

1 I. Allgemeine Einleitung zur Chemie und physikalischen Chemie der Tone.

Von

Sven Odén.

Unsere für gewisse Gebiete sehr detaillierten Kenntnisse über Stratigraphie und Ablagerungsverhältnisse der sog. losen Bodenablagerungen stehen in einem ausgeprägten Gegensatz zu unseren sehr mangelhaften Kenntnissen betreffs sowohl Zusammensetzung und chemischer Natur, als auch Struktur und Körnergrösse der verschiedenen Sedimente. Auch die gebräuchliche Nomenklatur ist hier sehr mangelhaft, wie besonders A. G. HÖGBOM in einer Arbeit¹ hervorgehoben hat, worin auch auf die unzureichenden Analysenmethoden und die daraus folgenden Übelstände für die praktische Beurteilung der Böden sowohl für Kulturzwecke als auch in anderer praktischer Hinsicht hingewiesen wird.

Vorliegende Arbeiten sind aus dem Wunsche heraus entstanden, teils neue Arbeitsmethoden zum Studium der Sedimente auszuarbeiten, teils die älteren Analysenmethoden und ihre Wirkungsweise womöglich genauer festzustellen.

Die ersten Versuche über Koagulation und Salzwirkung auf Tonsuspensionen wurden 1912 im Anschluss an meine Arbeiten über die fraktionierte Koagulation von Kolloiden gemacht. Erst als ich auf Prof. A. G. HÖGBOM's Anregung diese Versuche auf ein grösseres Material ausdehnte, wurde ich gewahr, wie verschiedenartig auch die höchst dispersen und stark plastischen Tone sind. Dies gab den Anstoss zur Ausarbeitung einer neuen Methode der mechanischen Bodenanalyse, sowie zu Studien über Adsorption, Wasserbindung und chemische Zusammensetzung einiger

¹ A. G. HÖGBOM: Om nomenklaturen för våra lösa jordslag. Geol. Fören. Förh. (Stockholm) 24, 174—192 (1902).

Tone. Über diese Arbeiten wird in den nächsten Bänden dieser Zeitschrift berichtet werden. Ehe aber auf diese Detailarbeiten eingegangen werden soll, scheint es mir zweckmässig, eine kurze Übersicht über die Bodenablagerungen und dabei speziell die Tone vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus zu geben. Es ist nicht meine Absicht, hier eine ausführliche kritisch-geschichtliche Schilderung der Tonfrage zu bringen. Interessenten hierfür verweise ich vielmehr auf die von A. ATTERBERG, E. RAMANN u. a. gemachten Zusammenstellungen.

Es ist mir schliesslich ein Bedürfnis, an dieser Stelle Herrn Prof. A. G. HÖGBOM nicht nur für die Anregung, mich mit diesem Probleme zu beschäftigen, sondern auch für sein stets lebhaftes Interesse und seine wertvolle Unterstützung durch Rat und Tat meinen Dank auszusprechen.

Auch unseres verstorbenen Altmeisters auf dem Gebiete der Tonforschung, Dr. A. ATTERBERG, möchte ich hier dankbar gedenken, da ich ihm für einen grossen Teil der mir zur Verfügung gestellten Bodenproben verbunden bin.

Der Begriff Ton.

Wenn man behufs Definition des Begriffes »Ton«¹ in der geologischen und bodenkundlichen Literatur Umschau hält, wird man verschiedenen Bestrebungen begegnen, die charakteristischen Eigenschaften der Tone *an gewisse Substanzen zu knüpfen*, welche die vorherrschenden Bestandteile sein und mit verschiedenen Verunreinigungen gemischt die natürlichen Tone in allen ihren Abstufungen und Varietäten ausmachen sollen.

Als einen solchen wesentlichen Bestandteil betrachtete man früher allgemein das wasserhaltige Aluminiumsilikat *Kaolin*. Später traten an die Stelle des Kaolins »*die Bodenzeolithe*« (TH. WAY, J. M. VAN BEMMELEN, R. GANS) und in der letzten Zeit »*die Bodenkolloide*« verschiedener Spezies: kolloide Kieselsäure, Aluminiumhydrat, Eisenoxyd, Allophanone u. s. w. (F. CORNU, P. ROHLAND, H. STREMME u. a.).

Eine prinzipiell verschiedene Ansicht vertritt A. D. HALL.² Nach ihm ist es nicht die chemische Natur der Stoffe, welche die Tone charakterisiert, sondern lediglich der Feinheitsgrad der integrierenden Stoffe. Dieser Ansicht hat sich auch A. ATTERBERG im wesentlichen angeschlossen, wengleich er jedoch für unsere schwedischen quartären Tone annahm, dass Muscovit und Biotit die charakteristischen Minerale seien.

¹ Rein chemisch wird »Ton« als die Bezeichnung für Aluminiumsilikat, »Tonerde« als mit Aluminiumhydroxyd synonym verwendet. »Tonboden« bezeichnet agrikulturchemisch einen Boden, der beim Trocknen stark schwindet, beim Anfeuchten aber weich und plastisch wird und sich fettig anfühlt. Schliesslich bedeutet »Ton« oder »Rohton« bei bodenanalytischen Arbeiten sämtliche Mineraleilchen von weniger als 2 μ (= 0,002 mm Durchmesser).

² The Soil (London 1912), S. 34—39.

Auf Grund der im Folgenden erwähnten Überlegungen scheint mir im Anschluss an HALL folgende Definition der Tone sämtlichen experimentellen Tatsachen zu entsprechen:

Tone sind solche disperse Gebilde von Mineralfragmenten, in denen Teilchen kleiner als 2 μ vorherrschen.

Unter diesen Mineralfragmenten können Quarz, Feldspat, Glimmer u. a. sowie die verschiedenen Verwitterungsprodukte derselben: Kaolin, Bauxit, Hydrargillit, Zeolithe, Allophantone (STREMME), gelatinöse Kieselsäure, Eisenoxyd u. s. w. vorkommen, aber keiner dieser Bestandteile ist notwendig, um eine Bodenablagerung als Ton zu charakterisieren. Notwendig ist nur, dass die kleinsten Teilchen vorherrschen. Als Grenze ist hier nach ATTERBERG vorläufig 2 μ gesetzt, und als Hauptmenge kommt wohl etwa die Hälfte in Betracht, aber diese Grenzen besitzen natürlich keine strenge Gültigkeit, und solche Ablagerungen, in denen Teilchen von 2–5 μ Durchmesser vorherrschen, vermitteln den Übergang zu Mo- und Schluffbildungen. Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass diese Grenzen, bei denen die charakteristischen Toneigenschaften auftreten, vom chemischen Material abhängig sind, und ein Ton aus überwiegend Kaolin und Quarz muss wahrscheinlich weit feinkörniger sein als ein Ton z. B. aus Biotit und wasserhaltiger Kieselsäure, um Plastizität und Festigkeit in typischer Ausbildung aufzuweisen.

Als *disperse Gebilde* bezeichnet man in der physikalischen Chemie solche zweiphasigen Systeme, wo der eine Bestandteil, z. B. die feste Phase (hier die Mineralkörner), in fein zerteilter (dispenser) Form vorliegt und in dem anderen Bestandteil, dem Dispersionsmittel (z. B. Wasser), verteilt ist.

Während aber in den kolloiden Lösungen und in den meisten Fällen auch bei Gelen die disperse Phase den kleinsten Teil des Systems ausmacht (oft höchstens einige Prozente), überwiegt bei den Tönen die disperse Phase, und das Dispersionsmittel (Wasser, Wasserdampf und Luft) ist nur als eine Füllung in den Zwischenräumen zwischen den Mineralteilchen anzusehen.

Die Tone sind auch im Gegensatz zu den meisten andern kolloiden Systemen in hohem Grade ungleichkörnig, d. h. sie bestehen aus Teilchen von allen möglichen Grössen, von millimetergrossen Sandkörnern bis zu Teilchen von einem hunderttausendstel Millimeter ($0,01\mu = 10\mu\mu = 0,00001$ mm). Die Bedeutung der prozentualen Verteilung der Mineralkörner auf die verschiedenen Grössengruppen für die Klassifikation und Beurteilung der Tone wird weiter unten erörtert werden.

Eine ausserordentlich grosse Oberflächenentwicklung geht mit dieser grossen Zerteilung Hand in Hand. Man hat versucht, diese totale Oberfläche aus der Wasserbindung der Tone (der Hygroskopizität MITSCHERLICH's) zu bestimmen und Zahlen wie 200–900 qm für ein Gramm Ton-

substanz¹ angegeben, aber diese Zahlen sind wahrscheinlich ein wenig zu hoch geschätzt. Diese grosse Oberfläche bedingt auch, dass die verschiedensten Salze sowie auch Gase von den Teilchen adsorbiert werden und somit haften bleiben und vor Auswaschung geschützt sind.

Wenngleich nach obiger Auffassung nicht die chemische oder mineralogische Beschaffenheit des Materials, sondern nur die verschiedenartige Zerteilung dieses Materials für die äusseren Eigenschaften der Tone von ausschlaggebender Bedeutung ist, so spielt selbstverständlich die Beschaffenheit dieses Materials für den agrikulturchemischen und technischen Wert und für die genauere Charakterisierung der einzelnen Tone eine grosse Rolle. Man muss hier *chemische Analysemethoden* zu Hilfe nehmen. Gegen die vollständige Analyse (Bauschanalyse) ist natürlich nichts einzuwenden. Sie gibt die totale Zusammensetzung des Tons einwandfrei wieder. Aber, wie das früher üblich war, das in Salzsäure lösliche als *zeolithisches* Verwitterungssilikat und das in konz. Schwefelsäure lösliche als *kaolinische* Bestandteile zu bezeichnen, ist irreführend. Denn bei sämtlichen Extraktionsmethoden muss auf den Feinheitsgrad des Materials Rücksicht genommen werden. Je feiner die Mineralkörner sind, desto leichter werden sie von Säuren angegriffen, und mit Ausnahme vielleicht von Quarz sind kleine Mineralteilchen aller Art durch Salzsäure zerlegbar (ZEMGATSCHEVSKY, A. VESTERBERG).

Ältere Theorien über die Tone.

Wir wollen nun im Anschluss an die oben gegebene Definition die verschiedenen älteren Ansichten über die Natur der Tone und den diese charakterisierenden Hauptbestandteil etwas eingehender erörtern.

Die älteste von H. DAVY und J. G. FORCHAMMER begründete, von G. J. MULDER, F. SENFT, H. VON POST, F. HABERLANDT, A. NOWACKI, A. MAYER, J. KÖNIG u. a. vertretene Ansicht, dass die Tone als mehr oder weniger unreines *Kaolin* aufzufassen seien, lag wohl aus dem Grunde nahe, weil zweifellos in manchen Fällen die Feldspate durch Verwitterung in Kaolin übergehen, und weil ferner manche Tonlager eine dem Kaolin nahestehende Zusammensetzung aufweisen. Dies gilt insbesondere für sog. Verwitterungstone, welche durch Denudation und Abschlämmung aus stark verwittertem Gesteinsgrund gebildet sind. Als Beispiele können die Kaolintone Sachsens oder gewisse Rhät-Liastone Schonens genannt werden. Es lag ja nahe, auch für andere, äusserlich ähnliche Ablagerungen Kaolin als wesentlichen Bestandteil anzunehmen, das nur mehr oder weniger durch andere Silikate und dann vornehmlich durch Eisenoxydsilikat verunreinigt sei.

¹ E. A. MITSCHERLICH: Bodenkunde (Berlin 1913), S. 70.

Die Tone waren somit wesentlich chemische Verwitterungsresidua von den Feldspaten der Gesteine, die Alkalien waren teilweise ausgewaschen, und in den Sandablagerungen hatten wir die mehr resistenten Quarzkörner neben Glimmerblättchen.

Gewisse Zweifel an der Richtigkeit dieser noch in den meisten Lehrbüchern vorgetragenen Auffassung tauchten indessen auf. Manche Analysen gaben so grosse Werte an Aluminiumhydrat und Alkali an, dass nur ein kleiner Teil Kaolin vorhanden sein konnte, und direkte Kaolinanalysen nach der Schwefelsäuremethode zeigten oft nur einige Prozent Kaolin an.

Endlich wurde gezeigt (E. W. HILGARD 1893, A. ATTERBERG 1907), dass reines Kaolin weder die grosse Plastizität noch das grosse Adsorptionsvermögen der Tone aufweist, was ATTERBERG zu dem Schlusse veranlasste, dass es nicht das Kaolin, sondern andere Stoffe seien, welche dem Tone seine charakteristischen Eigenschaften verliehen. Es sind die Zeolithe, welche sich jetzt in den Vordergrund des Interesses drängen und als Träger der Toneigenschaften betrachtet werden.

Die Schlüsse HILGARD's und ATTERBERG's wären dann richtig, wenn die von ihnen untersuchten Kaoline denselben Grad der Zerteilung aufgewiesen hätten wie die zum Vergleich herangezogenen Tone. Dies ist aber wahrscheinlich nicht der Fall gewesen; auch ist es wohl die Mischung von gröberen und ganz feinen Teilchen, welche bei der Erscheinung der Plastizität wesentlich mitspielt.¹

Zusammenfassend kann man sagen, dass die alte Ansicht, dass fein zerteiltes Kaolin einen Hauptbestandteil der Verwitterungstone ausmacht, demnach für manche Fälle richtig sein dürfte. Aber es ist nicht seine Eigenschaft, Kaolin zu sein, was den Tönen ihre Toneigenschaften verleiht, sondern seine Eigenschaft, in hoch disperser (fein zerteilter) Form aufzutreten.²

* * *

Gegen Ende der neunziger Jahre erregten die Eigentümlichkeiten der *Zeolithmineralien* ein lebhaftes Interesse. Es wurde gezeigt, dass ihr Kristallwasser bei einer konstanten Dampfspannung nicht entweicht, dass sie statt Wasser Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Alkohol aufnehmen können, ohne die äussere Kristallform zu ändern, dass sie aus Salzlösungen grosse Mengen der Salze aufspeicherten, und dass z. B. ein Natronzeolith einfach durch

¹ Später (1915) hat ATTERBERG erkannt, dass feines Kaolin tatsächlich plastisch ist.

² Manche ältere Forscher haben nicht so streng auf die rein chemische Natur des Kaolins gehalten, und man findet in der älteren Literatur oft Äusserungen, welche, ohne die modernsten Etiketten zu tragen, oft dem Wesen der Dinge näher kommen als manche neueren Behauptungen. Aber eine eingehende Würdigung der auf dem Gebiete der Bodenkunde oft erstaunlich einsichtigen und richtigen Urteile der älteren Bodenchemiker würde hier zu weit führen.

wiederholte Behandlung mit einer Kaliumsalzlösung in ein Kalizeolith übergeführt werden konnte.¹ Diese Eigentümlichkeiten, welche wohl heute durch Annahme einer grossen inneren Oberfläche von ultramikroskopischer Struktur erklärt werden können (Gebilde von ähnlicher Beschaffenheit wie ein Stück Schwamm oder Kokosnussskohle, nur von unvergleichlich viel kleinerer und wahrscheinlich durch die Kristallform bedingter mehr *regelmässig* entwickelter Struktur), erweckten natürlich das Interesse der Bodenchemiker, und es wurden damals die gemeinsamen Eigenschaften als Beweis für das Vorhandensein der Zeolithe in den Tonen angenommen (TH. WAY, J. M. VAN BEMMELEN u. a.).

Besonders klar und übersichtlich finden wir die Argumente hierfür bei VAN BEMMELEN.²

Die Tone sind besonders durch ihr hohes Adsorptionsvermögen gegen Salze gekennzeichnet, welches für die Festhaltung von Pflanzennährstoffen von besonders grosser Bedeutung für die Fruchtbarkeit des Bodens ist. Wenn ein Boden mit Kalzium- und Magnesiumsalzen adsorptiv gesättigt ist und eine Kalium- oder Ammoniumsalzlösung zugesetzt wird, so geschieht die Umsetzung annähernd nach äquivalenten Proportionen, so dass soviel Äquivalente Kalziumsalze in Freiheit gesetzt werden, als der gebundenen Kaliumsalzmenge entspricht. Da nun sowohl künstliche (Permutit) wie natürliche Zeolithe ähnliche Umsetzungen aufweisen, nicht aber Kaolin, so muss man diese Adsorptionsphänomene den Zeolithen des Bodens zuschreiben. VAN BEMMELEN identifiziert nun das in Salzsäure lösliche Verwitterungssilikat mit diesen Bodenzeolithen und konnte in der Tat nachweisen, dass solche Tone, welche reich an salzsäurelöslichem Material waren, eine kräftige Adsorptionswirkung zeigten, während an salzsäurelöslichem Material arme Tone nur unbedeutende Mengen adsorbierten. Bei dem damaligen Standpunkt der Forschung sind die obigen Schlüsse ganz berechtigt und waren infolge der annähernd nach chemischen Proportionen stattfindenden Umsetzungen geradezu überzeugend.

Die spätere physikalisch-chemische Forschung hat aber gezeigt, dass es gerade die stark entwickelten Oberflächen (grosse spezifische Oberflächen, d. h. eine grosse Oberflächenentwicklung pro Gewichtseinheit der Substanz) sind, welche den eigentlichen Sitz der Adsorptionswirkung ausmachen, und dass ferner die gleiche Oberfläche annähernd äquivalente Mengen der verschiedenen adsorbierten Substanzen bindet. Dies gilt auch, wo z. B. bei Koagula von kolloidem Arsentrisulfid oder kolloidem Schwefel eine chemische Bindung nach alter Auffassung nicht denkbar ist. Die adsorbierte Menge ist nämlich stark von der Körnergrösse und der damit variierenden Oberfläche abhängig und nicht der Gewichtsmenge der Substanz, wenn diese verschiedene Dispersität aufwies, proportional.

Sowohl Tone als auch Zeolithe haben nun eine grosse Oberflächen-

¹ Vgl. die Übersicht von A. HAMBERG: Om s. k. kristallvatten samt om zeolit-mineralens vattenhalt. Sv. Kem. Tidskrift 12, 103—113 (1900).

² Landw. Versuchsst. 21, 135 (1877), 23, 265 (1878).

entwicklung, die Tone die grosse äussere Oberfläche der feinsten Teilchen, die Zeolithe eine im Innern der Kristalle entwickelte grosse innere Oberfläche. Beide Substanzen weisen ähnliche Adsorptionswirkungen auf. Es ist daher ganz richtig, dass es die feinsten Bestandteile der Tone sind, welche die Adsorptionsphänomene verursachen, und diese sind es auch, welche von der Salzsäure zuerst angegriffen werden. Trotzdem liegen keine zwingenden Gründe vor, besondere Zeolithmineralien in den Tonen anzunehmen, wengleich ein untergeordnetes Vorkommen von solchen natürlich nicht ausgeschlossen ist. VAN BEMMELEN selbst scheint das Vorkommen besonders ausgebildeter Mineralien nicht angenommen zu haben, er spricht vielmehr von einem »kolloiden Komplex von verschiedenen kolloiden Verbindungen von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd mit Kieselsäure, die alkalische und erdalkalische Basen absorbiert enthalten».

Wir sind hier der modernsten Auffassung ziemlich nahe, welche »den Bodenkolloiden« jene Rolle als Träger der Toneigenschaften zuschreibt (F. CORNU, P. ROHLAND, H. STREMMER u. a.). Wenn man hierunter sämtliche Stoffe in feinsten Zerteilung zu verstehen hätte, so würde sich diese Auffassung mit der von mir oben gegebenen Definition decken.

Aber wie aus den meisten Arbeiten über die »Kolloide des Bodens« ersichtlich und trotz RAMANN's klarem und übersichtlichem Vortrag auf der 2. Agrogeologen-Konferenz, ist dies nicht der Fall, sondern man sucht noch bestimmte, gelatinöse kolloide Komplexe zu definieren und zu charakterisieren.¹

* * *

Die moderne *Kolloidchemie* ist hauptsächlich eine Wissenschaft des letzten Jahrzehnts.

Erst durch die Feststellung des Vorkommens diskreter Teilchen in den bisher ziemlich rätselhaften kolloiden Lösungen und die Entdeckung der Ultramikroskopie durch ZSIGMONDY u. SIEDENTOPF erhielt die Kolloidchemie ein sicheres Fundament zu einer vielleicht allzu schnellen Entwicklung. Wir verdanken die Übertragung der kolloidchemischen Wissenschaft auf die Bodenkunde in erster Linie FELIX CORNU.

Es ist sehr bedauerlich, dass dieser geniale junge Forscher einem romantischen Schicksal erlag und ein früher Tod ihn der Wissenschaft entriss.

Denn damals, als CORNU in jugendlichem Eifer die künftigen Errungenschaften der Kolloidchemie prophezeite, stand diese noch unter dem Banne jener Auffassung TH. GRAHAM's von »den zwei Welten der Materie: der Welt der Kristalle und der der Kolloide«. Erst in den folgenden Jahren gelangte, in weiteren Kreisen wohl der Wirksamkeit WO. OSTWALD's zufolge, die Auffassung mehr und mehr zur Geltung, dass sowohl Kristalle als auch amorphe Körper und Flüssigkeiten als kolloidale

¹ Vgl. z. B. J. KÖNIG: Untersuchung landwirtschaftlicher Stoffe u. s. w. (4. Aufl., Berlin 1911), S. 23 u. f.

Gebilde auftreten, und dass der Kolloidcharakter nicht an gewisse Stoffe geknüpft, sondern als eine allgemeine unter gewissen Bedingungen auftretende Zustandsform der Materie aufzufassen sei.

Die Nachfolger CORNU's blieben, wenn auch nicht dem Namen nach, so doch im Geiste, bei dieser alten Auffassung stehen. Man sucht überall nach kolloiden Mineralien und beschreibt Reihen von neuen gelatinösen Mineralien. Man stellt sich die Bodenkolloide als gelatinöse, vornehmlich aus kolloider Kieselsäure, kolloidem Aluminiumhydrat, kolloidem Eisenoxyd bestehende Bildungen vor. Man bemüht sich durch Auswaschen der Böden die Bodenkolloide zu entfernen, ja man dialysiert sogar die wässerigen Bodenauszüge, um die Kristalloide von den Kolloiden zu trennen, und wundert sich, dass nur so winzige Spuren von diesen merkwürdigen Kolloiden zu entdecken sind. Im Anschluss an die Versuche TH. SCHLOESING D. Ä. und seine »matière argilleuse« glaubt P. EHRENBERG¹ den »Kolloidton« isoliert zu haben und denkt sich diesen Kolloidton als eine dünne, die Bodenteilchen umhüllende Schicht, wodurch die Eigenschaften der Tone zu erklären seien.

Etwas Richtiges liegt sicher in allen diesen Bestrebungen, aber ebenso wenig wie das Kaolin oder die Zeolithe können diese sicherlich oft vorhandenen kolloiden Gele die Tone charakterisieren. Man versuche etwa aus diesen kolloiden Gel-Mineralien einen Ton zu synthetisieren!

Die wahren Bodenkolloide sind jene mannigfaltigen Fragmente *sowohl von verwitterten als von unverwitterten* Mineralien, Kristallsplittern und amorphen Substanzen, welche in fein verteilter Form die Tone aufbauen.

Dadurch ist keine besondere Stoffklasse gekennzeichnet, sondern bei grösser und grösser werdenden Teilchen gleiten wir mehr und mehr in die Gebiete der Schlufftone, Lehme, Sande hinüber.

Dieser Gedanke liegt sicherlich den planmässigen Arbeiten ATTERBERG's zugrunde, wengleich die Formulierung bei ihm nicht ganz mit der obigen zusammenfällt. Denn dieser unermüdliche Forscher suchte eben die Variationen der Eigenschaften bei den Bodenablagerungen mit der Teilchengrösse zu verfolgen und kam dadurch zu seinen verschiedenen Klassifikationen.

Die vorstehende geschichtliche Übersicht ist notwendigerweise sehr gedrängt und summarisch gehalten; auch habe ich von den Vertretern der verschiedenen Ansichten nur meiner Meinung nach typische Forscher angegeben² und nicht immer die ersten.

¹ Die Bodenkolloide (Dresden 1915), S. 104 f. Koll. Zeitschr. 17, 33—37 (1915).

² Wer sich für die geschichtlichen Fragen interessiert, sei auf folgende Arbeiten verwiesen, wo auch reichliche Literaturangaben zu den in meiner Übersicht erwähnten Autoren zu finden sind:

A. ATTERBERG: Studier i jordanalysen Nr 7. Lerornas natur enligt äldre och nyare forskningar. K. Landbruksakademiens Handlingar och tidskrift 46, 385—424 (1907).

P. EHRENBERG: Die Bodenkolloide (Dresden 1915).

VERHANDLUNGEN der ersten Agrogeologen-Konferenz, Budapest 1909.

VERHANDLUNGEN der zweiten Agrogeologen-Konferenz, Stockholm 191

Die Charakterisierung der Tone durch Verteilungskurven.

Wir sahen, dass die Tone durch die geringe Grösse ihrer Teilchen charakterisiert sind. Wie soll man nun den Grad dieser Zerteilung der Mineralien kennzeichnen? Dies zu beantworten, ist eine Aufgabe der mechanischen Bodenanalyse gewesen, deren Ziel es ist, die Bodenablagerungen nach der verschiedenen Grösse der Teilchen in Fraktionen zu zerlegen und das Gewicht dieser Fraktionen zu ermitteln. Aber eine solche Aufteilung muss sich aus praktischen Gründen auf die Isolierung einer ziemlich begrenzten Anzahl von Fraktionen beschränken, und da die Böden Teilchen von millimetergrossen Sandkörnern bis zu Amikronen enthalten, bleibt eine solche auf gewisse Korngruppen beschränkte Charakterisierung sehr unvollkommen. Zwei Böden können fast dieselben Analysenziffern der mechanischen Bodenanalyse aufweisen und dennoch in bezug auf ihre Körnerbeschaffenheit sehr verschieden sein. Folglich müssen ihre sämtlichen physikalischen Eigenschaften verschieden sein. Dies ist wohl die wesentlichste Ursache, weshalb die Klassifikation nach den Analyseergebnissen der mechanischen Bodenanalyse unzweckmässig blieb und nach und nach aufgegeben werden musste. Die mechanische Bodenanalyse bezeichnet alle Teilchen kleiner als 2μ als Ton. Da nun diese kleinsten Teilchen eben die charakteristischen Bestandteile der Tone sind, bei den verschiedenen Tönen aber ganz verschieden klein sein können, so muss man eben auf die Charakterisierung dieser kleinsten Teilchen den grössten Wert legen. Man kann hier an die kolloidchemische, von R. ZSIGMONDY ausgearbeitete Technik durch Auszählen der Anzahl von Teilchen in einem begrenzten Volumen einer Suspension bekannter Konzentration denken, aber auch ein solches Verfahren ist unvollständig, denn es gibt uns nur Aufschluss über den mittleren Wert der Teilchengrösse, und dieser Wert kann oft von der wirklichen Teilchengrösse der am zahlreichsten vertretenen Partikeln erheblich (um mehrere hundert Prozent) abweichen.

Die Ermittlung der Verteilung, d. h. die jeder Teilchengrösse entsprechende Gewichtsmenge oder Teilchenzahl, erscheint somit sehr wünschenswert.

Ehe wir auf dieses Problem eingehen, wollen wir uns erst klarmachen, was unter Dimensionen solcher kleinsten Mineralteilchen am zweckmässigsten zu verstehen ist, denn eine Angabe von Länge, Breite und Höhe der verschiedenartigen Mineralfragmente ist ja unmöglich.

Da wir entstehungsgeschichtlich und bei analytischen Untersuchungen die Teilchen in Beziehung zum Wasser bringen, habe ich bereits an anderer Stelle den Vorschlag gemacht, unter dem *Äquivalentradius* eines Teilchens den Radius einer gedachten Kugel aus demselben Material anzunehmen, die in einer Flüssigkeit mit derselben Geschwindigkeit wie das Teilchen

sinkt. Die genauere Motivierung und die Gesetze solcher Bewegungen kleiner Teilchen in Flüssigkeiten wurden dort ebenfalls entwickelt.¹

Gehen wir jetzt zur Charakterisierung der *Verteilungskurven* der Böden über.

Die Verwendung von Verteilungskurven zur Charakterisierung physikalischer Gebilde wurde wohl zuerst von CL. MAXWELL zur Klarlegung der verschiedenen Geschwindigkeiten der Moleküle eines Gases verwendet. Die Anwendung dieser Betrachtungsweise auf die Bodenablagerungen setzt die Möglichkeit voraus, die Teilchenmenge als eine kontinuierliche Funktion des Äquivalentradius graphisch auszudrücken. Die Betrachtungsweise lässt sich am besten an einigen Beispielen erläutern.²

Denken wir uns einen Ton aus Teilchen von der Grösse 1 μ , 2 μ , 3 μ , 100 μ , sowie aus Teilchen kleiner als 1 μ zusammengesetzt, so kann man die Menge der Teilchen kleiner als 1 μ , zwischen 1 μ und 2 μ , 2 μ und 3 μ u. s. w. zahlenmässig in Prozenten der Totalmenge ausdrücken. Eine solche Zahlenreihe würde dasselbe besagen wie die gewöhnlichen mechanischen Bodenanalysen, nur dass hier statt 3 oder 5 Gruppen, 100 Gruppen vorhanden sind. Um aber diese Zahlenreihe übersichtlicher zu gestalten, geht man zweckmässiger zur graphischen Veranschaulichung über. Dies kann auf mehreren Wegen geschehen, welche je nach dem Zweck der Veranschaulichung beim einzelnen Fall zu wählen sind.

In Fig. 1 ist als Abszisse der Äquivalentradius r , als Ordinate $q(r)$ eine Zahl abgetragen, welche angibt, wieviel Prozente der Probe aus Teilchen *grösser* als dieser Äquivalentradius bestehen. Beim Äquivalentradius Null steht die Zahl 100, beim Äquivalentradius 10 μ z. B. 75, bei 30 μ z. B. 50. Dies gibt an, dass 75 Prozent der Probe aus Teilchen grösser als 10 μ besteht, 50 Prozent aus Teilchen grösser als 30 μ u. s. w.

Zwischen 0 und 10 μ liegen daher $(100 - 75 =) 25$ Prozent, zwischen 10 μ und 30 μ $(75 - 50 =) 25$ Prozent u. s. w. Man hat also, um die prozentische Menge zwischen zwei beliebigen Abszissen zu erhalten, die Ordinate, welche dem grössten Äquivalentradius entspricht, von der Ordinate des kleinsten zu subtrahieren, wobei die Differenz der Teilchenmenge entspricht. Diese graphische Funktion fällt somit von 100 für das kleinste Teilchen bis zu Null für das grösste Teilchen der Probe. Verläuft die Kurve eine Strecke horizontal, so bedeutet dies, dass auf diesem Intervall keine Teilchen vorhanden sind.

Es sei hier eine rein theoretische Bemerkung erlaubt.

Wollte man beim Ziehen dieser Kurve eine solche Skala verwenden, in der *ein jedes Teilchen* repräsentiert ist, so würde streng genommen die Kurve nicht diesen *kontinuierlichen* Verlauf nehmen, sondern einen treppen-

¹ Internat. Mitt. f. Bodenkunde 5, 257—312 (1915); Koll. Zeitschr. 18, 33—48 (1915).

² Ich gehe hier nicht auf *Ermittlung* sowie auf die mathematische *Berechnung* der Verteilungskurve ein, da dies den Rahmen dieser Einleitung überschreiten würde. Eine folgende Abhandlung wird hierüber genauere Angaben bringen.

artigen Charakter haben, wie rechts in der Figur 1 angedeutet wurde, weil ja die Zahl der Teilchen trotz ihrer Grösse doch begrenzt ist und es immer zwei Werte geben wird, zwischen welchen keine Teilchengrössen vorhanden sind. In Wirklichkeit werden aber solche Intervalle von millionstel Prozenten belanglos sein, und wir können der Kurve einen kontinuierlichen Verlauf geben.

Für die Behandlung gewisser Probleme ist die angeführte Darstellung der Zusammensetzung einer Bodenablagerung besonders zweckmässig. Besser und übersichtlicher ist es aber in den meisten Fällen, wenn wir uns eine

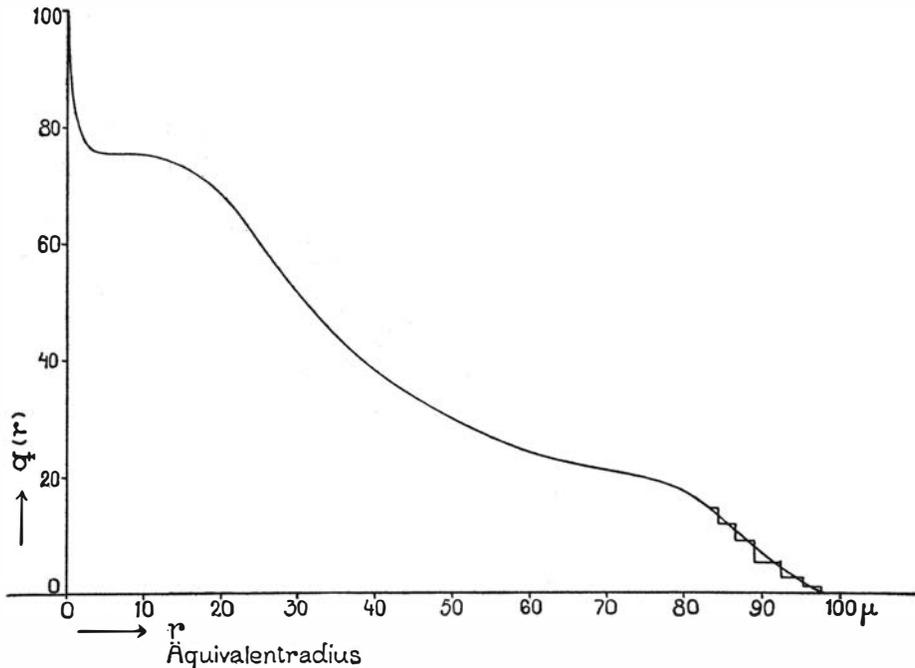


Fig. 1.

Anschauung von den Mengenverhältnissen der verschiedenen Fraktionen verschaffen wollen, die Teilchenmenge nicht als eine Gerade, sondern als eine *Fläche* darzustellen. Dies geschieht in der in Fig. 2 wiedergegebenen Weise, wobei man wie vorher als Abszisse den Äquivalenzradius abträgt, als Ordinate dagegen eine derart beschaffene Grösse $F(r)$ wählt, dass sie, mit einem Teilstück der Abszissenachse multipliziert, eine *Fläche* ergibt, welche dann die Teilchenmenge in dem betreffenden Abszissenintervall ausmacht. Die Teilchenmenge wird hier durch ein Integral dargestellt, und man erhält die Teilchenmenge zwischen zwei beliebigen Radiengrössen einfach als die Fläche, welche von der Abszissenachse, den entsprechenden Ordinaten und der Kurve begrenzt ist. Zweckmässig führt man die Berechnung so durch, dass die totale Fläche hundert Einheiten auf Milli-

meterpapier ausmacht, und man hat für die verschiedenen Intervalle nur die Quadrate zu zählen, um die Prozente zu bekommen.

Wenn wir einen typischen Tonboden haben, ergeben sich Kurven wie in Fig. 2. Sind dagegen Teilchen von sehr verschiedener Grösse vorhanden, würde es der Länge wegen sehr unbequem sein, als Abszisse den Radius zu benutzen, sondern man nimmt statt dessen den natürlichen Logarithmus des Äquivalentradius. Wird dann statt $F(r)$ als Ordinate $r \cdot F(r)$ gebraucht, so ändert sich der Flächeninhalt nicht, nur wird die Kurve etwas anders verlaufen und handlicher sein.¹ (Vgl. Fig. 3 und 4, welche demselben Boden entsprechen.)

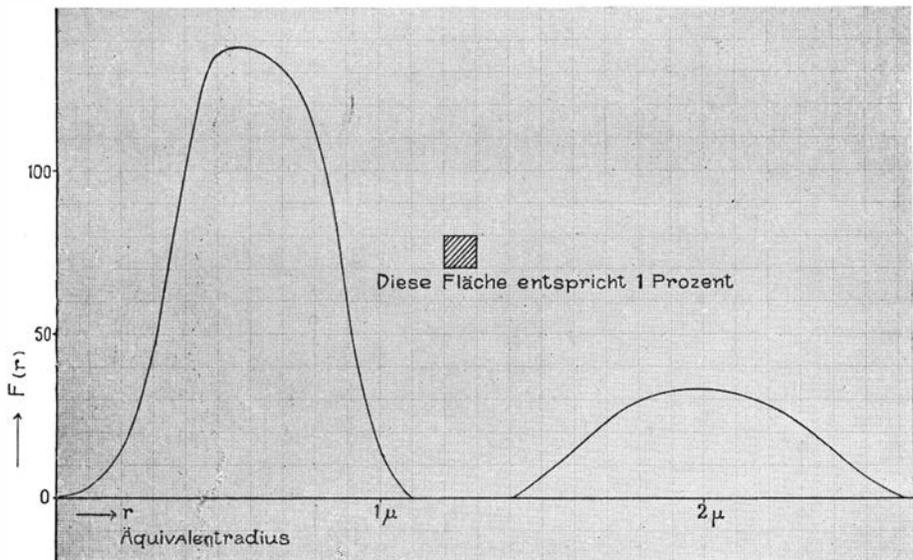


Fig. 2.

In Fig. 4 habe ich durch die Äquivalentradien 1μ , 10μ und 100μ Geraden gezogen, weil nach den Forschungen ATTERBERG's diese Grenzen am zweckmässigsten sind, um die Gruppen Ton, Schluff, Feinsand und Grobsand zu charakterisieren.

Eine Bodenablagerung ist somit ein Tonboden, Schluffboden oder Sandboden, je nachdem die Hauptmenge in das Ton-, Schluff- oder Sandgebiet fällt.

Die Eigenschaften Festigkeit, Plastizität, Wasserdurchlässigkeit u. s. w. sind aber nicht nur durch die Hauptmenge und deren Feinheit bedingt, sondern auch durch die in untergeordneter Menge vorkommenden Bestandteile, somit in hohem Grade von der Art und dem Charakter der Verteilungskurven abhängig.

¹ Weil $\ln r \cdot r \cdot F(r) = \frac{1}{r} dr \cdot r \cdot F(r) = dr F(r)$.

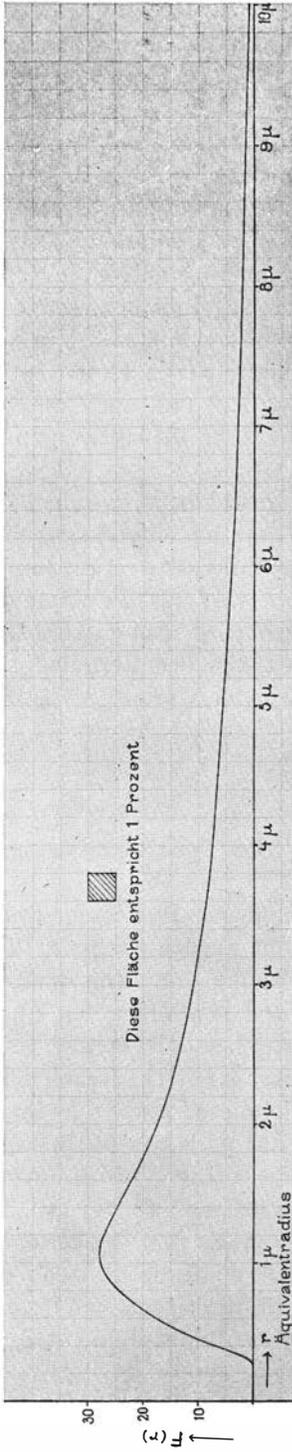


Fig. 3.

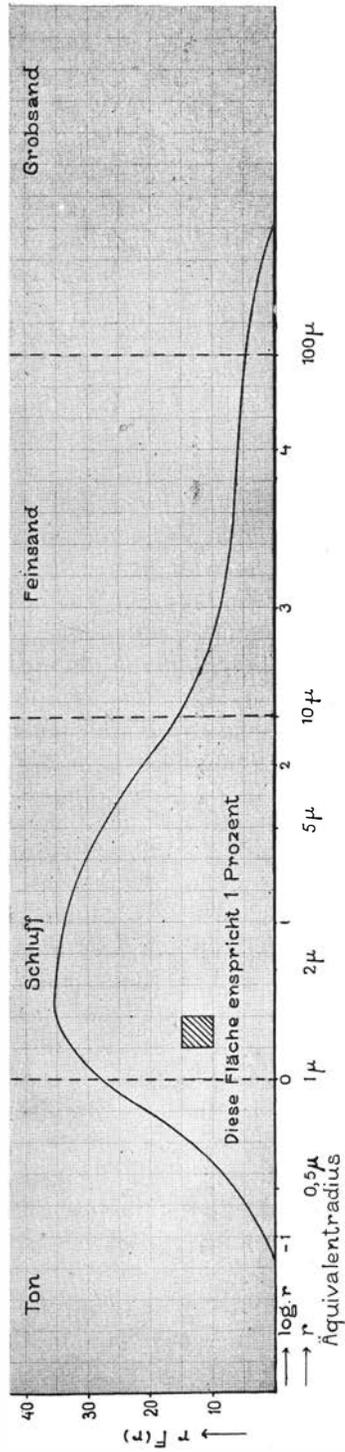


Fig. 4.

Die Verteilungskurven charakterisieren demnach die losen Bodenablagerungen in weit vollkommenerer Weise als die Ziffern der mechanischen Bodenanalyse. Die Ermittlung dieser Verteilungskurven kann nun in der Weise geschehen, dass man die Tone sorgfältig in Wasser aufschwemmt und dann die Geschwindigkeit, womit die Sedimentation erfolgt, studiert. Dies geschieht, indem man eine dünne Platte, dicht über dem Boden des Sedimentiergefässes, an einem Wagebalken schwebend erhält und von Zeit zu Zeit das Gewicht der niedergefallenen Teilchen bestimmt. Die Geschwindigkeit dieser Akkumulation von Teilchen ist nämlich in jedem Moment sowohl von der Zahl als der Grösse der Teilchen, somit der Verteilung, abhängig, und diese lässt sich hieraus berechnen. Wie man dies experimentell ausführt und rechnerisch verfährt, werde ich in dem folgenden Band dieser Zeitschrift ausführlicher mitteilen, und auch die Verteilungskurven einiger typischen schwedischen, losen Ablagerungen anführen.

In diesem Zusammenhang verdient noch erwähnt zu werden, dass man aus der Verteilungskurve die *totale Oberfläche* annähernd berechnen kann, sowie dass man bei der graphischen Darstellung, anstatt die Kurven auf *Teilchenmengen* zu beziehen, die *Teilchenzahl* als Funktion des Äquivalentradius darstellen kann. Diese Kurven wird man zweckmässig als *Häufigkeitskurven* bezeichnen. Da mit weitgehender Zerteilung die Zahl der Teilchen ausserordentlich zunimmt, wird der Verlauf der Kurven dann wesentlich verschieden sein.

Entstehung und Umwandlung der Tone. Die Tonsuspensionen.

Die Tone verdanken ja ihre Entstehung jenen Prozessen, welche unter dem Namen Verwitterung zusammengefasst zu werden pflegen. Wenn ein Gestein lange Zeiträume hindurch der Einwirkung von Atmosphärien ausgesetzt wird, verändern sich die primär vorhandenen Mineralien, und es finden jene Prozesse statt, welche als Kaolinisierung, Lateritisierung, Sausseritisierung, Serpentinisierung, Serizitisierung, Zeolithisierung u. s. w. bezeichnet werden. Über die Verhältnisse, welche diese Prozesse bedingen, wissen wir zur Zeit äusserst wenig; man kann nur ganz allgemein sagen, dass mit steigender Feuchtigkeit und Temperatur die Verwitterung zu mehr einfachen Verbindungen Anlass gibt, und dass Eisenhydroxyd, Bauxit, Kieselsäure mehr den tropischen Zonen angehören als den temperierten.¹

Bei diesen sämtlichen als chemische Verwitterung bezeichneten Reaktionen entstehen nun sowohl kristallisierte (Kaolinit, Serizit u. s. w.) als auch amorphe Mineralien (amorpher Kaolin, Eisenoxyd, »Allophantone« u. s. w.),

¹ Von neuerer Literatur vgl. besonders die sehr übersichtlichen Darstellungen von R. LANG: Versuch einer exakten Klassifikation der Böden in klimatischer und geologischer Hinsicht. Intern. Mitt. f. Bodenkunde 5, 312—346 (1915).

aber es ist meiner Meinung nach übertrieben, die Verwitterungsminerale primär als kolloide Stoffe zu betrachten. Da jedoch diese Stoffe sämtlich eine viel geringere Härte als die Ausgangsminerale haben, so werden sie viel leichter den zerteilenden Agenzien anheimfallen und leicht zu hoch dispersen Systemen Anlass geben. Ein Ton, welcher aus solchen zuvor chemisch stark umgewandelten Mineralien hervorgeht, besitzt daher einen anderen Charakter als ein Ton, der aus frischem Urgebirgsmaterial entstanden ist. In dem letzteren werden kleine Kristallfragmente vorherrschen, während der erstere mehr aus amorphen Stoffen besteht. Man kann dies bei ultramikroskopischer Untersuchung gut beobachten. In einem schwedischen Quartärton, z. B. gebändertem Eismeerton, sieht man lauter glitzernde kleine Teilchen, welche infolge Reflektion an den Kristallflächen das Licht scheinwerferartig in Bündeln ins Gesichtsfeld aussenden, während ein Laterit aus lauter gleichmässig leuchtenden kreisförmigen Interferenzringen besteht und ein Bild ähnlich einer Probe von kolloidem Schwefel oder Gummigutt ergibt.¹ Bei grösseren Teilchen tritt die erste Erscheinung als der bekannte »Seidenglanz« mancher Tonsuspensionen auf.

Für beide Arten von Tonbildungen kommen jedoch *sekundäre Prozesse* hinzu. Ein »kristallinischer Ton« wird ja ebensowohl wie das Urgebirgsmaterial von den chemischen Verwitterungsprozessen beeinflusst, die ursprünglich frischen Mineralkörner werden erst an der Oberfläche, dann im Innern angegriffen, und schliesslich haben wir es hauptsächlich mit neuen Mineralbildungen zu tun. In einem »amorphen Ton« können durch längere Lagerung und Druck die anfangs amorphen Stoffe in kristallinische umgewandelt werden, wofür zahlreiche Beispiele vorhanden sind (Umwandlung des Opals in Chalzedon, gelatinöser Hydrate von Aluminium und Eisen in kristallisierte Verbindungen u. s. w.).

Der amorphe Zustand ist ja keine stabile Zustandsform,² und man neigt jetzt mancherseits der Ansicht zu, solche Stoffe als »kryptokristallinische« zu betrachten. Die obigen Prozesse greifen in der Natur in einander über, und es dürfte oft schwer zu entscheiden sein, ob amorphe oder kristallinische Bildungen vorliegen. Beide können aber hoch oder grob dispers und somit als mehr oder weniger kolloide Körper auftreten.

Man wird sich fragen, ob es keine Methoden gibt, bei einem Ton zu entscheiden, ob er hauptsächlich aus kristallinischem oder amorphem Material bestehe. Die angeblich zur Bestimmung der Bodenkolloide verwendeten Färbmethoden scheinen darauf hinzuweisen, dass es vornehmlich die amorphen Minerale sind, welche die Farbstoffe adsorbieren. Dagegen wurde wohl mit Recht geltend gemacht, dass Kaolinit und gewisse kristallisierte Silikate der Erdalkalien Farbstoffe kräftig adsorbieren. Die Farb-

¹ Man kann diese Erscheinung durch Momentphotographien nicht gut wiedergeben, weil es eben die BROWN'schen *Bewegungen* der Teilchen sind, bei welchen man den Unterschied zwischen Kristallfragmenten und amorphen Teilchen sieht.

² Vgl. z. B. C. DOELTER: Koll. Zeitschr. 7, 29—34, 86—92 (1910); VAN BEMMELEN Gedenkboek (Te Helder 1910), S. 231—239.

stoffe scheinen mir übrigens für solche Zwecke weniger geeignet, teils weil die adsorbierte Menge stark mit den vorhandenen Salzen variiert und vor allem von den etwa in den Böden vorhandenen Wasserstoff- und Hydroxylionen abhängig ist, teils weil diese Stoffe auf der Grenze zwischen hochdispersen Kolloiden und echten (molekulardispersen) Lösungen stehen und daher Anlass zu verwickelteren Erscheinungen geben.¹

Von grösserer Bedeutung scheinen mir für vorliegende Frage die schönen Arbeiten von R. MARC² zu sein. Dieser Forscher hat nachgewiesen, dass kristallisierte Stoffe verhältnismässig wenig von Lösungen gut kristallisierender Körper, wie Zuckerarten oder Alkalisalze, adsorbieren, dagegen reichliche Mengen von Dextrin, Gummiarabikum, Kasein und ähnlichen Stoffen. Gerade das Gegenteil zeigen amorphe Stoffe, wie Kohle, Jenaer Geräteglas u. a., welche die typischen kristallisierenden Stoffe stark, dagegen wenig von den Lösungen amorpher Stoffe adsorbieren.

Einige von mir ausgeführte Versuche sprechen in der Tat dafür, dass durch die sog. Verwitterungstone vorwiegend die kristallisierenden, durch die quartären Tone vorwiegend amorphe Stoffe adsorbiert werden. Diese Charakterisierungsmethode muss jedoch auf ein grösseres Material ausgedehnt werden und bedarf noch einer genaueren Ausarbeitung, weil noch auf die Zerteilung des Materials Rücksicht genommen werden muss.

*
*
*

Wenn wir von solchen Tonbildungen, welche »in situ« gebildet sind, absehen, können wir sagen, die Tone sind aus jenen wässrigen *Tonsuspensionen* hervorgegangen, welche die erodierenden Flüsse den Seen und dem Meere zugeführt haben. Und wenn wir eine rein kolloidchemische Betrachtungsweise an den Bildungsprozess dieser Tonsuspensionen anlegen wollen, können wir denselben zwanglos in die Klasse der mechanischen Dispersionsmethoden SVEDBERG's³ einreihen. Es sind die verschiedenen erodierenden Agenzien: Gletscherbewegung, Frostwirkung, strömendes Wasser, welche die Mineralien, seien es frische oder von den Atmosphärrillen umgewandelte, in so feines Pulver zermahlen haben, dass sie in mehr oder weniger haltbare kolloide Suspensionen übergeführt wurden.

Es ist nun von grossem Interesse, dass es in letzter Zeit gelungen ist,⁴ von kristallisierenden Mineralien ausgehend, einfach durch intensive Verreibung kolloide Lösungen herzustellen, so von Diaspor, Eisenglanz, Kupferglanz, Bleiglanz, Grauspiessglanz, Auripigment u. a. Und es ist besonders wichtig, dass die auf diesem Wege z. B. aus dem mineralischen

¹ Vgl. z. B. T. ORYNG: Koll. Zeitschr. 14, 105—108 (1914).

² Koll. Zeitschr. 13, 281—289 (1913).

³ STÄHLER's Handbuch d. Arbeitsmethoden d. anorg. Chemie, Bd. IV: I (Leipzig 1916), S. 189 u. f.

⁴ P. P. v. WEIMARN und A. L. STEIN: Koll. Zeitschr. 11, 315 (1912).

Grauspiessglanz erhaltene kolloide Lösung dieselbe orangegelbe Farbe besitzt wie die auf rein chemischem Wege (z. B. durch die Reaktion: $2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{HCl}$) gewonnene.

Die Tone sind nun aus den kolloiden Suspensionen auf zweierlei Weise entstanden, entweder durch eine langsam verlaufende *Sedimentation* oder durch von Salzen hervorgerufene schnellere *Koagulation*, aber diese Prozesse greifen in einander so über, dass es oft schwer zu entscheiden ist, ob die eine oder die andere vorherrscht. Ein Tonteilchen von $0,3 \mu$ braucht 100 Stunden, um in ruhigem Wasser 10 cm zu fallen. Nehmen wir an, ein tonführender Fluss mündet in eine Meeresbucht, deren Boden 10 Meter unter der Flussmündung liegt, so brauchen also Teilchen obiger Grösse (und solche sind in manchen Tönen reichlich vorhanden) mindestens 1 Jahr 2 Monate, um den Boden zu erreichen, denn die stets vorkommenden Strömungen, Wellenbewegungen und dgl. dürften die Sedimentation, indem sie die Teilchen aufwirbeln, eher stören als begünstigen.

Da gleichzeitig Flüsse und Wasserströme die Teilchen von der Mündung weiter hinwegtragen, so begegnen wir immer kleineren Teilchen, je weiter wir uns von der Flussmündung entfernen. Man kann diese Verhältnisse bei den klassischen gebänderten Eismeertonablagerungen Upplands (Yoldiaton) gut verfolgen. Die Schichten entsprechen ja Jahresablagerungen, und wenn wir eine Schichtenserie von unten nach oben durchschneiden, werden ja die Schichten immer dünner, weil der Eisrand, worunter die sedimenttragenden Schmelzflüsse hervorquollen, immer weiter nach Norden rückte.

Die dünnsten Schichten (Millimeterbänderung) enthalten nur ganz kleine Teilchen, je dicker die Schichten sind, desto gröber wird das Material, und z. B. bei 2 cm-Schichten haben wir nur ganz wenige Teilchen kleiner als $0,5 \mu$.

Alles gröbere Material wurde in der Nähe des Eisrandes sedimentiert, und nur ganz kleine Teilchen erreichten den Ort, an dem die Schichtenserie untersucht wurde. Ferner sind die sog. Winterschichten bedeutend höher dispers (kleinkörnig) als die ihnen unterlagernden Sommerschichten, weil ja im Winter die Schmelzwasserströme, welche die Teilchen in horizontaler Richtung vom Eisrand hinwegtragen, wohl fast versiegten und nur das noch schwebende Material vom Sommer niederfiel. So stimmte alles ganz gut mit den theoretischen Überlegungen bis zu einer Schichtendicke von etwa 5 cm überein. Dann aber treten wiederum grosse Mengen kleiner Teilchen auf, und diese Erscheinung machte mir anfangs viel zu schaffen und schien den obigen Überlegungen zu widersprechen.

Um diesen scheinbaren Widerspruch zu verstehen, müssen wir auf die oben erwähnte zweite Art der Ablagerung, nämlich die Koagulationserscheinungen der Tonsuspensionen, eingehen.

Nur wenn der Salzgehalt des Wassers relativ niedrig ist, folgt die Sedimentation ausschliesslich den für die Bewegungen kleiner Teilchen geltenden Gesetzen. Überschreitet der Salzgehalt einen gewissen Wert,

den man in der Kolloidchemie als *Schwellenwert* bezeichnet, so ballen sich die einzelnen Teilchen zusammen, und statt mehrerer kleiner Primärteilchen bekommt man ein grosses Skundärteilchen, welches einen relativ viel geringeren hydrodynamischen Widerstand bietet und somit viel schneller sedimentiert. Sowohl dieser Schwellenwert als auch die Geschwindigkeit des Zusammenballens sind nun von mehreren Faktoren abhängig. Völlig klargelegt sind diese Phänomene noch nicht, aber es lässt sich doch vorläufig experimentell beweisen:¹

1) Dass der Schwellenwert für kleinere Teilchen grösser ist als für gröbere.

2) Dass die Geschwindigkeit der Zusammenballung der Teilchen (Aggregation) mit der Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit sowie mit dem Grad der Überschreitung des Schwellenwerts stark zunimmt. Und zwar ist die Geschwindigkeit annähernd dem Quadrat der Teilchenzahl proportional.

3) Gewisse in ganz kleinen Mengen vorhandene Stoffe, »*Schutzkolloide*» (speziell für die Tonkoagulation wichtig sind hier die *Humusstoffe*), können die Koagulation verhindern, bzw. die Schwellenwerte stark erhöhen.²

4) Für verschiedene Salze liegen die Schwellenwerte ganz verschieden (F. SCHULZE, G. BODLÄNDER u. a.).

5) Schliesslich ist für Tonsuspensionen wichtig, dass die Aggregation nicht nur reversibel ist, sondern dass es durch leise Schüttelungen oder Bewegungen innerhalb der Flüssigkeit gelingt, *ohne den Koagulator zu entfernen*, die Aggregation aufzuheben und das Koagulum wieder völlig in Primärteilchen aufzuteilen. Die Zeit, welche jetzt erforderlich ist, um aufs neue die Teilchen zu aggregieren, ist dieselbe, die anfangs zur Aggregation erforderlich war. Dies ist, soweit mir bekannt, niemals bei anderen kolloiden Systemen beobachtet worden, aber für das richtige Verständnis der Tonsedimentation sehr wichtig.

Wenden wir uns nun unter Berücksichtigung der ebenerwähnten Befunde wieder den Verhältnissen bei der Ablagerung des Eismeertons zu. Humusstoffe oder andere Schutzkolloide, welche für die Absetzung mancher jetzigen Tone eine Rolle spielen, dürften in den damaligen Glet-

¹ Das experimentelle Material, worauf sich die nachstehenden Sätze stützen, wird in einer folgenden Abhandlung mitgeteilt werden.

² Ähnlich wirken kleine Zugaben von Ammoniak, was für die Schlammungen im Laboratorium besonders wichtig ist. Dies wurde wohl zum ersten Male von TH. SCHLOESING D. A. erkannt und zur Abtrennung der »*matière argilleuse*» verwendet.

schergewässern nicht vorgekommen sein. Der Salzgehalt hat wahrscheinlich in der Nähe des Eisrandes den Schwellenwert der dort vorhandenen Teilchen, sowohl den der grösseren als auch der kleineren, erreicht, was aus dem reichlichen Vorhandensein kleinerer Teilchen in den dicksten Schichten (5–9 cm-Schichten) hervorgeht. Die Koagulation blieb aber nur *partiell* und hauptsächlich auf ruhigere Tage beschränkt, und infolge der Brandung, Wellenbewegungen, Wasserströme u. s. w. wurden die Aggregate ab und zu zertrümmert, wobei infolge Einmischung von sedimentfreiem Wasser die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit stark abnahm. Weiter von der Mündung entfernt erreicht der Salzgehalt, annähernd gleich gedacht, nicht den für die jetzt wenig konzentrierte Suspension erforderlichen Wert, und die kleinen Teilchen können ohne Aggregation ziemlich weit vom Eisrand wegtransportiert werden. Die grösseren Teilchen brauchen einen niedrigeren Schwellenwert und koagulieren zum Teil oder sedimentieren auf dem Wege nach und nach, und wir bekommen den eben geschilderten Schichtenbau. Selbstverständlich sind in Wirklichkeit die Ablagerungsverhältnisse nicht so schematisch gewesen, wie oben geschildert wurde; salzreichere und salzarme Schichten wechseln ja im Meere ab, und vor allem tragen die starken Strömungen im Meere dazu bei, die Tonpartikelchen über weit grössere Gebiete auszubreiten, als nur aus den Sedimentationsverhältnissen zu erwarten ist.

* * *

Wir sahen, dass im grossen und ganzen die Sedimente immer feinkörniger werden, je mehr wir uns vom Strande entfernen. Soweit wir die *pelagischen* Sedimente berücksichtigen, dürfte dies auch für andere Gebiete der Fall sein. Die Erweiterung dieser Schlussfolgerungen dahin, dass die in den Tiefen der Ozeane ruhenden Sedimente die feinkörnigsten von allen seien, wäre indessen verfehlt und hat sich auch tatsächlich als unrichtig erwiesen. Für solche Sedimente wie »Globigerinenschlamm« und ähnliche, welche vornehmlich aus Organismenschalen zusammengesetzt sind, ist es ja selbstverständlich, dass sie aus ziemlich grossen Partikeln bestehen, aber auch, wenn wir die Organismen wegschlämmen oder ein solches typisches Tiefseesediment wie »roten Tiefseeton«, der frei von Organismen ist, untersuchen, werden wir sehen, dass dieser ziemlich grob dispers ist.

Man dürfte kaum fehlgehen, wenn man diese grösseren Teilchen als *sekundäre Produkte* aus einst kleinen Teilchen betrachtet, welche unter dem in den Tiefen herrschenden hohen Drucke synthetisiert sind.¹ Ich erinnere an die tatsächlich beobachtete Bildung von Glaukonitkörnern im Globigerinenschlamm.

Wir sind damit bei der letzten Phase in der Geschichte der Tone angelangt: *der Umwandlung der Tone in feste Gesteinsarten* (Tonschiefer,

¹ Vgl. meine Arbeit »On the size of deep-sea deposits«, Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh 1916.

Phyllite u. a.) und der Synthese neuer Mineralien. Denn diese vollziehen sich ja nicht nur in den Meerestiefen, sondern überall, wo die Sedimente von anderen Sedimenten überlagert oder von eruptiven Massen beeinflusst werden, finden ja jene Prozesse statt, welche wir als *Druck- und Kontaktmetamorphose* zu bezeichnen pflegen. Diese Prozesse und die Bedingungen, unter welchen das eine oder andere Mineral entstehen kann, zu schildern, liegt ausserhalb des Rahmens dieser Übersicht, und ich begnüge mich damit, auf die wohl für diese Fragen bahnbrechenden Arbeiten V. M. GOLDSCHMIDT's¹ hinzuweisen.

* * *

Uppsala, Chemisches Universitätslaboratorium, November 1916.

¹ Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Norske Videnskapselskapets Skrifter I, Math.-Naturv. Klass. 1911, N:o 1 (Kristiania 1911).
Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 313—322 (1911).

Gedruckt 23/12 1916.

