888. 69; Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900. **23**. 111, 321. Journ. f. prakt. Chem. (2.) **23**. 324, 379.

[2] Vergl. die Abh. von D. J. Hissink, „Die kolloidalen Stoffe im Boden und ihre Bestimmung". Verh. des intern. Agrogeologen-Kongr. Stockholm 1910 (Resumé).

[3] Landw. Vers.-Stat. **31**. 135; **33**. 265.

[4] Dies. Centralbl. 1908. 622, 661.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Gans[1] stellte, wie erwähnt, fest, daß kalte 21,12 %ige Salzsäure bei eintägiger Einwirkung den ganzen Tonerdekalkgehalt eines Zeoliths — des Desmins, in Lösung bringt. In dem mit Salzsäure derselben Konzentration bei eintägiger Berührung in der Kälte gewonnenen Auszug fanden sich Tonerde und Kalk in annähernd demselben Gewichtsverhältnis vor, wie es im Desmin und Chabasit vorliegt (102 : 56). Was das Mengenverhältnis der löslichen Kieselsäure zur löslichen Tonerde in den unter gleichen Bedingungen (21,12 %ige Salzsäure bei eintägiger Einwirkung) hergestellten Salzsäureextrakten betrifft, so bleibt es nach Gans bei Desmin und Chabasit dasselbe, wie im Bodenkörper, wenn man diejenige Menge Kieselsäure in Rechnung zieht, die sich aus dem unlöslichen Rückstand durch verdünnte Alkalien leicht herauslösen läßt. In verschiedenen Böden fand sich dann bei gleicher Behandlung für den in kalter Salzsäure löslichen Anteil dasselbe Mengenverhältnis von $SiO_2 : Al_2O_3$, wie im Chabasit. Weil nun die Zeolithe bekanntlich, wenn sie in Berührung mit Chlorammoniumlösung gebracht werden, ihren Kalk gegen Ammoniak austauschen, und Gans nachweisen konnte, daß bei zweitägigem Ausziehen seiner Böden mit konzentrierter Chlorammoniumlösung fast ebensoviel Kalk in Lösung ging, wie beim Behandeln mit kalter 21,12 %iger Salzsäure, so schloß Gans auf das Vorhandensein von Zeolithen im Ackerboden.

Die leitende Anschauung von Gans ist die, daß der Boden ein Komplex von Mineralien sei, aus dem man gerade die Zeolithe mit Salzsäure herauszulösen imstande sei, ähnlich wie man etwa aus einem Gemisch von Bariumchlorid und Bariumsulfat nur das lösliche Salz $BaCl_2$ mit Wasser zu extrahieren imstande ist. Wir dürfen indes nicht außer acht lassen, daß es sich im vorliegenden Falle nicht um eine Lösung, sondern um eine Zersetzung handelt, und daß wir ja nicht wissen, ob nicht auch noch andere Verbindungen teilweise durch Salzsäure in Lösung gebracht werden (zersetzt werden), oder ihren Kalkgehalt gegen Ammoniak austauschen.

So enthielten z. B. die von Gans untersuchten Böden auch Magnesia, welche, wie er hervorhebt, fast gar nicht gegen Ammoniak ausgetauscht wird. Dieselbe kommt aber nach den Nährstoffanalysen des Verfassers fast in gleicher Menge, wie der Kalk, in den leicht zersetzlichen Silikaten der untersuchten Böden vor; dann entsteht doch die Frage, ob nicht ein Teil der schon in der Kälte salzsäurelöslichen Tonerde dieser Böden an Magnesia gebunden sei? Denn daß ein Calcium-Aluminat von kalter Salzsäure zersetzbar, ein Magnesium-Aluminat aber gegen die gleiche Säure vollkommen widerstandsfähig sei, ist eine durch

[1] Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst. 1905. XXVI, 179. 1906. XXVII, 63.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

nichts begründete Voraussetzung. Die Menge Tonerde der Bodenarten, die sich in 21,12 %iger kalter Salzsäure löst, kann sehr wohl zu der unter gleichen Bedingungen löslichen Kalkmenge im Verhältnis 102 : 56 stehen, ohne daß man genötigt ist, anzunehmen, daß eine Verbindung, die Kalk und Tonerde im Molekularverhältnis 1 : 1 enthält, in Lösung gegangen sei; eben weil ja möglicherweise ein beträchtlicher Teil der löslichen Tonerde an Magnesia und Alkali gebunden sein kann.

Die Rekonstruktion eines Boden-Zeoliths, der Kalk und Tonerde im selben Verhältnis wie Desmin und Chabasit enthält, kann mithin nur dann stichhaltig sein, wenn auch die Art, wie die übrigen Basen Mg, K, Na gebunden sind, einwandfrei festgestellt ist.

Zugunsten der Annahme von Gans spricht noch die Übereinstimmung der durch kalte Salzsäure einerseits, durch konzentrierte Chlorammoniumlösung andererseits aus den Böden in Lösung gebrachten Kalkmengen. Aber auch hier muß geltend gemacht werden, daß über Art und Menge der etwa in Gelform neben dem Kalkzeolith im Boden vorhandenen Mineralien nichts bekannt ist.

Halten solche Mineralien ebenfalls Kalk durch Adsorption gebunden, so kann sich dieser sehr wohl am Austausch beteiligen und das analytische Bild dadurch verschleiern. Sind aber nur Hydrogele vorhanden, wie van Bemmelen und Stremme annehmen, so ist nicht zu erwarten, daß ein quantitativer Austausch beim Behandeln mit konzentrierter Chlorammoniumlösung erfolge; denn, da diesem Austausch die Gesetze der Adsorption zu grunde liegen, so tritt für jede Konzentration des Chlorammoniums ein bestimmtes Gleichgewicht ein, so daß sich zwar für eine mittlere Konzentration ein Maximum an Kalk in der Lösung vorfinden wird; aber der Vorgang wird nach allem, was wir bisher von der Adsorption wissen, teilweise umkehrbar bleiben.

Gans selbst führt die Bemerkung von Rümpler an, daß bei den Zeolithen „die austauschende Kraft aufhört, wenn das chemische Gleichgewicht hergestellt ist“, er nimmt aber dennoch an, daß die chemische Massenwirkung der konzentrierten Chlorammoniumlösung genügt, um den Austausch quantitativ zu gestalten. Hier sollte vorerst einmal durch Aufstellung einer Versuchsreihe, die alle Konzentrationsstufen von Chlorammonium berücksichtigt, festgestellt werden, ob wirklich der Austausch der Zeolithe, wie der Böden bei den höchsten Konzentrationen am vollständigsten ist.

Der Versuch, sich mit dem Verfasser auseinanderzusetzen, muß in unserem Falle zu einer Ablehnung seiner Beweise führen; wir können nicht zugeben, daß die Annahme des Vorkommens zeolithischer Verbindungen im Boden volle Berechtigung hat.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Eine solche Annahme könnte meines Erachtens nur dann chemisch-experimentell bewiesen werden, wenn man zum Vergleich mit den Verwitterungssilikaten des Bodens Mineralien von konstanter Zusammensetzung und unzweideutig bestimmtem chemischen Verhalten heranzuziehen in der Lage wäre.

Die Zeolithe aber entsprechen diesen Anforderungen in keiner Weise. Ihr einziges Charakteristikum ist ihre Kristallform, und nach allem, was wir über dieselben wissen, erscheint es zutreffend, sie als „kristallisierte Adsorptionsverbindungen" zu betrachten. Man denke doch an die kontinuierliche Dampfspannungsänderung der Zeolithe[1], an die Schwankungen des Kieselsäure-Tonerdegehalts gerade beim Chabasit[2] und an die höchst auffällige Erscheinung, daß die Zeolithe sich durch Salzlösungen zersetzen lassen, was doch sonst bei keinem Silikat in hohem Maße der Fall ist.

Die Schichten an der Hangendgrenze des Lias bei Sehnde und Gretenberg, nördlich von Hildesheim.

Von **W. Hoyer.**

Im 28. Beil.-Bd. Heft 2 des N. Jahrb. f. Min. etc. macht E. Stolley Mitteilungen über die Schichten des oberen Lias und der *Opalinus*-Zone, welche in den Tongruben von Schlewecke bei Harzburg und von Gretenberg, nördlich von Hildesheim, erschlossen sind. Er zieht dabei verschiedentlich die gleichaltrigen Schichten anderer nordwestdeutscher Fundorte zum Vergleich heran. Die paläontologischen, stratigraphischen und Lagerungsverhältnisse des oberen Lias und des mittleren Jura von Schlewecke werden demnächst von anderer Seite ausführlich beschrieben werden. Ich nehme daher von einer Behandlung des Schlewecker Profils Abstand. Dagegen sehe ich mich veranlaßt, die Aufschlüsse der Tongrube von Gretenberg und Sehnde einer nochmaligen Besprechung zu unterziehen, weil Stolley in seiner Arbeit mein in der Zeitschrift der deutschen Geologischen Gesellschaft, Jahrgang 1902, p. 84 u. ff. aufgestelltes Profil der in den genannten Tongruben anstehenden Schichten in wesentlichen Punkten umzudeuten versucht hat.

Nachstehend gebe ich zunächst eine Nebeneinanderstellung der beiden Profildeutungen, wobei wie überhaupt nachfolgend der Einfachheit halber die bisherige allerdings nicht glücklich gewählte

[1] G. Tammann, Zeitschr. phys. Chem. **26**. 1898. 323.

[2] Vergl. „Mineralogie" von Hintze, in der zahlreiche Analysen des Chabasits angegeben werden: in diesen variiert das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ von 1 : 3 bis 1 : 8!

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: 1911

Autor(en)/Author(s): Leeden R. van der

Artikel/Article: Ueber das Verhalten einiger durch Verwitterung entstandener Tonerde-Kieselsäure-Mineralien. 139-145