

## 10. Zur Kenntnis des Ancylostons.

Von

Sven Odén und A. Reuterskiöld.

---

1. *Einleitung.*
  2. *Geologie und Ablagerungsverhältnisse.*
  3. *Die mechanische Zusammensetzung.*
  4. *Die chemische Zusammensetzung.*
  5. *Die Einwirkung von Salzsäure.*
- 

### 1.

#### Einleitung.

Nachdem in vorhergehenden »Studien über Tone« die *allgemeinen* Gesichtspunkte und Arbeitsmethoden dargelegt worden, sollen die folgenden Arbeiten einigen ausführlicheren Untersuchungen spezieller Tone gewidmet werden, wobei mit dem Ancyloston angefangen wird.

Die vorliegende Arbeit beabsichtigt daher, teils die mechanische Zusammensetzung des Ancylostons durch Bestimmung der Verteilungskurve genauer zu ermitteln, teils eine detaillierte chemische Untersuchung zu bieten. Dieselbe wurde nicht auf Totalanalysen (Bauschanalysen) beschränkt, sondern wir haben auch die verschiedene chemische Zusammensetzung der gröberen und feineren Teilchen zu bestimmen versucht. Hierbei wurden wir von den Praktikanten der mineralanalytischen Kurse unterstützt und sprechen wir hier dem Leiter dieser Kurse, Herrn Professor D. STRÖMHOLM, dafür unseren ergebensten Dank aus.

Ferner haben wir die Salzsäurelöslichkeit des Tones und der verschiedenen Fraktionen desselben bestimmt und dabei die mittlere Körnergrösse sowie die Veränderung der Verteilungskurve berücksichtigt. Wir halten diese letztere Untersuchung für besonders wichtig, weil genauere Arbeiten über die Löslichkeit der Körnergruppen nicht vorliegen. Zwar weiss man durch die Arbeiten von P. ZEMJATSCHENSKY,<sup>1</sup> A. VESTERBERG<sup>2</sup> u. a., dass die Löslichkeit von Mineralien in Säuren mit Abnahme der Körnergrösse stark zunimmt, aber bei diesen Arbeiten wurde die Körnergrösse vor und nach der Behandlung, soweit uns bekannt, niemals bestimmt, und man weiss daher *über die Angriffsfähigkeit der Säure, inwieweit sie sich auf die kleineren Teilchen erstreckt*, sehr wenig.

Für die Verwendung von starker Salzsäure sowohl in der mineralogischen als auch agrikulturchemischen Analyse ist dieses Problem offenbar von der allergrössten Bedeutung.

Über die Ausdehnung dieser Versuche auf andere Tone sowie auf feingepulverte Mineralien wird der eine von uns später weiteres mitteilen.

## 2.

### Geologie und Ablagerungsverhältnisse des Ancylustones.

Es ist hauptsächlich das Grundgebirge, das den Stoff zu den quartären Tonen Schwedens geliefert hat. Jüngere sedimentäre Formationen kommen untergeordnet vor und haben nur innerhalb beschränkter Gebiete die Zusammensetzung der quartären Bildungen beeinflusst. In Anbetracht der grossen Ausbreitung und Dauer der letzten Vereisung ist es unwahrscheinlich, dass unter den losen Ablagerungen Mittelschwedens grössere Mengen Material von präglazialen oder interglazialen Ursprung anzutreffen seien. Fast alles lose Material, das sich in Schweden vor der letzten Eiszeit vorfand, wurde nach den peripheren Teilen des Vergletscherungsgebietes hinausgeschoben und ist nun in den nördlichen Teilen Russlands und Deutschlands, in Dänemark usw. zu suchen. Das geologische Alter unserer quartären Tone ist somit *spätglazial* und *postglazial*.

Der Schlamm, den das Landeis durch seine zertrümmernde und abschleifende Tätigkeit erzeugte, wurde von den Schmelzwasserflüssen zum Meere geführt und schlug sich auf dessen Boden als Bänderton nieder, soweit Strömungen, Wellenbewegung usw. diese Absetzung nicht verhinderten. Gleichzeitig mit der Abschmelzung des Landeises erfolgte die noch heute fortwährende Landhebung, wodurch die eben abgelagerten Tone einer *Umschlammung* durch Flüsse und Wellenerosion ausgesetzt

<sup>1</sup> L'action de l'acide chlorhydrique (10%) sur quelques minéraux. 11 Journ. de la confér. de natur. et méd. russ. St. Pétersbourg 1901, 73.

<sup>2</sup> Intern. Mitt. f. Bodenkunde 5, 37 (1915).

wurden. Die feineren Sedimente sind in dieser Weise von den Höhen und Böschungen in angrenzende Senken hinuntertransportiert worden, wo die Wellenbewegung sie nicht aufs neue aufwirbeln konnte. Die Hauptmenge unserer postglazialen Tone ist auf diese Weise gebildet worden.

Es ist G. DE GEER<sup>1</sup> gelungen, durch systematische Zählung der Jahresschichten des Bändertons den Rückgang durch das ganze Ostseegebiet bis zur Eisscheide im inneren Norrland zu verfolgen. Nach seinen Angaben hat die Abschmelzung von Upsala bis zur Eisscheide eine Zeit von 1200 Jahren beansprucht. Durch analoges Verfahren haben DE GEER und LIDÉN die darauf folgende postglaziale Zeit (bis zur Gegenwart) zu etwa 7000—8000 Jahren bestimmt.<sup>2</sup>

Als das Eis das die grossen Seen Mittelschwedens umgebende Gebiet verliess, kam der grosse südbaltische Eissee, der den südlichen Teil des Ostseebeckens erfüllte, in freie Verbindung mit dem Atlantischen Meere und erhielt dadurch eine Zeitlang salziges Wasser. Dies geht daraus hervor, dass man im Bänderton an verschiedenen Orten des Mälartals Salzwassermollusken (*Yoldia arctica*) gefunden hat.

Später wurde durch die Landhebung diese Verbindung eingeengt, und die Ostsee wurde wieder ein Süsswassersee, was sich aus den fossilen Funden ergibt, die in den 80-er Jahren von MUNTHE<sup>3</sup> u. a. gemacht worden sind. Nach dem charakteristischsten Fossil — der Süsswassermolluske *Ancylus fluviatilis* — wird dieser der *Ancylussee* genannt. Seine Entstehung (durch die Einengung der mittelschwedischen Sunde) dürfte schon zu der Zeit geschehen sein, wo der Eisrand sich einige Meilen nördlich von Upsala befand.<sup>4</sup>

Während der ersten Zeit seines Daseins hatte der Ancylussee seinen Abfluss durch die oben erwähnte Senke in Närke. Durch Landhebung in dieser Gegend und Senkung im Süden verschob sich später der Abfluss nach dem Öresund hin. Die stetig vor sich gehende Senkung im Südbaltikum bewirkte, dass diese Verbindung zwischen der Ostsee und dem Kattegatt sich so erweiterte, dass salziges Wasser einströmen konnte. Dadurch verwandelte sich also der Ancylussee in ein Meer mit salzigem Wasser, das nach seinem charakteristischsten Fossil das *Litorinameer* genannt worden ist.

Wie die Bildung des Ancylussees durch eine gradweise vor sich gehende Salzabnahme des Yoldiameeres bewirkt wurde, so fand auch dessen Umwandlung in das salzige Litorinameer nur allmählich statt; es ist daher leicht erklärlich, dass die Sedimente des Ancylussees ohne scharfe Grenze

<sup>1</sup> G. DE GEER, A geochronology of the last 12000 years. Compte Rendu, Congr. Géol. 1910.

<sup>2</sup> R. LIDÉN, Om isafsmältningen och den postglaciala landhöjningen i Angermanland (vorläufige Mitteilung). Geol. För. Stockholm Förh. 1911.

<sup>3</sup> H. MUNTHE, Om postglaciala aflagringar med *Ancylus fluviatilis* på Gotland. Öfvers. af Kungl. Vet. Akad:s Förh. 1887, n:o 10.

<sup>4</sup> Geol. För. Stockholm Förh. 37, 33—34 (1915).

sowohl nach unten in die Eismeersedimente, als auch nach oben in die Litorinabildungen übergehen.

Der vermutete Passpunkt in Närke, der während der früheren Ancyluszeit die Höhe des Ancylussees bestimmte, ist von MUNTHE zu einer Höhe von etwa 105 Meter über dem jetzigen Meeresniveau bestimmt worden.

Da die Landhebung hier und in der Gegend von Upsala etwa gleich gross gewesen ist, mag der Ancylussee in den fraglichen Gebieten die Höhe von mindestens 100 Meter über dem heutigen Meeresspiegel erreicht haben.<sup>1</sup> Später wurde ja durch Hebung in diesen Gegenden und durch Senkung im Süden die Tiefe vermindert. Litorinaablagerungen sind jedoch in der Gegend von Upsala in einer höchsten Höhe von 62 Meter gefunden worden (MUNTHE 1894). Zwischen diesen Grenzwerten hat sich das Niveau des Ancylussees bewegt.<sup>2</sup>

Nach dieser allgemeinen Übersicht sei noch die spät- und postglaziale Entwicklung in der Gegend von Upsala erörtert. Die Verhältnisse sind hier durch eingehende Untersuchungen von J. P. GUSTAFSSON,<sup>3</sup> P. J. HOLMQUIST,<sup>4</sup> A. G. HÖGBOM,<sup>5</sup> H. MUNTHE,<sup>6</sup> A. G. NATHORST<sup>7</sup> u. a. gut bekannt.

Zu der Zeit, wo sich der Eisrand in dieser Gegend befand, wurde der gewaltige »Os« gebildet, der in mehreren aufragenden Hügeln in der Nähe von Upsala hervortritt. Die Tiefe des Eismeeres mag zu dieser Zeit etwa 130—140 Meter erreicht haben, und in diesem offenen Meer lagerte sich zuerst der Bänderton als eine ziemlich gleichförmige Decke ab, wobei die Sedimentation jedoch einigermaßen durch Strömungen und strandende Eisberge gestört wurde.

Die Schichtenmächtigkeit des Bändertons nimmt nach oben hin ab, und zu oberst geht der Bänderton in einen feingestreiften, grauen Ton über,

<sup>1</sup> Bei der Entstehung des Sees wahrscheinlich noch einige Meterzehnte höher.

<sup>2</sup> Handbuch der regionalen Geologie, Band IV:3, Heidelberg 1913, Fennoskandia S. 109.

<sup>3</sup> J. P. GUSTAFSSON, Über die Grenzlager des spätglazialen Bändertons in der Gegend von Upsala. Dieses Bull. Vol. VI, 257—275 (1905).

— Über spät- und postglaziale Ablagerungen in der »Sandgroppen« bei Upsala. Geol. För. Stockholm Förh. 37, 707—724 (1910).

<sup>4</sup> P. J. HOLMQUIST, Über mechanische Störungen und chemische Umsetzungen in dem Bänderthon Schwedens. Dieser Bull. Vol. III, 412—432 (1898).

<sup>5</sup> A. G. HÖGBOM, Om relationen mellan kalcium- och magnesiumkarbonat i de quar-tära aflagringarna. Geol. För. Stockholm Förh. 17, 263—273 (1889).

— Studier öfver de glaciala aflagringarna i Upland. Ibid. 14, 285—306 (1892).

— Om djurspår i den uppländska ishafsleran. Ibid. 37, 33—44 (1915).

<sup>6</sup> H. MUNTHE, Über die sogenannte »undre grålera« und einige darin gefundene Fossilien. Dieses Bull. Vol. I, Teil 2, 118—132 (1893).

— Om fyndet af gråsål i Ancylusleran vid Skattmansö i Upland. Geol. För. Stockholm Förh. 17, 583—589 (1895).

<sup>7</sup> A. G. NATHORST, Om en fossilförande leraflagring vid Skattmansö i Upland. Geol. För. Stockholm Förh. 15, 539—587 (1893).

— Nya fynd i ancylusleran vid Skattmansö i Upland. Ibid. 17, 691—700 (1895).

der einige dm mächtig ist. Diese Streifung vertont nach oben hin, und der Ton wird völlig homogen und sehr feinkörnig und dicht. Die im folgenden beschriebene Untersuchung ist gerade an diesem Ton als Material ausgeführt.

Noch höher hinauf wird der Ton wieder lockerer (grobkörniger) und zeigt einen Stich ins Bräunliche: er geht allmählich in den jüngeren Litorinatton über.

Das Material der postglazialen Tone rührt hauptsächlich von Fluss- und Wellenerosion an älteren Ablagerungen her, welche nach und nach durch die Landhebung aus dem Meere auftauchten. Die topographischen Karten der betreffenden Gegenden lassen erkennen, dass die Höhen in der nächsten Nähe der Stadt nur etwa 40 Meter erreichen. Etwa 25 km westlich befindet sich ein ziemlich grosses Massiv von einer Höhe von 75—100 Meter, dessen höchste Gipfel etwa 110 Meter erreichen: innerhalb der Höhenkurve von 100 Meter liegen einige zehn Quadratkilometer. Grössere Gebiete von der Höhe von 100 Meter trifft man erst in einem Abstand von 60—70 km (gleichfalls im Westen) an.

Von einigen kleinen Inseln oder Schären in einer Entfernung von 30 km abgesehen, befand sich also beim Eintritt der Ancyluszeit das nächste Ufer 60—70 km von Upsala entfernt. Es ist daraus leicht erklärlich, dass der Ancyluston in dieser Gegend weit vom Ufer abgelagert wurde und daher sehr feinkörnig und von geringer Mächtigkeit war. Später rückte das Ufer in dem Masse, wie das Land sich hob, näher. Genaueres darüber ist leider nicht bekannt: doch sind in diesem Zusammenhang die reichen Fossilfunde zu erwähnen, die zu Anfang der 90-er Jahre in der Nähe von Skattmansö von MUNTHE, NATHORST u. a. gemacht worden sind. Der Fundort ist 30—35 km westlich von Upsala in einer Höhe von 35—40 Meter gelegen.

Bei der Besprechung des fernher kommenden Schlammes des Ancylustons von Upsala muss man auch die Tatsache berücksichtigen, dass das Wasser des Ancylussees süß war. Das Vermögen des Süßwassers, die Tonteilchen lange als Einzelpartikeln suspendiert zu halten, und die kräftige Aggregation durch einen kleinen Zusatz von Salzwasser ist schon längst bekannt und ist auch von HÖGBOM<sup>1</sup> hervorgehoben worden, der mit Tonproben von der Gegend Upsalas gezeigt hat, dass schon ein Salzgehalt von 0,75 % zur Herbeiführung einer schnellen Ausflockung des Tones hinreichend ist.

\* \* \*

Die im folgenden wiederzugebende Untersuchung ist mit einer Tonprobe von der Ziegelei »St Erik« (etwa 1 km nordwestlich von Upsala) als Material ausgeführt worden. Die dortige Tongrube ist etwa 8 Meter

<sup>1</sup> Geol. För. Stockholm Förh. 14, 287 (1895).

über der jetzigen Meeresoberfläche gelegen, und der Ancylostun liegt hier etwa 2 Meter tief, nach unten in Bänderton übergehend und von jüngerem postglazialen Litorinatton bedeckt.

Aus archäologischen Tatsachen ergibt sich, dass das Meeresniveau in dieser Gegend am Ende der Bronzezeit 8—10 Meter höher als jetzt gelegen war. Der Platz, an dem die Tonprobe entnommen worden ist, hat also nur 2 500—3 000 Jahre lang über Wasser gelegen, und unser Ancylostun ist während dieser ganzen Zeit durch eine 2 Meter dicke Tonschicht geschützt gewesen. An der Oberfläche des Tones wachsende Kräuter senden ihre Wurzeln nur 1—1,5 Meter tief hinab.

Es scheint uns daher ausgeschlossen, dass irgendwelche beträchtlichen Verwitterungsprozesse im Ancylostone nach der Zeit, wo er sich ablagerte, stattgefunden hätten, was auch in Einklang mit den folgenden chemischen Untersuchungen steht.

### 3.

#### Die mechanische Zusammensetzung des Ancylostons.

Die Vorbehandlung der Probe zur mechanischen Analyse geschah nach der in »Studien über Tone 3« beschriebenen Normalmethode; die Bestimmung der mechanischen Zusammensetzung wurde nach der in »Studien über Tone 2« mitgeteilten Methode ausgeführt. Um die Verteilungskurve so vollständig und genau wie möglich zu erhalten, führten wir eine 180 Stunden dauernde Registrierung bei 5,5 cm Fallhöhe aus, deren Hauptergebnisse nach den früher angegebenen Bezeichnungen in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Die Resultate der Registrierungen sind in der Fig. 1 durch die *Verteilungskurve* des Ancylostons zwischen  $0,17 \mu$ — $7 \mu$  wiedergegeben. Der kleine Prozentsatz rechts in der Figur besteht aus ziemlich grossen, mit blossem Auge sichtbaren Sandkörnern und ist wohl als Verunreinigung von den oben erwähnten Eisberge oder dergleichen in den Proben zu betrachten.

Das grosse Rechteck links repräsentiert Teilchen kleiner als  $0,17 \mu$ . Es wurden in diesem Gebiet annähernde Bestimmungen der mittleren Teilchengrösse gemacht, wobei Werte in der Nähe von  $100 \mu\mu$  Äquivalentradius erhalten wurden.

Zum Vergleich ist in der Fig. 2 dieselbe Registrierung, auf Teilchenzahl umgerechnet, als sog. Häufigkeitskurve wiedergegeben, worin der gewaltige Anstieg das Vorherrschen der kleinsten Teilchen noch deutlicher zum Ausdruck bringt.

Wie aus der Kurve ersichtlich, gehört dieser Ton zu den vielleicht allerfeinkörnigsten der schwedischen Tone. Der Gehalt an Teilchen gröber als  $2 \mu$  Äquivalentradius ist nur 12,5 %.

Tab. 1.

In der folgenden Tabelle sind die auf Grund der Registrierungen berechneten Daten zur Verteilungskurve sowie die Berechnungen von Teilchenzahl und Oberfläche des Tones zusammengestellt.

Als Längeneinheit ist aus praktischen Gründen  $1 \mu (= 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm})$  gewählt.

Über die Berechnung der folgenden Funktionen vgl. »Studien über Tone 2«.

Es bedeuten:

$rF(r) d(\ln r) = F(r) dr$	= Teilchenmenge	im Radiusintervall $dr$	} alles auf 100 Gramm Ton bezogen
$N(r) dr$	= Teilchenzahl	» » »	
$H(r) dr$	= $\left\{ \begin{array}{l} \text{relative Teilchen-} \\ \text{zahl, wenn sämtliche} \\ \text{Teilchen = 100} \\ \text{gesetzt werden} \end{array} \right\}$	» » »	
$O(r) dr$	= Oberfläche in $\text{cm}^2$	» » »	

$r$ in $\mu$	$rF(r)$	$N(r)$	$H(r)$	$O(r)$ in $\text{cm}^2$	$rF(r)$ nach der Salzsäure- behandlung
7	3,92	$1,45 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^6$	$0,89 \cdot 10^8$	3,1
6	4,65	$3,17 \cdot 10^8$	0,00001	$1,43 \cdot 10^8$	—
5	5,84	$8,27 \cdot 10^8$	0,00003	$2,60 \cdot 10^8$	4,0
4	7,40	$2,56 \cdot 10^9$	0,00009	$5,15 \cdot 10^8$	—
3	9,66	$1,05 \cdot 10^{10}$	0,0004	$1,19 \cdot 10^9$	9,2
2,5	11,0	$2,50 \cdot 10^{10}$	0,0009	$1,96 \cdot 10^9$	10,3
2	12,9	$7,12 \cdot 10^{10}$	0,0025	$0,36 \cdot 10^5$	12,5
1,5	15,9	$27,7 \cdot 10^{10}$	0,01	0,78 »	19,4
1,0	20,2	$1,8 \cdot 10^{12}$	0,06	2,32 »	17,2
0,80	22,1	$4,8 \cdot 10^{12}$	0,17	3,84 »	14,3
0,60	23,3	$15,8 \cdot 10^{12}$	0,54	7,0 »	10,5
0,50	23,7	$33,5 \cdot 10^{12}$	1,15	10,5 »	—
0,40	24,0	$83,0 \cdot 10^{12}$	2,86	16,65 »	6,4
0,30	24,2	$2,65 \cdot 10^{14}$	9,14	30,0 »	—
0,27	29,0	$4,8 \cdot 10^{14}$	16,6	44,1 »	—
0,25	31,8	$7,2 \cdot 10^{14}$	24,8	56,3 »	—
0,23	33,0	$10,4 \cdot 10^{14}$	35,9	69,0 »	—
0,20	30,8	$16,0 \cdot 10^{14}$	55,2	80,2 »	—
0,18	27,0	$22,7 \cdot 10^{14}$	78,3	92,3 »	—
0,17	25,0	$26,5 \cdot 10^{14}$	91,4	96,1 »	—
$\int_0^{0,37} x(r) dr$ $x=N, H, O, F$ bzw.	30,9	$27,30 \cdot 10^{14}$	94,1	$34,3 \cdot 10^5$	—
$\int_0^{10} x(r) dr$	100	$29 \cdot 10^{14}$	100	—	33,3

Teilchen grösser als  $7 \mu = 2,8 \%$  (Verunreinigungen).

Dass dieses Vorkommen von größeren Teilchen auf den mittleren Äquivalentradius geringeren Einfluss hat, zeigt sich noch in einer Bestimmung des für den ganzen Ton geltenden mittleren Radius, die den Wert  $0,149 \mu$  ergab. Diese sämtlichen Werte sind unter der Annahme eines spezifischen Gewichts von  $2,7$  berechnet.

Von etwa  $7 \mu$  an steigt die Kurve langsam bis zu einem schwach ausgeprägten flachen Maximum bei etwa  $0,25 \mu$ , von wo ab die Kurve ins Gebiet der nichtregistrierbaren Anteile ( $31\% < 0,17 \mu$ ) schwach abfällt.

\* \* \*

Mit größeren Mengen dieses Tones wurden Schlämungen ausgeführt, um den Ton in Fraktionen zu zerlegen. Diese wurden bei einer

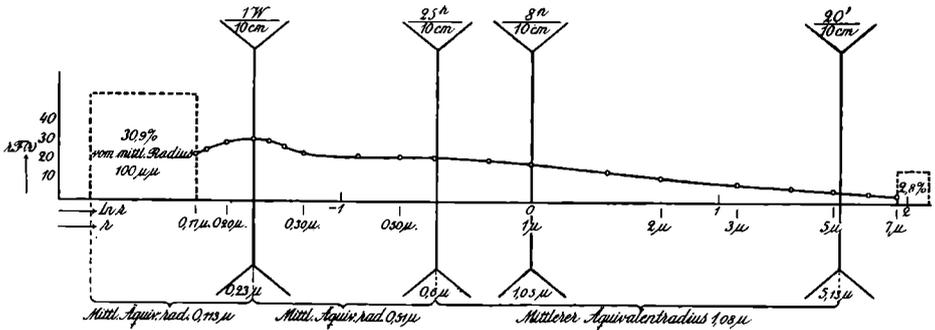


Fig. 1.

Fallhöhe von 10 cm mit Absatzzeiten von 20 Minuten, 8 Stunden, 25 Stunden und 1 Woche bei etwa  $10^{\circ}$  Temperatur gemacht.

Der während einer Zeit von 20 Minuten abgeschiedene Sand wurde mikroskopisch untersucht und erwies sich als ganz überwiegend aus scharfeckigen, glasklaren oder schwach gefärbten Quarzkörnern in der Grösse von  $0,5-0,1$  mm bestehend. Daneben kommen sehr spärlich Feldspatkörner und einige grüne und braune Körner von Epidot und Hornblende vor, die eine ganz frische und klare Oberfläche zeigen, und die etwa von derselben Grösse wie die oben erwähnten Quarzkörner sind. Am meisten treten jedoch einige grosse ( $0,5-1$  mm), braungelbe Körner mit rauher Oberfläche hervor, die von Quarzitsandstein herkommen dürften. Diese Körner sind abgeschliffen und gerundet.

Trotzdem die Schlämungen über drei Monate ausgedehnt wurden, war es nicht möglich, die Trennung der beiden feinsten Fraktionen völlig durchzuführen; denn auch nach 9 Umschlämungen blieb der absiphonierte Anteil nach einer Woche Absatzzeit trübe. Besser ist die Scheidung nach 25 Stunden Absatzzeit durchgeführt, aber die Inkonstanz der Tem-

peratur macht die Grenzen immer ziemlich unsicher, weshalb die Geraden in der Figur, welche die herausgeschlammten Gebiete begrenzen sollten, nicht völlig der Wirklichkeit entsprechen.

Für das rechte Gebiet oder die vereinigten Fraktionen »0,60  $\mu$ —1,05  $\mu$ » und »1,05  $\mu$ —5,13  $\mu$ » wurde der mittlere Äquivalentradius direkt zu 1,076  $\mu$ , für das Mittelgebiet oder »Fraktion 0,23  $\mu$ —0,60  $\mu$ » zu 0,51  $\mu$  und für das Gebiet links oder »Fraktion < 0,23  $\mu$ » zu 0,113  $\mu$  bestimmt.

Über die Bestimmungsmethode vgl. Abschnitt 5.

#### 4.

### Die chemische Zusammensetzung des Ancylostons.

In Verbindung mit der geologischen Aufnahme Mittelschwedens in den 50-er und 60-er Jahren wurde eine grosse Menge chemischer Tonanalysen ausgeführt, die von ERDMANN 1868 zusammengestellt wurden.<sup>1</sup> Diese Analysen sind leider in einer Zeit gemacht worden, wo man noch nicht den Unterschied zwischen Ancyloston und Litorinaton kannte; sie sind beide unter dem gemeinschaftlichen Namen »åkerlera» (Ackerlehm) zusammengefasst. Der Farbenunterschied zwischen »undre» (unterer) und »öfre» (oberer) åkerlera war zwar bekannt, aber in der Analysentabelle ist nur ausnahmsweise angegeben, aus welcher Schicht die Probe stammt.

Dazu kommt noch, dass die meisten Analysen nicht auf gewöhnliche Weise durch Aufschluss mit Soda-Pottasche, sondern durch Sieden mit starker Säure (HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bis zu völliger Entfärbung des in der Analysentabelle als »Sand» bezeichneten Rückstandes ausgeführt sind. Nach diesem Sieden wurde dann die Lösung nach üblichen Methoden analysiert. Von den 40 wiedergegebenen Analysen sind nur 6 durch Aufschluss mit Soda-Pottasche ausgeführt worden.

Um jedoch eine Vorstellung von der Zusammensetzung des »Sandes» zu erhalten, haben wir teils das Mittel zwischen diesen 6 vollständigen Analysen, teils das von 10 anderen aufs Geratewohl gewählten Analysen unter den 34 übrigen berechnet. Die Resultate sind unten in Tab. 2 angegeben, wo der Unterschied zwischen den Werten der ersten und der zweiten Kolumne als »Differenz» angeführt ist:

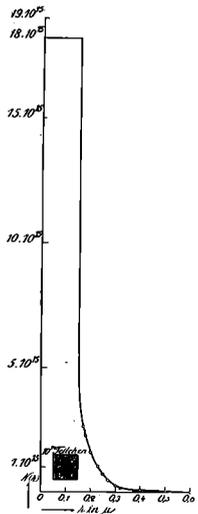


Fig. 2.

<sup>1</sup> A. ERDMANN, Bidrag till kändedom om Sveriges quartära bildningar. Stockholm 1868.

Tab. 2.

	Aufschluss mit K } CO <sub>3</sub> Na }	Sieden mit Säure	Differenz
»Sand« . . . . .	—	56,07%	—
SiO <sub>2</sub> . . . . .	60,97 %	19,10	41,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,14	8,77	8,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,76	6,10	0,33
FeO . . . . .	2,67		
CaO . . . . .	2,30	1,22	1,08
MgO . . . . .	2,79	1,88	0,91
K <sub>2</sub> O . . . . .	5,53	1,09	3,75
Na <sub>2</sub> O . . . . .		0,69	
MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } SO <sub>3</sub> , Cl } . . . .	4,91	4,20	—
Glühverlust			
	100,07	99,12	—

Hieraus ergibt sich, dass der als »Sand« angegebene Bestandteil ausser Kieselsäure auch Aluminium, Calcium, Magnesium und Alkalien enthalten hat. Allem nach zu urteilen, besteht er also aus Quarz, Feldspat, ein wenig Hornblende und Olivin (der Gehalt an Mg spricht dafür).

Später hat sich A. VESTERBERG mit Untersuchungen dieser Tone beschäftigt,<sup>1</sup> aber auch seine Resultate sind unvollständig (die Analysensumme ist nur 95,32 %; die Alkalien sind nicht bestimmt).

In Tab. 3 sind angegeben die Resultate unserer Analysen sowohl für den natürlichen Ton (von dem Sand befreit, der während 20 Minuten sedimentiert), als auch für die vier Fraktionen, die durch Schlammung während 1) 8 Stunden, 2) 25 Stunden, 3) einer Woche und 4) das, was nicht in einer Woche ausfällt, erhalten wurden:

<sup>1</sup> Verhandlungen d. II. Agrogeologenkonferenz, Stockholm 1911, S. 209. Siehe auch Führer dazu (Sthlm. 1910), S. 168.

Tab. 3.

	Ungeschlämmter Ton	Fr. 5,13 $\mu$ —1,05 $\mu$	Fr. 1,05 $\mu$ —0,60 $\mu$	Fr. 0,60 $\mu$ —0,23 $\mu$	Fr. < 0,23 $\mu$
SiO <sub>2</sub>	51,4	69,5	64,0	59,1	50,2
TiO <sub>2</sub>	0,7	1,0	0,8	0,8	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,2	9,8	19,2	20,8	27,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1	8,2	5,6	7,7	13,5
CaO	2,3	2,5	2,6	2,5	2,3
MgO	4,8	3,0	2,0	1,5	0,8
MnO	0,1	—	0,1	—	—
K <sub>2</sub> O	5,3	3,8	4,3	4,8	5,4
Na <sub>2</sub> O	1,4	2,1	1,7	2,1	0,7
	100,3	99,9	100,3	99,3	100,2

Diese und die übrigen Analysen in dieser Arbeit sind nach W. F. HILLEBRAND ausgeführt.<sup>1</sup> In der Hauptprobe, die mit Soda aufgeschlossen wurde, wurden Kieselsäure, Aluminium, Eisen (massanalyt. mit KMnO<sub>4</sub>), Calcium, Magnesium, Titan und Mangan (die beiden letzten kolorimetrisch) bestimmt. In besonderen Proben wurden die Alkalien nach LAWRENCE SMITH und das Wasser nach BRUSH-PENFIELD bestimmt. Einzelne Bestimmungen sind von dem einen von uns (R.) durch Doppelbestimmungen kontrolliert worden.

Schon beim ersten Überblick kann man einen erstaunlich grossen Unterschied in der Zusammensetzung der gröberen und der feineren Körner wahrnehmen. Der grosse Kieselsäuregehalt der grössten Fraktion, gleichzeitig mit dem verhältnismässig kleinen Gehalte von Aluminium, macht es wahrscheinlich, dass ein grosser Teil der Kieselsäure hier als Quarz vorkommt. Mit abnehmender Körnergrösse nimmt auch der Kieselsäuregehalt schnell ab, wogegen gleichzeitig Aluminium und Eisen zunehmen. Bemerkenswert ist die grosse Konstanz des Gehaltes an Calcium, Magnesium und Alkalien.

Ebenso ergibt sich die grosse Übereinstimmung des ungeschlämmten Tones mit der feinsten Fraktion (< 0,23  $\mu$ ); bei dieser wie bei anderen Erscheinungen tritt das Vorherrschen der kleinsten Partikel deutlich hervor.

Es ist leider unmöglich, nach üblichen petrographischen Berechnungsmethoden die mineralische Zusammensetzung des Tones zu ermitteln; der beträchtliche Gehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den feinsten Fraktionen zwingt uns jedoch, das Vorkommen irgendwelcher Verwitterungsminerale

<sup>1</sup> Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine. Leipzig 1910.

zu vermuten. Hornblende- und Glimmerminerale, die den fraglichen Gehalt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aufweisen, kommen zwar vor, aber sie erfordern meistens einen höheren Gehalt von CaO und Alkalien, als die Analysen ergeben.

Diese sehr feinkörnigen Verwitterungsprodukte stammen wahrscheinlich aus den tonhaltigen Silurgesteinen des Bottnischen Busens, welche neben Zermahlungsprodukten der Grundgebirgsgesteine das Material zum Ancyloston ebenso wie zum Bändertone gegeben haben; eine quartäre Verwitterung scheint ausgeschlossen (vgl. S. 140).

In diesem Zusammenhang sei auch die Untersuchung erwähnt, die auf Anregung A. G. HÖGBOM's vor einigen Jahren von R. WIDMAN ausgeführt wurde.<sup>1</sup> Um die Bildungsbedingungen unserer quartären Tone zu beleuchten, unternahm er einige Zertrümmerungs- und Schlammungsversuche mit Proben von zwei schwedischen Graniten. Die gewonnenen Schlammfraktionen wurden dann analysiert. Von jedem Granit wurden fünf Fraktionen bereitet: die Fallzeiten und Körnergrößen (nach Angabe des Verfassers) sind unten wiedergegeben:

I sedimentiert nicht in $2\frac{1}{2}$ Stunden . . . . .	2 $\mu$ — 7 $\mu$
II » » » $\frac{1}{2}$ Stunde . . . . .	7 $\mu$ — 15 $\mu$
III » » » einer Minute . . . . .	15 $\mu$ — 37 $\mu$
IV fällt nahezu augenblicklich, nur durch kräftiges Schütteln und sofortiges Abgiessen erhältlich . . . . .	37 $\mu$ —III $\mu$
V Die noch gröberen Körner lassen sich überhaupt nicht in Wasser aufschlämmen . . . . .	> III $\mu$

Die Hauptresultate der chemischen Analysen WIDMAN's sind in der Tabelle 4 unten wiedergegeben; auch hier zeigt es sich, dass die Kieselsäure in den gröberen Proben, das Aluminium und das Calcium dagegen in den feineren vorwiegt. Zu bemerken ist ferner eine kleine Steigerung des Eisengehaltes in den gröberen Proben.

Bezüglich der Temperatur bei der Schlammung ist nichts erwähnt; die Fallhöhe ist auch nicht angegeben, nur dass das Gefäß bis zu einer Höhe von 13 cm gefüllt und das Wasser samt Suspension nach beendeter Sedimentation mit einem Heber abgezogen wurde. Da die angegebenen Körnergrößen uns etwas zu hoch berechnet scheinen, haben wir die Werte nach der Stokes'schen Gleichung nachgerechnet und dabei die Temperatur von  $14$ — $20^\circ$  und eine Fallhöhe von 9—12 cm vorausgesetzt. Wir erhielten dabei nachstehende Werte:

Während $2\frac{1}{2}$ Stunden fallen die Körner . . . . .	> $1,85\ \mu \pm 0,2\ \mu$
» $\frac{1}{2}$ Stunde » » » . . . . .	> $4,44\ \mu \pm 0,5\ \mu$
» einer Minute » » » . . . . .	> $22,65\ \mu \pm 2,5\ \mu$

<sup>1</sup> Experiments with granitic powder to illustrate the composition of some quaternary clays in Sweden. Dieses Bull., Vol. VIII, 184, Uppsala 1908.

Tab. 4.

	Ragunda-Granit			Upsala Granit				
	Granit	> 22,65 $\mu$	< 1,85 $\mu$	Granit	> 22,65 $\mu$	22,65 $\mu$ —4,44 $\mu$	4,44 $\mu$ —1,85 $\mu$	< 1,85 $\mu$
SiO <sub>2</sub>	70,70	72,19	66,31	66,10	68,15	65,03	—	61,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,33	13,53	15,05	15,40	12,90	—	15,28	16,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,73	3,46	2,22	5,66	6,70	—	6,32	5,97
FeO	0,69							
MnO	0,13	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0,49	0,44	0,71	2,29	2,66	—	—	2,04
CaO	1,15	0,81	2,23	4,23	3,79	—	—	4,38
Na <sub>2</sub> O	4,94	3,63	4,46	3,01	1,91	2,44	2,80	2,54
K <sub>2</sub> O	4,41	5,49	7,02	3,34	3,91	3,93	4,13	4,90
Glühverlust	1,49	0,53	2,39	1,10	1,15	1,18	2,83	3,36
	99,86	100,08	100,39	101,13	101,17			100,97

Unbeeinträchtigt bleibt jedoch das Hauptresultat der Untersuchung WIDMAN's bestehen: der Quarz wiegt in den gröberen Körnern vor, der Feldspat dagegen in den feineren. Von den »dunklen« Mineralien scheint der Magnetit hauptsächlich in den gröberen Körnergrößen vorzukommen, die Hornblende und der Glimmer in den feineren.

\* \* \*

Der besseren Übersicht halber haben wir in Fig. 3 unseren wichtigsten analytischen Ergebnisse in einer graphischen Figur zusammengestellt. Diese wurde auf folgendem Wege erhalten.

In der Verteilungskurve (Fig. 1) sind, um nicht eine allzu gedrängte Figur zu erhalten, die Ordinaten dreimal vergrößert. Hiernach wurde die Fläche innerhalb jeder Fraktion ausgemessen und = 100 gesetzt, wonach dieselbe je nach den analytischen Ergebnissen konform zur Verteilungskurve in Gebiete zerlegt wurde, wovon jedes einzelne proportional der betreffenden Prozentmenge Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgemessen wurde. Man gewinnt hierdurch ein anschauliches Bild von der Abnahme der Kieselsäure, Zunahme des Aluminiums usw. Der freie, nicht schraffierte obere Teil entspricht dem Gehalt an Alkalien und Kalk, der doppelt schraffierte unten dem Eisenoxyd usw.

In Wirklichkeit ändert sich ja der SiO<sub>2</sub>-Gehalt nicht sprungweise, wie in der Figur, sondern kontinuierlich mit abnehmender Teilchengröße. Die chemische Analyse lässt sich aber nicht wie die mechanische *kontinuierlich* ausführen, sondern muss sich notwendigerweise auf Fraktionen beschränken.

Die Anschaulichkeit einer graphischen Darstellung von Tonalysen auf obige Weise ist aber ohne weiteres ersichtlich, da hierdurch der *Zusammenhang* zwischen mechanischer und chemischer Zusammensetzung genügend klar zur Geltung kommt.

5.

Die Einwirkung von Salzsäure auf den Ancyloston.

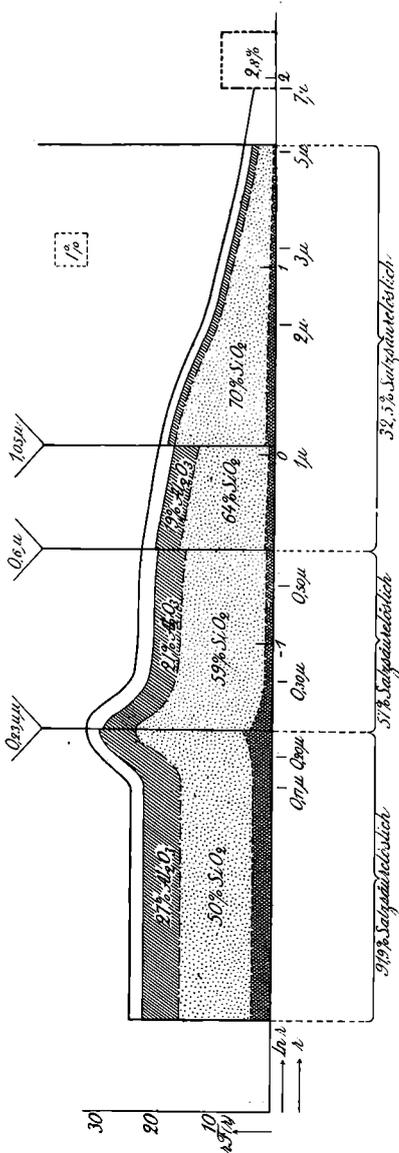


Fig. 3.

Dieser Teil der Untersuchung wurde nicht nur unternommen, um diejenige Menge von Pflanzennährstoffen zu bestimmen, welche durch die Salzsäuremethode aus den Bodenablagerungen herausgelöst werden kann, sondern wir bemühten uns auch zu erforschen, wie weit sich das Lösungsvermögen der heissen Salzsäure auf die kleinsten Teilchen erstreckt, und festzustellen, was zurückbleibt.

Wir bestimmten daher die Verteilungskurve des unfraktionierten Tonnes vor und nach der Extraktion. Ferner die mittlere Teilchengröße und die Zahl der Teilchen vor und nach der Extraktion sowohl beim unfraktionierten Ton als auch bei den Fraktionen » < 0,23 µ », » 0,23—0,60 µ » sowie bei » 0,60—1,05 µ » + » 1,05—5,13 µ » zusammengenommen.

Aus den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Analysen geht hervor, dass die chemische Zusammensetzung in dem Verteilungsgebiet wechselt, und dass der Ton um so SiO<sub>2</sub>-ärmer wird, je mehr man sich den kleinsten Teilchen nähert. Die Mineralassoziation wechselt daher mit der Teilchengröße, aber das Vorkommen von besonderen Verwitterungsmineralien in grösserer Menge scheint durch die genetische Bildung des Tonnes ziemlich ausgeschlossen.

Was die verwendete Extraktionsmethode betrifft, so hat man sich bekanntlich über eine Normalmethode noch nicht geeinigt. Wir hielten aber die HILGARD'sche Methode, d. h. Erwärmen im Wasserbade während 100 Stunden mit einer Säure vom spez. Gewicht 1,12, für unsere Zwecke am meisten geeignet, da beim Kochen über offener Flamme sicherlich die Heftigkeit des Kochens auf die Löslichkeit von Einfluss ist. Ferner ist ja der Lösungsvorgang ein zeitlicher Prozess, der anfangs schnell, später immer langsamer verläuft. Die Lösungsgeschwindigkeit wird mit der Zeit immer kleiner und muss sich offenbar entweder Null oder einem konstanten, sehr kleinen Werte asymptotisch nähern. Je länger erwärmt wird, desto näher kommt man dieser Endgeschwindigkeit, und da HILGARD's Methode unter den zum internationalen Gebrauch vorgeschlagenen die längste Einwirkungsdauer hat, so halten wir diese für die am meisten »natürliche Grenze«, obschon damit ja gar nicht behauptet werden soll, dass man durch diese Kochdauer die konstante Lösungsgeschwindigkeit erreicht.<sup>1</sup>

Die Behandlung mit Salzsäure wurde folgendermassen ausgeführt.

Nach beendigter Schlämmung lagen der unfraktionierte Ton und die drei Fraktionen »5,13  $\mu$ —0,60  $\mu$ «, »0,60  $\mu$ —0,23  $\mu$ « und »< 0,23« in konzentrierten Suspensionen vor. Der Gehalt dieser vier Suspensionen wurde durch Abdampfung von gemessenen Mengen, Trocknung und Wägung der Rückstände bestimmt. Danach wurden in 4 Erlenmeyerkolben von einem Inhalt von 500 ccm so grosse Mengen der Suspensionen gegossen, wie sie 2 Gramm Ton entsprachen, und es wurde so viel Salzsäure (reine, vom sp. Gew. 1,19) hinzugefügt, dass der Gehalt an Salzsäure etwa 25 % wurde (sp. Gew. 1,12). Die Kolben wurden mit Uhrgläsern bedeckt und derart in ein Wasserbad gestellt, dass das Wasser bis zu ihrer halben Höhe hinaufreichte. Das Wasser wurde zu lebhaftem Sieden erwärmt, und es wurde 8 Tage hindurch je 12—14 Stunden lang gekocht, so dass die gesamte Kochdauer genau 100 Stunden betrug. Die Kolben wurden täglich einige Male aus dem Wasser genommen und gut geschüttelt.

Schon am ersten Tag war ein deutlicher Unterschied im Lösungsverlauf erkennbar; die kleinste Körnergrösse (»Fraktion < 0,23  $\mu$ «) hatte eine reichliche, flockige Fällung von Kieselsäuregel ausgeschieden, und die Lösung war stark gelb gefärbt ( $\text{FeCl}_3$ ). Die grobkörnigen Fraktionen waren viel weniger angegriffen und zeigten bedeutend schwächere Färbung. Der ungeschlämmte Ton schloss sich am nächsten der feinsten Fraktion an; die Gelbfärbung war jedoch ein wenig schwächer.

Nach beendetem Kochen wurden die Lösungen abgegossen, die Rückstände zuerst mit warmem, schwach angesäuertem Wasser gewaschen und dann während 15 Minuten mit einer wässrigen Lösung von 5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,5 %  $\text{NaOH}$  gekocht (um die ausgefällte kolloide Kieselsäure in

<sup>1</sup> Vgl. die Diskussionen in Intern. Mitt. f. Bodenkunde 4, 271—327 (1914); 5, 25—53, 127—154 (1915).

Lösung zu bringen). Der Rückstand wurde am besten durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt.

Von jeder Probe lagen also zwei Lösungen (eine saure und eine alkalische) und ein Rückstand vor. Die zusammengehörigen Lösungen wurden vereinigt und auf  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  analysiert (siehe unten). Die vier Rückstände wurden in reinem Wasser suspendiert, und nach Abnehmen aliquoter Mengen (zur Bestimmung der Körnergrösse) wurde abgedampft, getrocknet, gewogen und analysiert ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Um das Zusammenballen der Körner bei der Teilchengrössebestimmung zu verhindern, wurden die vier Suspensionen mit kleinen Mengen Ammoniak versetzt. Ihre Verdünnung wird unten bei der Erörterung der Grössenbestimmung angegeben.

Die Gewichte der vier Rückstände sind in Tab. 5 absolut und in Prozenten der ursprünglichen Probemenge angegeben.

Tab. 5.

Ausgangsmenge 2 Gramm	Rest nach der Behandlung	
	Gewicht	%
Ungeschlämmter Ton	0,6693 Gramm	33,5
Fraktion $5,13 \mu - 0,60 \mu$	1,3507 "	67,5
» $0,60 \mu - 0,23 \mu$	0,8608 "	43,0
» $< 0,23 \mu$	0,1610 "	8,1

Sämtliche Rückstände waren völlig entfärbt; bei Fällung des Aluminiumhydrats wurde bemerkt, dass dasselbe rein weiss (also ganz eisenfrei) war. Schon bei der Teilchengrösse » $5,13 \mu - 0,60 \mu$ » sind also die »dunklen« Mineralien bei Kochen mit Salzsäure löslich.

Die Resultate der Analyse sind unten zusammengestellt; die Zahlen geben % der Probemenge (2 Gramm) an.

Tab. 6.

	Ungeschl. Ton		Fr. » $5,13 \mu - 0,60 \mu$ «		Fr. » $0,60 \mu - 0,23 \mu$ «		Fr. » $< 0,23 \mu$ «	
	Lösung	Rückst.	Lösung	Rückst.	Lösung	Rückst.	Lösung	Rückst.
$\text{SiO}$ . . . . .	30,5	24,7	15,7	52,7	27,9	31,2	35,9	4,1
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	24,5	5,2	11,7	9,5	19,8	7,3	33,5	nicht best.
$\text{CaO}$ . . . . .	1,8	nicht best.	1,6	nicht best.	1,1	nicht best.	1,5	nicht best.

Beim Vergleich dieser Tabelle mit Tab. 3, S. 145 fällt es sogleich in die Augen, dass nur etwa  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen Gehaltes an Calcium ausgelöst wurde, was auf das Vorkommen von Feldspat, Muscovit oder dgl. in dem Rückstand deutet.

\* \* \*

Ehe auf die Ergebnisse näher eingegangen wird, ist es vielleicht hier am Platze, auf die Bestimmungsmethode der mittleren Teilchengrösse näher einzugehen. Es wurde die bekannte ZSIGMONDY-SIEDENTOPF'sche Methode benutzt. Wir denken uns die Teilchen als Kugeln von mittlerem spez. Gew.  $S$  und bezeichnen den mittleren Äquivalentradius mit  $r$ . Wenn man nun ein kleines Volumen  $v$  ccm der verdünnten Suspension des Tons optisch abgrenzt, so ist, wenn  $p$  die Konzentration der dispersen Phase in g/ccm und  $n$  die Zahl der Teilchen in dem Volumen  $v$  bedeutet, der Radius  $r$  nach der Gleichung<sup>1</sup>

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{v \cdot p}{S \cdot n}}$$

zu berechnen.

Als spez. Gewicht wurde stets 2,7 verwendet.  $v$  wird hierbei in ccm ausgedrückt. Es ist für vorliegenden Zweck besser,  $r$  in  $\mu\mu$  auszudrücken, und man hat hierbei  $r$  mit  $10^7$  zu multiplizieren.

Als Ultramikroskop wurde das Spaltultramikroskop verwendet, wobei als Beleuchtung Bogenlicht, als Okular Huygens Nr. 4, als Objektiv Zeiss D\* (Wasserimmersion) verwendet wurden. Die grösste Fehlerquelle bei den Teilchengrösßenbestimmungen liegt vielleicht darin, dass man bei verschiedenen Versuchen den Spalt nicht mit völliger Genauigkeit auf dieselbe Breite einstellen kann. Um diesen Fehler zu eliminieren, wurden zwei auf gewöhnliche Weise montierte Spalte benutzt, wovon der eine bei den Einstellungen usw. verwendet wurde, der andere während der ganzen Untersuchung fest auf eine konstante Breite, welche einer Tiefe des Lichtkegels von  $2 \mu$  entsprach, eingestellt war. Der erste Spalt wurde bei den Auszählungen stets gegen diesen Spalt mit konstanter Breite ausgewechselt. Die verwendete Okularblende entsprach bei der fraglichen Vergrößerung einem quadratischen Querschnitt von  $192 \mu^2$ , so dass das abgegrenzte Flüssigkeitsvolumen  $384 \mu^3$  ausmachte.

Für die gröberen Fraktionen konnte diese Methode nicht gut gebraucht werden, weil die Teilchen während der Beobachtung sedimentieren und aus dem Gesichtsfeld verschwinden. Dass dies bei den grössten Teilchen der unfractionierten Proben auch der Fall ist, bleibt, wie ein Blick

<sup>1</sup> Die Herleitung dieser Gleichung wird ja einfach durch Gleichsetzen der gravimetrisch bestimmten Gewichtsmenge und der aus der Teilchenzahl berechneten erhalten.

auf Fig. 2 lehrt, ziemlich belanglos, da der Einfluss derselben auf die mittlere Teilchenzahl kaum bemerkbar wird. Dagegen wirken sie auf die Gewichtskonzentration und daher auf den Wert des mittleren Äquivalentradius stark ein, was zur Demonstration der ziemlich grossen Willkürlichkeit solcher Bestimmungen, wenn die Verteilungskurve ziemlich flach ist, dienen kann.<sup>1</sup>

Die Verschiedenheit in der Bestimmungsmethode bei den gröberen Fraktionen bestand nun darin, dass das Volumen  $v$  nicht *optisch*, sondern *mechanisch* abgegrenzt wurde, indem ein Tropfen der Suspension in die Kammer eines sog. Blutkörperchenzählapparates gebracht wurde. Diese besteht aus einem Objektträger, der eine 0,2 mm tiefe Aushöhlung aufweist. Der Boden ist mit einem Netzwerk versehen, so dass man kleine Rechtecke von 0,0025 mm<sup>2</sup> erhält. Wenn die Teilchen hier sedimentieren, so lagern sie sich auf dem Boden, und man kann bei geeigneter Einstellung unter Verwendung eines Paraboloidkondensors für Dunkelfeldbeleuchtung sämtliche Teilchen zählen.

Die Formel für die Berechnung ist ja hier die gleiche. Dass bei feinkörnigeren Suspensionen die Benutzung des Spaltultramikroskops vorzuziehen ist, hat seine Ursache darin, dass jene auf dem Objektträger leicht koagulieren und sich in den Ritzen des Netzwerkes zu Aggregaten von mehreren Einzelteilchen zusammenballen, was die Auszählung erschwert.

\* \* \*

Nachdem die Arbeitsmethode erläutert worden, wollen wir die Ergebnisse ein wenig näher diskutieren.

I A. *Der natürliche Ancylostom* ergab für  $v = 384 \mu^3$  als Mittel 1,24 Teilchen für eine Suspension mit

$$\frac{1}{100} \cdot \frac{6}{500} \text{ g pro ccm,}$$

somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 384 \cdot 10^{-12} \cdot 6}{4 \pi \cdot 2,7 \cdot 1,24 \cdot 100 \cdot 500}} \text{ cm} = 148,7 \mu\mu.$$

Die obigen Daten geben als Teilchenzahl  $N$  pro 2 Gramm Ton

$$N = 53,82 \cdot 10^{12}.$$

Durch Integration der  $N$ -Funktion (vgl. Tab 1.) zwischen 0 und 10  $\mu$  erhält man den Wert

$$N = 58 \cdot 10^{12}.$$

<sup>1</sup> Allzu genau ist keine von diesen Methoden, und Abweichungen von 10 Prozent liegen wohl innerhalb der Fehlergrenzen.

Hieraus in Verbindung mit den in Fig. 1 und 2 mitgeteilten Kurven ist ersichtlich, dass die Hauptmenge der Teilchen unter  $150 \mu\mu$  liegt, dass somit der »Rest von Teilchen, deren Verteilung nicht bestimmt werden konnte«, aus ausserordentlich kleinen Teilchen besteht.

### I B. *Der natürliche Ancyloston nach der Salzsäurebehandlung.*

Für  $v = 0,0005 \text{ mm}^3$  wurde als Mittel  $11,2$  Teilchen gefunden. Die Suspension enthielt

$$\frac{0,669}{250} \cdot \frac{2}{100} \text{ g pro ccm,}$$

somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,669 \cdot 2}{4 \pi \cdot 2,7 \cdot 11,2 \cdot 250 \cdot 100}} \text{ cm} = 595,6 \mu\mu.$$

$N = 0,28 \cdot 10^{12}$  pro  $0,669 \text{ g}$ , was den Rest der mit Salzsäure behandelten Probe ( $2 \text{ g}$ ) ausmacht.

Somit sind  $(53,82 - 0,28) \cdot 10^{12} = 53,54 \cdot 10^{12}$  oder  $\frac{99}{100}$  von den Teilchen aufgelöst, und der Rest, welcher gewichtsprozentisch  $33,5 \%$  ausmacht, besteht aus Teilchen mit einem mittleren Äquivalentradius von etwa  $0,6 \mu$ . Die Hauptmenge des Restes besteht jedoch aus Teilchen von etwa  $1 \mu$ , und nur dem Umstand, dass ein kleiner Rest (von etwa  $2 \%$  der ursprünglichen Menge) aus ganz kleinen Teilchen zusammengesetzt ist, verdankt der Mittelwert seinen relativ niedrigen Wert. Die chemische Zusammensetzung dieses Restes wird weiter unten näher erörtert.

Wir können vorläufig aus diesen Bestimmungen I A und B den Schluss ziehen, dass alle oder richtiger (vgl. unten S. 158) fast alle Teilchen kleiner als etwa  $0,4 \mu$  durch die Säure völlig aufgelöst sind. Wären solche in grösserer Menge in dem Reste vorhanden, so würde der mittlere Äquivalentradius nicht so hoch wie  $0,6 \mu$  ausfallen.

Von den grösseren Teilchen sind wohl etliche ebenfalls angegriffen und haben vielleicht jetzt einen kleineren Äquivalentradius als vorher. Aus obigen zwei Berechnungen lassen sich jedoch keine sicheren Schlüsse hierüber ziehen.

### II A. *Die Schlammfraktion $< 0,23 \mu$ .*

Für  $v = 384 \mu^3$  wurde als Mittelwert  $n = 2,84$  Teilchen für eine Suspension mit  $\frac{1}{100} \cdot \frac{6}{500} \text{ g pro ccm}$  gefunden, somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 384 \cdot 10^{-12} \cdot 6}{4 \mu \cdot 2,7 \cdot 2,84 \cdot 100 \cdot 500}} \text{ cm} = 112,8 \mu\mu.$$

$N = 123,1 \cdot 10^{12}$  Teilchen pro 2 Gramm.

Dieser Wert steht in ziemlich gutem Einklang mit der Verteilungskurve. Dass die größeren,  $> 0,3 \mu$  grossen Teilchen so wenig auf den mittleren Äquivalentradius einwirken, ist auf dieselben Gründe zurückzuführen, die bei der Diskussion der Fig. 2 hervorgehoben wurden.

Für die Teilchenzahl  $N$  ist zu berücksichtigen, dass dieselbe für zwei Gramm der Schlämffraktion und nicht für zwei Gramm des natürlichen Tones berechnet ist. Die Integration der  $N(r)$ -Funktion zwischen  $0 - 0,23 \mu$  ergibt  $2833 \cdot 10^{12}$  Teilchen pro 100 g ungeschlämmten Ton. Dies entspricht 45,6 Gramm (%) der Teilfraktion  $> 0,23 \mu$  oder  $N = 124 \cdot 10^{12}$  Teilchen pro 2 Gramm in guter Übereinstimmung mit obigem Wert.

## II B. Die Schlämffraktion $< 0,23 \mu$ nach der Salzsäurebehandlung.

Für  $v = 384 \mu^3$  wurde als Mittelwert  $n = 0,85$  Teilchen für eine Suspension mit  $\frac{0,161}{200} \cdot \frac{3}{25}$  g pro ccm gefunden, somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 384 \cdot 10^{-12} \cdot 0,161 \cdot 3}{4 \pi \cdot 2,7 \cdot 0,85 \cdot 200 \cdot 25}} \text{ cm} = 156,8 \mu\mu.$$

$N = 3,69 \cdot 10^{12}$  Teilchen pro 0,161 g, welche den Rest der 2 g unter II A nach der Salzsäurebehandlung ausmachten.

Durch Vergleichen der Ergebnisse unter II A und II B sehen wir wiederum, dass von den  $123,1 \cdot 10^{12}$  Teilchen vor der Salzsäurebehandlung nur  $3,69 \cdot 10^{12}$ , somit etwa  $\frac{3}{100}$ , zurückbleiben, und dass ferner der Rest eine mittlere Teilchengrösse von etwa  $0,157 \mu$  aufweist.

Der ungelöste Rest war (nach gelindem Glühen, um etwas organische Substanz zu zerstören) völlig weiss und enthielt keine Spar von Eisen oder dunklen Mineralien.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass von Teilchen kleiner als  $0,3 \mu$  sämtliche eisenhaltigen und dunklen Mineralien völlig aufgelöst werden. Von den übrigen Mineralien werden die kleinsten Teilchen entweder aufgelöst oder irgendwie verändert, wobei ein kleiner Rest (8 % nach Gewicht) von Teilchen etwa der Grösse  $0,2 \mu$  zurückbleibt. Quarzkörner dürften kaum angegriffen werden und bilden einen Hauptbestandteil des Restes.

## III A. Die Schlämffraktion $0,23 - 0,60 \mu$ .

Für  $v = 0,0005 \text{ mm}^3$  wurde als Mittelwert  $n = 6,65$  Teilchen für eine Suspension mit  $\frac{1}{100} \cdot \frac{1}{500}$  g pro ccm gefunden, somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot \pi \cdot 2,7 \cdot 6,65 \cdot 100 \cdot 500}} \text{ cm} = 510,4 \text{ } \mu\mu.$$

$N = 1,33 \cdot 10^{12}$  Teilchen pro 2 Gramm.

Der erhaltene Wert steht ganz in Übereinstimmung mit der Herstellung durch Schlammung. Ein kleiner Prozentsatz von Teilchen  $> 0,6 \mu$  dürfte jedoch vorkommen und wirkt auch auf den Mittelwert für den Äquivalentradius ein.

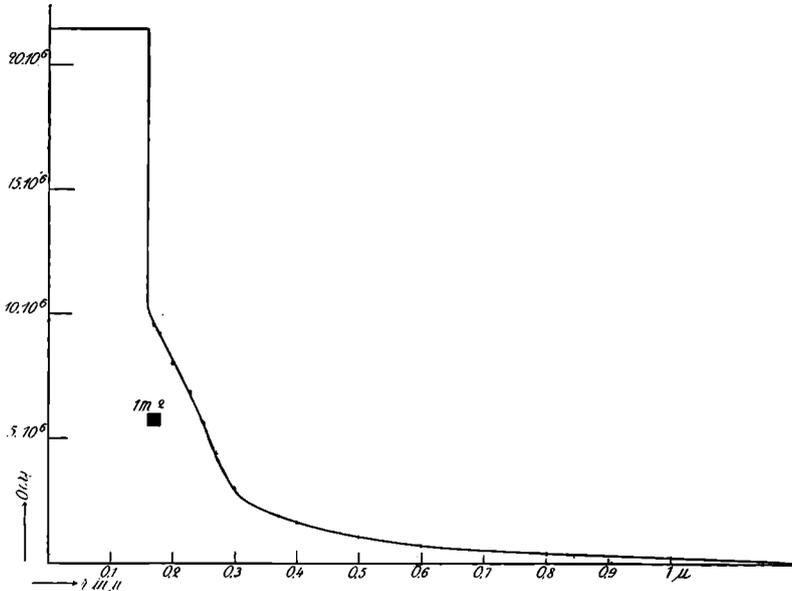


Fig. 4.

### III B. Die Schlammfraktion $0,23 - 0,60 \mu$ nach der Salzsäurebehandlung.

Für  $v = 0,0005 \text{ mm}^3$  wurde als Mittelwert  $n = 7,2$  Teilchen für eine Suspension mit  $\frac{0,8608}{200} \cdot \frac{1}{100} \text{ g}$  pro ccm gefunden, somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,8608}{4 \cdot \pi \cdot 2,7 \cdot 7,2 \cdot 100 \cdot 200}} \text{ cm} = 641,7 \text{ } \mu\mu.$$

$N = 0,288 \cdot 10^{12}$  Teilchen pro  $0,8608 \text{ g}$  ist der Rest von den  $2 \text{ g}$  mit Salzsäure behandeltem Material.

Der Vergleich zwischen III A und III B lehrt, dass von den Teilchen etwa  $\frac{78}{100}$  aufgelöst sind, was etwa  $57 \%$  nach Gewicht entspricht.

Es sind auch hier die kleinsten Teilchen, wohl etwa bis zu  $0,4 \mu$  verschwunden, so dass der Mittelwert des Restes jetzt auf  $0,64 \mu$  gestiegen ist. Die chemische Untersuchung des Restes lehrt, dass derselbe auch jetzt keine dunklen Mineralien enthält, so dass es wohl hauptsächlich eben diese sind, welche aufgelöst werden.

Man darf aber nicht vergessen, dass die Einwirkung nicht nur in einer Auflösung der kleinsten Teilchen und Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure unter eventueller Aggregation, worauf der Mittelwert  $0,64 \mu$  deutet, besteht. Hand in Hand hiermit geht auch ein Angriff auf die grösseren Teilchen, wodurch diese sozusagen abgeschliffen werden und einen mit der Zeit immer kleiner werdenden Äquivalentradius erhalten.

#### IV A. Die Schlammfraktion $0,60-5 \mu$ .

Für  $v = 0,0005 \text{ mm}^3$  wurde als Mittelwert  $n = 3,55$  Teilchen für eine Suspension mit  $\frac{1}{100} \cdot \frac{1}{100} \text{ g}$  pro ccm gefunden, somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot \pi \cdot 2,7 \cdot 3,55 \cdot 100 \cdot 100}} \text{ cm} = 1076 \mu\mu.$$

$N = 0,142 \cdot 10^{12}$  Teilchen pro 2 g. Der durch »Integration« erhaltene Wert ist  $0,122 \cdot 10^{12}$ .

Der Verlauf der Kurven in Fig. 1 u. 2 lehrt, dass, trotzdem Teilchen noch bis zu  $r = 5 \mu$  vorkommen, doch Teilchen grösser als  $2 \mu$  relativ spärlich sind. Der erhaltene Mittelwert, etwa  $1 \mu$ , liegt daher nicht allzu-sehr von der Grenze der kleinsten Teilchen entfernt.

Diese Fraktion ist besonders reich an  $\text{SiO}_2$  (65 %), was mit den Befunden R. WIDMAN's in Übereinstimmung steht.

#### IV B. Die Schlammfraktion $0,60-5 \mu$ nach der Salzsäurebehandlung.

Für  $v = 0,0005 \text{ mm}^3$  wurde als Mittelwert  $n = 4,0$  Teilchen für eine Suspension mit  $\frac{1,351}{200} \cdot \frac{1}{100} \text{ g}$  pro ccm gefunden, somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 1,351}{4 \cdot \pi \cdot 2,7 \cdot 4,0 \cdot 100 \cdot 200}} \text{ cm} = 907 \mu\mu.$$

$N = 0,16 \cdot 10^{12}$  Teilchen pro 1,351 g, was den Rest von den 2 Gramm der mit Salzsäure behandelten Fraktion ausmacht. Der Vergleich zwischen

IV A und IV B lehrt, dass scheinbar eine kleine Vermehrung der Teilchenzahl stattgefunden hat, während 32,5 % nach Gewicht aufgelöst wurden. Dies dürfte in Wirklichkeit kaum der Fall sein, sondern diese Schwankung ist wohl Versuchsfehlern zuzuschreiben. Wir können daher die Teilchenzahl als ziemlich *konstant* (vgl. die grosse Abnahme bei den andern Versuchen) und sämtliche Teilchen als ziemlich resistent betrachten, wenn gleich eine Aufzehrung der Teilchen und entsprechende Abnahme des Äquivalentradius von 1076  $\mu\mu$  auf 907  $\mu\mu$  stattgefunden hat.

In Wirklichkeit würde, wenn wir uns die Teilchen als Kugeln denken und 33 % der Substanzmenge als verschwunden annehmen, der mittlere Äquivalentradius von 1076  $\mu\mu$  auf 936  $\mu\mu$  sinken. Da nun die kleineren Teilchen relativ mehr angegriffen werden und wohl die zahlreichsten sind, ist der gefundene Mittelwert nach der Behandlung nur 907  $\mu\mu$ .

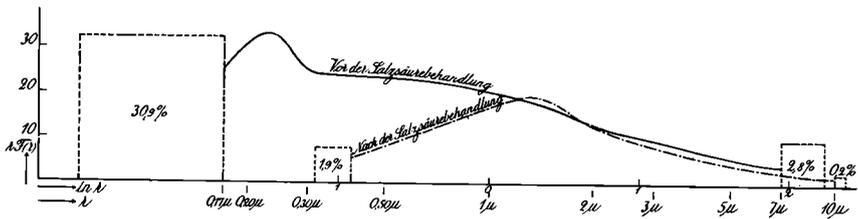


Fig. 5.

Selbstverständlich ist eine solche Erwägung nicht völlig einwandfrei. Der wirkliche Vorgang lässt sich nicht so auf einen mittleren Äquivalentradius hin schematisieren und ist ja viel komplizierter. Sie zeigt aber, dass die beiden Ergebnisse der gravimetrisch bestimmten, total aufgelösten Menge und der ultramikroskopischen Beobachtung miteinander nicht in Widerspruch stehen.

\* \* \*

Wir haben uns hier hauptsächlich mit den Teilfraktionen beschäftigt. Kehren wir jetzt zu dem Verhalten des unfraktionierten Tons bei der Salzsäurebehandlung zurück.

Um die Einwirkung mehr im Detail verfolgen zu können, haben wir auch die Verteilungskurve nach der Extraktion ermittelt. Die Registrierung ist tabellarisch in Tab. 1 und graphisch in Fig. 5 wiedergegeben.

Die Skala ist hier so gewählt, dass die totale Fläche des unbehandelten Tones sich zur Fläche des Rückstandes wie 3 : 1 verhält, was annähernd mit dem analytischen Ergebnis, dass 33,5 % des Tones »unge-löst« zurückbleiben, in Übereinstimmung steht.

Wir finden hier die früher bei den Einzelfraktionen gefundenen Tatsachen in etwas anderer Beleuchtung wieder.

Erstens, dass von Teilchen kleiner als  $0,4 \mu$  nur ein ganz kleiner Teil (1,9 % gegenüber 52 %) ungelöst bleibt. Da jedoch nun tatsächlich dieser ganz feinkörnige Rest zurückbleibt, so folgt hieraus, dass gewisse nicht dunkle Mineralien, Quarz, Feldspat und eventuell Kaolin, sehr widerstandskräftig sind.

Ferner lehrt uns die Kurve, dass es vornehmlich das Gebiet  $< 1 \mu$  ist, wo die Löslichkeit stark abnimmt. Dass in der Nähe von  $1,4$  ein Maximum auftritt und sogar die Kurve des Rückstandes die des unbehandelten Tons überschreitet, so dass in dem Gebiet  $1,1 \mu$ — $2,75 \mu$  etwa 1 % mehr Teilchen (nach Gewicht) vorhanden sind als vor der Behandlung, ist entweder auf Zusammenballen einiger Partikeln durch nicht völlig aufgelöste Kieselsäure, Neubildung von Aluminokieselsäure, Auflösung vom Glasgefässe u. dgl. zurückzuführen, oder ein Teil der 2,8 Prozent grössere Teilchen im Gebiet rechts von  $2,75 \mu$  ist durch die Einwirkung teilweise aufgelöst und daher auf einen kleinen Äquivalentradius gebracht, sodass die Teilchen in diesem Gebiete vermindert sind, während sie im Gebiet  $1,1$ — $1,75 \mu$  ein Maximum verursachen.

Beide Ursachen dürften zusammenwirken. Es ist nicht immer leicht, die Mannigfaltigkeit von Faktoren, welche bei einem solchen Vorgang mitspielen, auseinanderzuhalten, und wir werden versuchen, bei späteren Arbeiten, welche der eine von uns geplant hat, hierüber Näheres zu bringen. Insbesondere ist es wünschenswert, die einzelnen Mineralien in bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse nach denselben Richtlinien wie hier angegeben zu untersuchen.

Die Grenze, bei welcher die Löslichkeit der Mineralteilchen besonders gross wird, ist hier bei  $0,4 \mu$  angesetzt. Es ist klar, dass diese Grenze in keiner Hinsicht scharf ist, was ja auch aus den Kurven hervorgeht, sondern von Material, Temperatur, Konzentration der Säure und Dauer der Einwirkung abhängt. Die Ursache ist natürlich darin zu suchen, dass die Oberfläche, welche der Säure zum Angriff geboten wird, mit der Zerkleinerung stark wächst. Demgemäss weisen die Fraktionen ein verschiedenes Verhalten in bezug auf die Veränderung der *mittleren Teilchengrösse* auf. Bei den Fraktionen mit kleinen Teilchen werden die kleinsten Körner vollständig aufgelöst, so dass der mittlere Teilchenradius gesteigert wird; bei der grössten Fraktion dagegen werden sämtliche Körner nur angegriffen, so dass die Behandlung mit Salzsäure hier eine Verminderung der mittleren Teilchengrösse verursacht.

Wir geben in Fig. 4 ein anschauliches Diagramm, welches die Zunahme der spezifischen Oberfläche (Oberfläche pro 1 g Substanz) unter Annahme von Kugelgestalt zeigt, für das hier in Frage kommende Gebiet des Ancylostons wieder.

Uppsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Februar 1919.

Gedruckt <sup>80</sup>/<sub>14</sub> 1919.