

BESTIMMUNG VON ANORGANISCHEN SUBSTANZEN MIT HILFE DER INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Unsere heutigen Kenntnisse über die Struktur der anorganischen Bestandteile des Bodens stützen sich vorwiegend auf röntgenographische Untersuchungen, die uns nicht immer ein klares Bild, insbesondere über die Lage der Hydroxylgruppen im Kristallgitter, vermitteln können. Diese Lücke wird durch die Infrarotspektroskopie geschlossen, die bis jetzt vorwiegend bei der Analyse von organischen Stoffen Anwendung gefunden hat (1, 2, 3).

Wird eine Substanz im infraroten Spektralbereich durchstrahlt, so wird die Strahlung, soweit sie mit den Eigenfrequenzen der zu untersuchenden Substanz übereinstimmt, absorbiert. Demnach ent-

spricht jede aktive Normalschwingung zwischen den Atomen bzw. Ionen einer eigenen Absorptionsbande. Die spektrale Lage hängt von den Massen der schwingenden Atome und der Festigkeit ihrer gegenseitigen chemischen Bindung ab. Die Bandenlage wird auf der Abszisse als Wellenlänge in μ registriert. Die Intensität der Absorptionsbande wird als Durchlässigkeit in Prozent auf der Ordinate aufgetragen. Sie hängt einerseits von der Menge der absorbierenden Teilchen und andererseits von der Größe der bei der Normalschwingung mitgeführten elektrischen Ladungen ab.

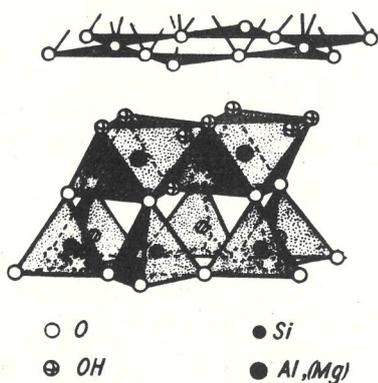


Bild 1a: Schematische Struktur des Kaolinit für einen Sechseckring (4)

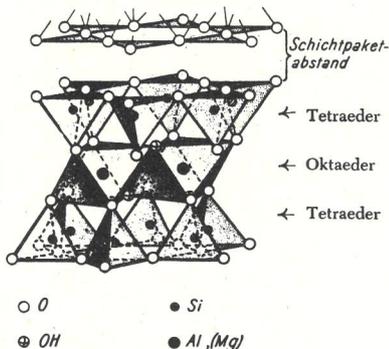


Bild 1b: Schematische Struktur des Montmorillonits für einen Sechseckring (4).

Bild 2, rechts oben: Infrarotspektren von Quarz, Hydrargillit (Aluminiumhydroxyd) und Dickit.

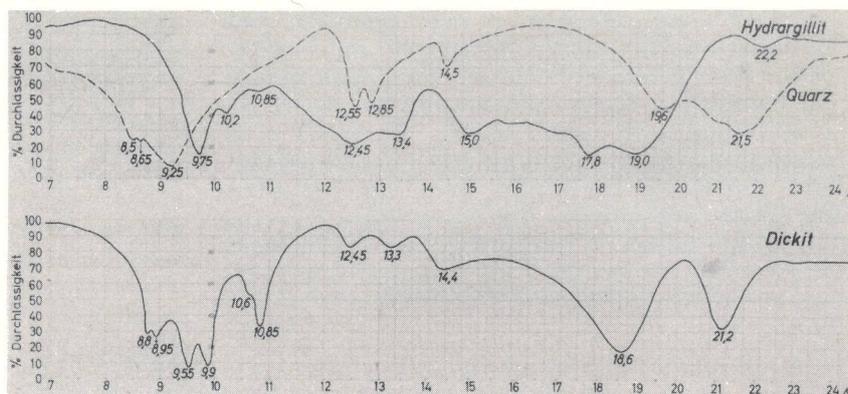


Bild 3, rechts Mitte: Spektrum der OH-Valenzschwingungen beim Kaolinit, Dickit und Halloysit.

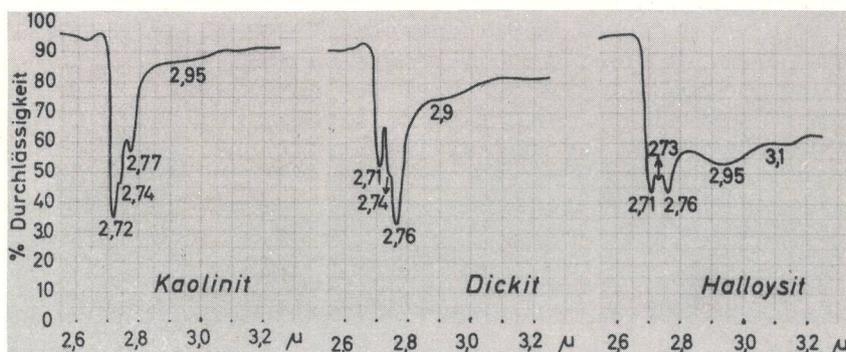
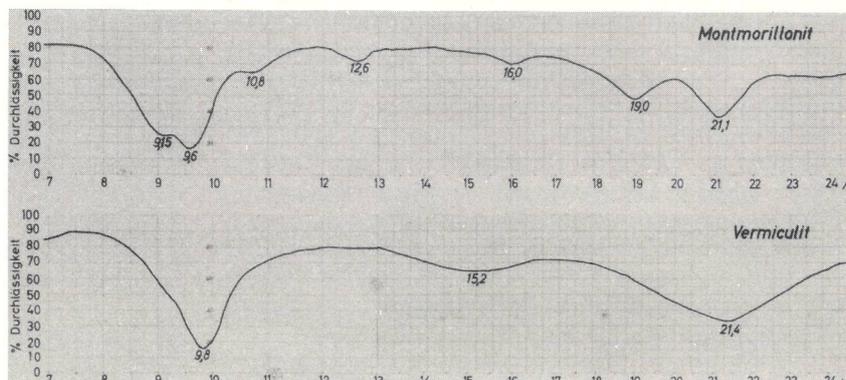


Bild 4, rechts unten: Infrarotspektrum von Montmorillonit und Vermiculit.



Aufbau der Tonminerale

Der überwiegende Teil der Bodenkolloide, die nur elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden können, besteht aus Tonmineralen, die definierte Kristallgitter besitzen. Trotz der Vielzahl der Ausbildungsformen (über 30) setzt sich das Kristallgitter der Tone aus zwei Grundbauelementen, nämlich der Zweischicht- und Dreischicht-Anordnung, zusammen. Die gemeinsamen Baugruppen sind die zu Sechsecken verknüpften, in einer Schicht liegenden Silizium-Sauerstoff-Tetraeder und die oktaedrischen Hydrargillit-(Aluminiumhydroxyd-) bzw. Brucit-(Magnesiumhydroxyd-)Schicht (Bild 1). Beide Schichten wechseln in einer bestimmten Folge miteinander ab.

In der Tetraeder-Schicht liegen drei Sauerstoffatome (ϕ 2,64 Å) in einer Ebene. Die Lücke zu dem aufgelegten vierten wird mit dem kleineren Silizium (ϕ 0,78 Å) ausgefüllt. Im Zentrum des Oktaeders, dessen sechs Ecken von Sauerstoff- bzw. fast gleich großen Hydroxyl-Ionen besetzt sind, befindet sich ein Aluminium-, Magnesium- oder Eisen-Ion. Jede Oktaeder-Schicht kann valenzmäßig mit einer oder zwei Tetraeder-Schichten verbunden werden. Die Zweischicht-Mineralen (Tetraeder-Oktaeder), wie z. B. Kaolinit, Halloysit, Dickit, Chrysotil u. a., haben je eine Sauerstoff-Schicht von den Tetraedern und eine Hydroxyl-Schicht von den Oktaedern als Begrenzungsfläche. Die Dreischicht-Mineralen (Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder), wie Montmorillonit, Hektorit, Nontronit, Illit, Glauconit usw., werden von beiden Seiten von Sauerstoff-Schichten begrenzt.

Die Zuordnung der Banden bei Spektren von Tonmineralen

Die Spektren der Tonminerale zeigen charakteristische Absorptionsbanden (5, 6), die nicht nur wertvolle Hinweise über ihren Aufbau geben, sondern auch zu ihrer qualitativen und quantitativen Bestimmung verwertet werden können. Um die Zuordnung der verschiedenen Infrarotbanden bei den Tonmineralen im Spektralbereich von 2 bis 25 μ deuten zu können, haben wir sie mit verschiedenen Modellsubstanzen verglichen. In Bild 2 sind als Beispiel die Spektren*) vom Quarz und vom natürlichen Hydrargillit dem Spektrum vom Dickit als Vertreter eines Zweischicht-Tonminerals gegenübergestellt.

Der Quarz zeichnet sich durch ein räumliches Netzwerk von Silizium-Sauerstoff-Tetraedern aus. Das Schichtpaket des Hydrargillits setzt sich aus drei Oktaeder-Schichten zusammen. Berücksichtigt man die Schwingungen zwischen den Atomen, die sich aus der Vernetzung der Schichten bei diesen Substanzen ergeben, so läßt sich die Zuordnung der Banden beim Dickit ableiten. Die Silizium-Sauerstoff-Schwingungen, die beim Quarz bei 8,5, 8,65 und 9,25 μ liegen, zeigt auch Dickit, nur sind sie durch die Verknüpfung der Tetraeder mit den Oktaedern um 0,3 μ in den längeren Wellenbereich, die Bande

bei 21,5 μ ist aus demselben Grund um den gleichen Betrag in die entgegengesetzte Richtung verschoben. Die Banden des Dickits bei 12,45 und 14,4 μ finden wir beim Quarz in der gleichen Lage wieder. Die Absorptionsbanden des Hydrargillits bei 10,85, 12,45, 13,4, 15,0 und 19,0 μ treten auch beim Dickit auf, allerdings zeigen die beiden letzten durch die Verbindung der Oktaeder- mit der Tetraeder-Schicht eine Verschiebung zu den kürzeren Wellenlängen hin.

Da Silizium-Sauerstoff-Verbindungen sehr starke Absorptionsbanden aufweisen, müssen wir die Bande bei 9,9 μ , die bei Quarz, Hydrargillit und anderen Modellsubstanzen nicht auftrat, den Silizium-Sauerstoff-Schwingungen zuordnen, die valenzmäßig mit dem Aluminium in der Oktaeder-Schicht verbunden sind und beide Schichten zusammenhalten. Aus der Bandenverschiebung bei den einzelnen Tonmineralen kann man sich ein Bild über die Bindefestigkeit zwischen den beiden Schichten machen, sie ist z. B. bei Kaolinit stärker als beim Dickit und beim Halloysit am stärksten, da bei letzterem die Banden der Silizium-Sauerstoff-Schwingungen am weitesten nach den längeren Wellenlängen verschoben sind.

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen im Bereich von 8,0 bis 25,0 μ zeigen beim Kaolinit, Halloysit und Dickit keine wesentlichen Unterschiede; diese treten erst bei den OH-Valenzschwingungen in Erscheinung, wie man dies aus Bild 3 ersieht. Kaolinit zeichnet sich durch eine verhältnismäßig große Zahl freier OH-Gruppen aus (starke Bande bei 2,72 μ). Beim Dickit ist es umgekehrt, während beim Halloysit die Menge der freien und stärker gebundenen OH-Gruppen (2,71 und 2,76 μ) sich die Waage halten.

Versuche, den Wasserstoff der Hydroxylgruppen bei den verschiedenen Tönen mit dem Deuterium (D) mit Hilfe des schweren Wassers auszutauschen, da

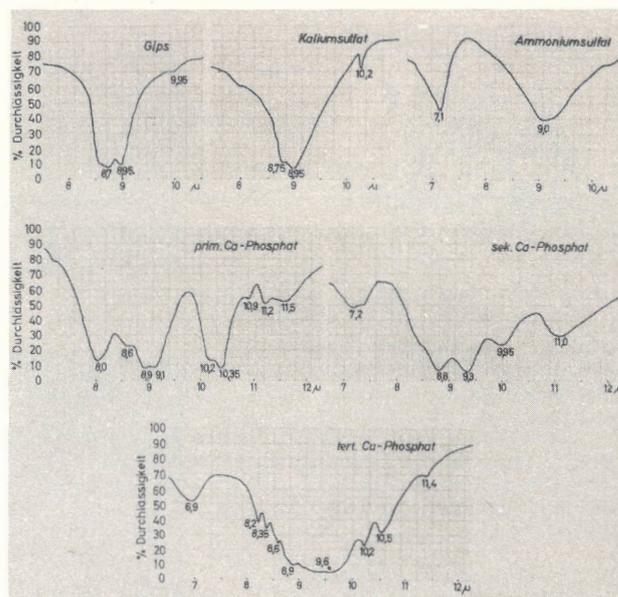


Bild 5: Teilspektren von Gips, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, primärem, sekundärem und tertiärem Kalziumphosphat.

*) Aufgenommen mit dem Infrarot-Spektrographen der Firma E. Leitz-Wetzlar mit Natriumchlorid- und Kaliumbromidprisma.

dadurch die OH-Banden als OD-Banden in den längerwelligen Spektralbereich verschoben werden, wie man dies bei organischen Verbindungen vielfach tat, verliefen negativ, obgleich die Präparate zuerst tagelang bei Zimmertemperatur und später im Autoklaven bei 160° behandelt worden sind. Dieser Befund zeigt, daß die unterschiedlichen physikalischen (Quellung, Plastizität, Schrumpfung usw.) und die physikalisch-chemischen (Ionenabsorption usw.) Eigenschaften der Tone auf ihren morphologischen Aufbau zurückzuführen sind.

Durch die Verbindung der Oktaeder-Schicht von beiden Seiten mit je einer Tetraeder-Schicht ergeben sich andere Schwingungen als bei den Zweischicht-Mineralen. Die einzelnen glimmerähnlichen Tonminerale (Illit, Vermiculit, Glauconit, Hydromuskovit usw.) und die der Montmorillonitgruppe (Montmorillonit, Nontroinit, Hektorit u. a.) zeigen unterschiedliche Infrarotspektren, die zu ihrer Identifizierung dienen können.

Spektren nichtsilicatischer Verbindungen

Viele Umwandlungsprodukte bei der Verwitterung von Gesteinen und Mineralen lassen sich weder mit den chemischen noch mit den lichtmikroskopischen Methoden erfassen. Als eine wesentliche Hilfe kann zukünftig das Infrarotspektrum von diesen Stoffen dienen, das mit einem automatischen Registriergerät in kurzer Zeit (30 bis 40 Min.) aufgenommen werden kann.

Als Beispiel führen wir einen nicht vorbehandelten Gips (Bild 5) an. Er zeichnet sich vor allem durch eine gleich starke Doppelbande bei 8,7 und 8,95 μ aus, die von den Schwefel-Sauerstoff-Schwingungen der Sulfatgruppe herrühren. Die Doppelbande desselben Anions unterscheidet sich beim Kaliumsulfat dadurch, daß die erstere eine schwächere Absorption zeigt als die zweite. Die SO_4 -Ionen beim Ammoniumsulfat zeigen nur eine Bande bei 9,0 μ , während die bei 7,1 μ auf den Schwingungen der Ammoniumionen beruhen. Die unterschiedlichen Spektren der Sulfate basieren auf der verschiedenen Anordnung der Atome im Gitter ihrer Kristalle. Ein ähnliches Bild zeigen das primäre, sekundäre und tertiäre Kalziumphosphat.

Das Infrarotspektrum gibt uns nicht nur in vielen Fällen einen Einblick in den Aufbau, sondern auch über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen, wie dies aus den Hauptbanden des Nitrats, Nitrits und Ammoniums zu ersehen ist.

Oft lassen sich bei Gemischen aus den Spektren der Hauptbanden schwer Schlüsse über die Zusammen-

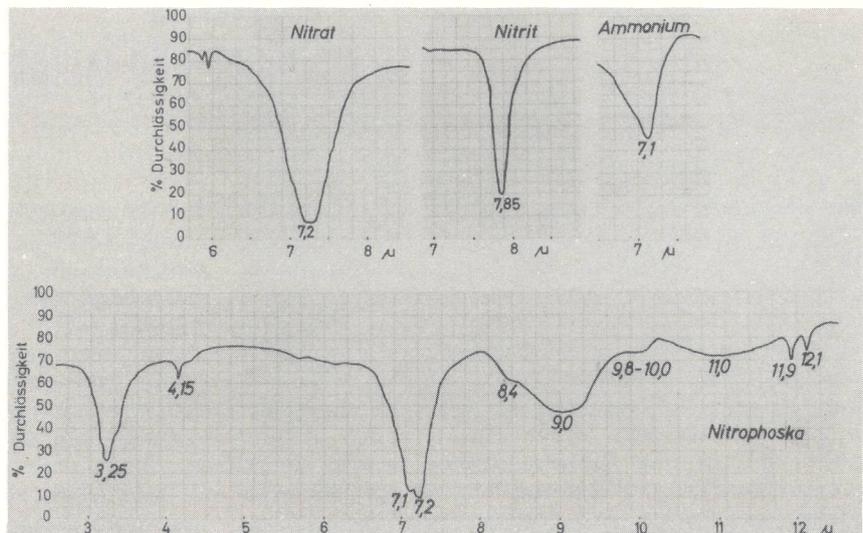


Bild 6: Teilspektren von Nitrat NaNO_3 , Nitrit NaNO_2 , Ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Nitrophoska.

setzung der Substanzen ziehen, weil sie sich überschneiden oder durch ihre benachbarte Lage gegenseitig beeinflussen, wie dies aus dem Spektrum von Nitrophoska bei Ammonium- (7,1 μ) und Nitratbanden (7,2 μ) ersehen werden kann. Die weiteren Banden, wie z. B. 3,25 μ für das Ammonium und 4,15 und 11,9 μ für das Nitrat kennzeichnen jedoch das Vorhandensein dieser Ionen im Düngemittel. Andererseits geht aus den Banden 8,0 bis 11,0 μ hervor, daß in Nitrophoska das Phosphat als sekundäres Salz vorliegt.

Diese wenigen Beispiele zeigen, daß die Infrarotspektroskopie auch bei der Bearbeitung von anorganischen Problemen neue Möglichkeiten bietet, die mit anderen Methoden nur mit größerem Aufwand oder gar nicht geklärt werden können.

Schrifttumsnachweis

1. SUHRMANN, R., u. H. LUTHER: Neuere Ergebnisse der Ultrarotspektroskopie. Fortschr. chem. Forsch. **2**, 758—879 (1953).
2. BELLAMY, L. J.: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Übersetzt von W. BRÜGEL. Darmstadt 1955 (Verlag Steinkopff).
3. BRÜGEL, W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Darmstadt 1954 (Verlag Steinkopff).
4. JASMUND, K.: Die silicatischen Tonminerale. Weinheim 1955 (Verlag Chemie).
5. GONZALEZ GARCIA, S., H. BEUTELSPACHER u. W. FLAIG: Espectrografia infrarroja de arcillas y minerales estructuralmente analogos. An. Real Soc. espan. Fisica Quim., Ser. B **52**, 369—376 (1956).
6. BEUTELSPACHER, H.: Beiträge zur Ultrarotspektroskopie von Bodenkolloiden. Landw. Forsch., Sonderheft **7**, 74—80 (1956).