INSTITUUT VOOR
BODEMVRUCHTBAARHEID
GRONINGEN

SEPARAAT
No. 16819

Der mineralische Bodenkomplex

(The mineral soil complex. — Le complexe minéral du sol)

von

D. J. Hissink, S. B. Hooghoudt, Jac. van der Spek

631.414
631.425.5
631.415.1
631.411

SONDERABDRUCK
Soil Research — Bodenkundliche Forschungen —
Recherches sur le Sol — Vol./Bd. V (1936) No. 1

LANDBOUWPROEFSTATION
BIBLIOTHEEK
GRONINGEN

Sonderabdruck aus Bodenkundliche Forschungen Bd. V, 1, 1936

Der mineralische Bodenkomplex

(The mineral soil complex. — Le complexe minéral du sol)

Die Adsorption von Kationen und die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Fraktionen des mineralischen Bodenkomplexes von vier typischen niederländischen Böden

von

D. J. Hissink, S. B. Hooghoudt, Jac. van der Spek

Bodenkundliches Institut Groningen (Holland)

(bei der Redaktion eingegangen den 26. Januar 1936)

§ 1. Zweck der Arbeit

Zweck dieser Arbeit ist in erster Linie, den Anteil der verschiedenen Fraktionen des mineralischen Bodenkomplexes an der Adsorption der Kationen und zugleich die chemische Zusammensetzung dieser Fraktionen zu studieren. Es liegt auf der Hand, daß die Grenzen der Fraktionen von Teilchen mit abnehmenden Dimensionen immer etwas willkürlich bleiben. Zu diesem Studium wurden die folgenden vier niederländischen Böden gewählt.

Bodentyp	Nr. B	$CaCO_3$	Humus (c × 1,7)	Teilchen kleiner als 16 μ (Ton-Fraktion)	Teilchen von 16 bis 2000 μ (Sand-Fraktion)	pH der wäßrigen Bodensuspension
Schwerer Meerestonboden	5688	0	3,7	65,4	30,9	7,2
Schwerer Flußtonboden .	6378	0	2,3	90,9	6,8	8,0
Schwerer Lehmboden[1]) .	6416	0	1,4	81,6	17,0	7,0
Geschiebelehm	2550	0	0,2	23,4	76,3	8,0

§ 2. Die Herstellung der Fraktionen

Die Vorbereitung des Bodens vor der Trennung in Fraktionen erfolgte nach der Internationalen Methode A (H_2O_2 und HCl). Bei dieser Vorbereitung löste sich (in Prozenten der Trockensubstanz):

[1]) B 6416 ist eigentlich kein schwerer Lehmboden, sondern ein schwerer Tonboden.

Bodenprobe	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Meereston	0,8	1,2	0,14	0,8	0,2
Flußton	0,9	1,1	0,09	1,3	0,3
Lehmboden	0,5	0,9	0,06	0,9	0,2
Geschiebelehm	0,2	0,5	0,02	0,2	0,1

Bei der Vorbehandlung löste sich also im ganzen nur 1—3 %. Auffallend ist hierbei die geringe Menge Eisen (1).

Das Abschlämmen der Teilchen kleiner als 2 μ und der Teilchen von 2—8 und 8—16 μ wurde in Atterbergschen Zylindern ausgeführt (je 10 g Boden in 48 Zylindern). Entsprechend der Formel $v = 34720\ r^2$ wurde dabei jeweils eine Flüssigkeitssäule von 10 cm Höhe nach 8 Stunden, nach 30 Minuten und nach 7½ Minuten abgehebert. Die Teilchen größer als 16 μ wurden weiter mit Hilfe von Sieben getrennt. Alle diese Fraktionen wurden elektrodialysiert (2).

Die weitere Trennung der Teilchen kleiner als 2 μ fand folgenderweise statt. 50 g der getrockneten, elektrodialysierten Substanz wurden mit 2 g NaOH und 2 ccm konzentriertem NH_4OH mit 1 l H_2O drei Tage lang geschüttelt und sodann durch Zentrifugieren in drei Unterfraktionen getrennt. Diese Trennung wurde ausgeführt mit einer Becherzentrifuge mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 10000 Umdrehungen je Minute. In die Zentrifugenbecher wurde jeweils eine gleiche Menge Suspension gebracht und 30 Minuten lang zentrifugiert. Mit einem Heber wurde die Suspension bis zu 1 cm über dem Boden abgehebert. Die in den Zentrifugenbechern zurückbleibenden Teilchen wurden in einen Meßkolben gebracht und mit einer Lösung von 0,15 n NH_4OH und 0,01 n NaOH geschüttelt. Diese Suspension wurde aufs neue wie oben angegeben zentrifugiert usw. Diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit über der auf dem Boden niedergeschlagenen Fraktion klar war. Die abgeheberte Suspension enthält die Unterfraktion a.

Die zum Schluß in den Zentrifugenbechern auf dem Boden niedergeschlagene Masse wurde aufs neue in der angegebenen Weise aufgeschlämmt und nun 5 Minuten lang zentrifugiert. Die darüberstehende Flüssigkeit wurde auch nun wieder abgehebert, die niedergeschlagene Masse wieder aufgeschlämmt und aufs neue zentrifugiert usw., bis die darüberstehende Flüssigkeit klar war. Die abgeheberte Suspension enthält die Unterfraktion b, während die auf dem Boden abgesetzte Masse die Unterfraktion c ist. Die Unterfraktionen a, b, c, wurden elektrodialysiert und getrocknet.

Die Grenzdimensionen dieser Unterfraktionen kann man nicht aus der Umlaufgeschwindigkeit der Zentrifuge usw. berechnen. Hierfür sind verschiedene Bedingungen nicht erfüllt. Diese Grenzen wurden darum mit Hilfe einer Pipettanalyse festgestellt. Mit der Pipettanalyse kann man nämlich noch sehr gut den Gehalt an Teilchen kleiner als 0,05 μ bestimmen, wenn auch diese Analyse dann lange Zeit in Anspruch nimmt. Absolut notwendig ist es jedoch, die Zylinder während des Absetzens der Teilchen sorgfältig geschlossen zu halten, da sonst Schichtenbildung auftritt. Auch ist es natürlich erwünscht, daß sich die Temperatur während der Messungen nicht zu stark verändert. Die Fehler, die gemacht werden, wenn die Temperatur nicht konstant ist, sind jedoch nur klein, falls man nur die mittlere Temperatur für die Berechnung der Fallgeschwindigkeit der Teilchen berücksichtigt (3).

Für die Pipettanalyse wurden die elektrodialysierten Suspensionen und nicht die getrockneten Substanzen der jeweiligen Fraktionen gebraucht. Die Peptisation erfolgte mit NH_4OH.

Nach der Pipettanalyse waren die Grenzdimensionen der drei Unterfraktionen a, b und c im Durchschnitt: a = 0,03—0,1 μ; b = 0,1—0,25 μ; c = 0,25—2,0 μ. Der Gehalt an den in Tabelle I (am Ende des Textes) aufgenommenen Unterfraktionen (2—1 μ; 1—0,4; 0,4—0,2; 0,2—0,1; 0,1—0,05; kleiner als 0,05 μ) ist ebenso mit Hilfe der Pipettanalyse festgestellt.

Einige Bemerkungen über die Elektrodialyse. Die verwendeten Dialysatoren sind entweder aus Ulmenholz oder aus Hartgummi hergestellt. Sie gehören zum sog. Dreikammersystem, wobei die äußeren Kammern nur einen geringen Inhalt haben, wodurch eine intensive Erneuerung der Flüssigkeit in dieser Kammer, auch bei einem langsamen Zufluß von destilliertem Wasser, möglich war. Als Membranen wurden verwendet Zellophan (negativer Pol; Zellophan ist selbst negativ geladen) und Pergament (positiver Pol; Pergament hat so gut wie keine Ladung). Die Elektroden sind Pt-Blechscheiben, an die ein kräftiger Pt-Draht angeschmolzen ist.

Die Dialyse wurde solange fortgesetzt, bis das Waschwasser der Kathodenkammer durch Phenolphthalein nicht mehr gerötet wurde und die Stromstärke sich nicht mehr veränderte.

Hierbei kann weiterhin noch bemerkt werden, daß dieser Endpunkt nur erreicht wurde, wenn der dialysierte Boden bzw. die Fraktion keinen Humus mehr enthielt. Bei den ursprünglichen Bodenproben, außer beim Geschiebelehm, der so gut wie keinen Humus enthielt, gab das Waschwasser der Kathodenkammer stets mit Phenolphtalein eine rote Farbe, so lange auch dialysiert wurde. Dies wurde

nochmals ausführlich untersucht beim Meerestonboden, wobei einerseits ausgegangen wurde von 100 g ursprünglichem Boden und anderseits von 100 g dieses Bodens, nachdem er mit H_2O_2 und HCl vorbehandelt war, wie dies bei der Vorbehandlung für die mechanische Analyse und für die Gewinnung von Fraktionen angegeben worden ist. Es wurde das Waschwasser der Anoden- und Kathodenkammer aufgefangen und Liter für Liter analysiert. Der Kürze halber sei hier von den Resultaten nur erwähnt, daß beim ursprünglichen Boden das Waschwasser der Kathodenkammer mit Phenolphthalein stets rot gefärbt blieb im Gegensatz zu dem vorbehandelten Boden. Auch aus den Analysen des Waschwassers der Kathodenkammer ergab sich deutlich der höhere Basengehalt in den letzten Litern der Waschflüssigkeit des ursprünglichen Bodens (vor allem MgO). Dieser Gehalt war bei dem vorbehandelten Boden innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse gleich 0.

Die physikalischen Eigenschaften der mineralischen Fraktionen. In feuchtem Zustand macht die Unterfraktion a (ungefähr 0,03 bis 0,1 μ) einen gallertartigen Eindruck; die Unterfraktion b (ungefähr 0,1—0,25 μ) ist schon viel fester, während die Unterfraktion c (ungefähr 0,25—2 μ) schon so zähe ist, daß die Substanz sich nach dem Zentrifugieren schwierig aus den Röhrchen entfernen läßt. Die Unterfraktion a hat eine braune bis grünliche Farbe; b ist schon heller, etwas gelb bis bräunlich gefärbt, und c hellgelb und im trockenen Zustand nahezu weiß. Die Fraktion 2—8 μ bildet in feuchtem Zustand eine zähe Masse, welche sich schwer anrühren läßt, während Fraktion 8—16 μ schon einen mehr sandigen Charakter besitzt. Nach dem Trocknen fühlt sich die Fraktion 8—16 μ jedoch auch schon mehlig an. Die Fraktion 16—43 μ hat schon eine ganz sandige Beschaffenheit.

§ 3. Die chemische Zusammensetzung der Fraktionen (Tabelle II und III)

Jede der sechs Unterfraktionen a, b, c und 2—8, 8—16 und 16 bis 43 μ ist nach van Bemmelen (4) auf Verwitterungssilikat A und B und Rest (sogenannte chemisch unverwitterte Mineralfragmente) analysiert worden, und zwar wurde sowohl die Gesamtmenge (Tabelle II) als die chemische Zusammensetzung bestimmt; diese letztere ist als Molekularverhältnis ausgedrückt (Tabelle III). So ist die Zusammensetzung der Fraktion 0,03—0,1 μ von B 5688: 1,0 Al_2O_3, 4,2 SiO_2, 0,38 Fe_2O_3, 0 CaO, 0,24 MgO, 0,10 K_2O, 0,01 Na_2O, 2,5 H_2O. Es handelt sich hier um die bei 105° C getrocknete Fraktion nach der Elektrodialyse, was den geringen Basengehalt erklärt. Bei Behandlung mit HCl/KOH (Methode

van Bemmelen-Hissink) löst sich 92,9 % (Tabelle II) dieser Unterfraktion (Silikat A; Molekularzusammensetzung: 1,0 Al_2O_3, 4,3 SiO_2, 0,42 Fe_2O_3, 0 CaO, 0,21 MgO, 0,11 K_2O, 0,05 Na_2O, 2,7 H_2O; Tabelle III); danach 5,9 % in H_2SO_4/KOH (Silikat B; Molekularzusammensetzung: 1,0 Al_2O_3, 3,0 SiO_2, 0,03 Fe_2O_3, 0 CaO, 0,1 MgO, — H_2O); während nur 1,2 % chemisch unverwitterte Mineralfragmente zurückbleiben (Zusammensetzung nicht bestimmt).

Die Unterschiede in Tabellen II und III zwischen den vier untersuchten Bodenproben sind nicht groß; Tabelle A enthält die mittleren Zahlen.

Tabelle A

Mittlere molekulare Zusammensetzung der Fraktionen

	a 0,03 bis 0,1 μ	b 0,1 bis 0,25 μ	c 0,25 bis 2,0 μ	2—8 μ	8—16 μ	16 bis 43 μ (3 Proben)	16 bis 43 μ (B 6378)
Proz. Silikat A . . .	92,8	69,9	32,5	17,3	10,3	4,9	25,4
Proz. Silikat B . . .	6,4	24,9	31,4	22,6	12,7	6,6	11,8
Proz. Rest	0,8	5,2	36,1	60,1	77,0	88,5	62,8
Zusammensetzung $Al_2O_3 = 1$							
ganze Fraktion SiO_2	3,8	3,2	4,1	8,3	13,9	20,8	11,0
ganze Fraktion Fe_2O_3	0,28	0,17	0,09	0,13	0,12	0,09	0,45
Silikat A . . SiO_2	4,0	3,3	2,5	2,4	2,3	1,9	2,6
Silikat A . . Fe_2O_3	0,30	0,26	0,24	0,37	0,42	0,40	1,04
Silikat B . . SiO_2	3,1	2,6	2,7	2,0	2,2	2,0	1,9
Silikat B . . Fe_2O_3	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0	0
Rest . . . . SiO_2	—	—	15,6	30,5	30,6	32,4	31,4
Rest . . . . Fe_2O_3	—	—	0,01	0,01	0	0,01	0,02
Chemisch gebundenes Wasser (H_2O) . . . Gramm je 100 g Trockensubstanz	9,0	8,6	6,3	3,5	2,0	0,80	3,5

Von 100 g der Unterfraktion a (0,03—0,1 μ) lösen sich also durchschnittlich 92,8 g in HCl/KOH (Silikat A) und 6,4 g in H_2SO_4/KOH (Silikat B), während nur 0,8 g als Rest (sog. chemisch unverwitterte Mineralfragmente) zurückbleibt. Je größer die Teilchen werden, desto weniger Silikat A und desto mehr Restbestandteile enthalten sie; der Gehalt an Silikat B nimmt erst zu, dann wieder ab. Die Fraktion 16—43 μ des Flußtones (B 6378) weicht von den anderen drei Fraktionen

von 16—43 μ ab; sie enthält mehr Silikat A (25,4 % gegen 4,9 %) und weniger Rest (62,8 % gegen 88,5 %). Sie gleicht also mehr den Fraktionen von 2—8 μ. Diese Abweichung gilt auch für die chemische Zusammensetzung (1,0 Al_2O_3, 11,0 SiO_2, 0,45 Fe_2O_3 statt 1,0 Al_2O_3, 20,8 SiO_2, 0,09 Fe_2O_3). Auf die Ursache dieser Abweichung kommen wir zurück.

Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Teilchen kleiner als 2 μ (Unterfraktionen a, b und c) sind nicht groß; der Gehalt an SiO_2 ist durchschnittlich 3,8—3,2—4,1 (siehe Tabelle A). Die Teilchen größer als 2 μ sind reicher an SiO_2 (8,3—13,9—20,8—11,0). Der SiO_2-Gehalt von Silikat A nimmt bei den größeren Teilchen etwas ab (4,0—3,3—2,5—2,4—2,3—1,9—2,6); dasselbe gilt für Silikat B (3,1—2,6—2,7—2,0—2,2—2,0—1,9). Der Rest enthält mehr SiO_2; bei den Teilchen von 2—43 μ ist die Zusammensetzung ungefähr 1,0 Al_2O_3, 31 SiO_2. Der Eisengehalt der Fraktionen 2—43 μ ist für jede Bodenprobe ziemlich konstant. Nur bei dem Flußtonboden sind die Teilchen von 16—43 μ reicher an Eisen als die Teilchen von 2—16 μ und auch als die gleich großen Teilchen der anderen Proben. Wir kommen auf diese Differenz zurück.

Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser ist bei den kleinsten Teilchen am größten und nimmt allmählich ab (9,0—8,6—6,3—3,5—2,0—0,80). Auch hier bilden die Teilchen der (16—43) Fraktion des Flußtonbodens eine Ausnahme (1,0 Al_2O_3, 3,5 H_2O). Für die noch gröberen Fraktionen des Flußtonbodens ist dieser Unterschied noch größer, wobei nun auch die Fraktionen des Meerestonbodens deutlich eine Abweichung aufweisen. Merkwürdig ist, daß gleichzeitig auch der T-Wert steigt (siehe § 4), während in diesen Fraktionen auch eigenartig geformte und gefärbte Teilchen vorkommen, die in den Fraktionen der anderen beiden Böden nicht auftreten, worauf wir weiter unten noch näher zurückkommen werden (siehe untenstehende Tabelle).

Fraktion in μ	Chemisch gebundenes Wasser je 100 g Trockensubstanz (a) und der T-Wert je 100 g Trockensubstanz (b)							
	Meerestonboden		Flußtonboden		Lehmboden		Geschiebelehm	
	a	b	a	b	a	b	a	b
43—74	1,8	17,5	7,8	84	0,35	1,5	0,24	0
74—104	2,1	24,0	8,3	91,5	0,22	2,0	0,14	0
104—147	1,5	23,0	8,8	89,5	0,16	2,0	0,13	0
147—208	1,6	—	8,5	—	0,15	—	0,14	0

§ 4. Das Adsorptionsvermögen der verschiedenen Fraktionen des Mineralkomplexes für Basen (T-Wert)

Die Adsorption der verschiedenen Fraktionen des Mineralkomplexes wurde bestimmt nach der Barytmethode; bestimmt wurde also der Wert T—S, und da der S-Wert der elektrodialysierten Fraktionen gleich Null ist, ist T—S = T. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV (hinter dem Text) aufgenommen.

100 g der Unterfraktion a von B 5688 kann 152 Milligrammäquivalente (mAe) Base (T = 152) adsorbieren; 100 g Mineralkomplex (Sand und Ton) von B 5688 enthält 20,4 g der Unterfraktion a; je 100 g Mineralkomplex werden also 20,4 × 152 : 100 = 31,0 mAe Base von der Unterfraktion a adsorbiert. Für die anderen Fraktionen ist diese Zahl: 8,1 — 4,2 — 2,0 — 1,1 — 1,2 — 0,8, so daß 100 g Mineralkomplex von B 5688 im ganzen 48,4 mAe Base adsorbiert. Von dieser Menge liefert die Unterfraktion a (0,03—0,1 μ) also 64,0 %; Unterfraktion b 16,7 % und Unterfraktion c 8,9 %; die Fraktion a + b + c (Teilchen kleiner als 2 μ) also 89,4 %.

Die Gesamtmengen an Base, die je 100 g Mineralkomplex adsorbiert werden, sind sehr verschieden; die drei tonreichen Böden legen 48,4, 76,9 bzw. 65,2 mAe, der sandige Geschiebelehm nur 13,4 mAe Base je 100 mineralische Bestandteile fest (Tabelle IV). Demgegenüber sind die Unterschiede der Prozentanteile der Fraktionen verhältnismäßig nicht groß. Im Durchschnitt (siehe Tabelle B) adsorbiert die Unterfraktion a 63,2 % der Gesamtmenge an Base; die Unterfraktionen b und c 17,5 % + 10,4 %.

Tabelle B

T-Werte der Fraktionen in mAe auf 100 g Mineralkomplex, umgerechnet auf 100

	a + b + c = < 2 μ	2—8 + 8—16 = 2—16 μ	16 bis 2000 μ
Meerestonboden	64,0 + 16,7 + 8,7 = 89,4	4,1 + 2,3 = 6,4	4,2
Flußtonboden .	58,6 + 17,2 + 13,3 = 89,1	6,4 + 0,6 = 7,0	3,9
Lehmboden . . .	72,0 + 13,8 + 8,3 = 94,1	4,9 + 0,3 = 5,2	0,7
Geschiebelehm .	58,2 + 22,4 + 11,2 = 91,8	4,5 + 1,5 = 6,0	2,2
im Durchschnitt	63,2 + 17,5 + 10,4 = 91,1	5,0 + 1,2 = 6,2	2,7 = 100

Die Teilchen kleiner als 2 μ adsorbieren also durchschnittlich 91,1 %; die Teilchen zwischen 2—16 μ zusammen 5,0 + 1,2 = 6,2 %

und die Sandfraktion 16—2000 μ durchschnittlich nur 2,7 % der Gesamtmenge an Base.

Bemerkenswert ist nun der relativ große Anteil der Sandfraktion der beiden Tonböden (B 5688 und B 6378), insbesondere des Flußtonbodens. Trotzdem dieser nur 6,9 % Sand (auf 100 g Mineralkomplex) enthält, legt diese kleine Sandfraktion noch 3,9 % der Gesamtmenge an Basen fest, während demgegenüber die 76,6 g Sandfraktion des Geschiebelehms nur 2,2 % binden. Dieses verschiedenartige Verhalten der Sandfraktion hängt mit einem Gehalt an typisch geformten, rotbraunen Teilchen zusammen, die wohl bei den Meeres- und Flußtonböden, aber nicht beim Lehmboden und dem Geschiebelehm vorkommen. Bei den Teilchen größer als 2 μ handelt es sich jedoch nur um geringe Mengen; die Hauptmenge der Basen wird bei allen vier Bodenproben von den Teilchen kleiner als 2 μ festgelegt und darunter wiederum insbesondere von der Unterfraktion a (Teilchen kleiner als 0,1 μ).

Wie weiter aus der Tabelle IV hervorgeht, sind die T-Werte bei der kleinsten Fraktion (a = kleiner als 0,1 μ) am größten, und zwar 152—160—133—124, durchschnittlich also 142, und nehmen bei den folgenden beiden Fraktionen schon stark ab (b = 0,1—0,25 μ; T im Mittel = 86; c = 0,25—2 μ; T im Mittel = 30). Die Fraktionen 2—8 und 8—16 besitzen noch kleinere T-Werte. Während nun die gröberen Fraktionen des Lehmbodens und des Geschiebelehmes nur sehr geringe Mengen an Base adsorbieren (T sogar bis Null), steigen die T-Werte bei den Sandfraktionen der beiden Tonböden; die Fraktionen 43—74 μ, 74—104 μ und 104—147 μ des Flußtonbodens besitzen sogar T-Werte von 84—92—90 (siehe Tabelle IV).

Hier können zwei Faktoren eine Rolle spielen; erstens die Größe der Oberfläche und zweitens die chemische Zusammensetzung. Nun ist die chemische Zusammensetzung der Unterfraktionen a, b und c bei allen vier Bodenproben ziemlich gleich (siehe Tabelle III und A); trotzdem sind die mittleren T-Werte ganz verschieden (Unterfraktion a = 142, b = 86, c = 30). Das läßt schon vermuten, daß hier die Oberfläche die Hauptrolle spielt. Anderseits steht demgegenüber jedoch die Tatsache, daß die Teilchen kleiner als 2 μ der vier Bodenproben bedeutend größere T-Werte besitzen (100—88—88—83; durchschnittlich also 90) als die Teilchen kleiner als 2 μ einer Kaolinprobe und einer Quarzprobe (5) (T-Werte von 14 und 9), wie aus Tabelle C hervorgeht.

Wie später besprochen werden wird, ist die spezifische Oberfläche der Kaolin- und Quarzteilchen jedoch auch viel kleiner.

Tabelle C

T- und U-Werte der Teilchen kleiner als 2 μ

	T-Wert (bestimmt)	$U \times 10^{-3}$ (neue Analyse)	T auf $U = 100 \times 10^3$	T-Wert (aus den Unterfraktionen a, b und c berechnet)	$U \times 10^{-3}$	T auf $U = 100 \times 10^3$
Meerestonboden . .	100	116	86	99,3	121	82
Flußtonboden . . .	88	96	92	98,4	99	99
Lehmboden	87,5	129	68	93,3	117	80
Geschiebelehm . .	83	89	93	73,7	93	79
im Durchschnitt . .	90	106	85	91,2	107	85
Kaolin	14	27	52			
Quarz	9	12	75			
Nach Behandlung mit HCl/KOH:						
Meerestonboden . .	47	59	80			
Flußtonboden . . .	49	50	98			
Lehmboden	44	53	83			
Geschiebelehm . .	33	49	67			
im Durchschnitt . .	43	52	82			

Schließlich sei hier noch die Tabelle D aufgenommen mit den verschiedenen Werten der vier ursprünglichen Böden, also auf 100 g Boden (Humus + Mineralkomplex) bezogen.

Tabelle D

Verschiedene Werte für die vier ursprünglichen Böden

	Meerestonboden (B 5688)	Flußtonboden (B 6378)	Lehmboden (B 6416)	Geschiebelehm (B 2550)
Proz. auf 100 g Trockensubstanz: Mineralkomplex	96,3	97,7	98,6	99,7
Proz. auf 100 g Trockensubstanz: Humusgehalt .	3,7	2,3	1,4	0,2
mAe auf 100 g Trockensubstanz: S	30,5	46,9	37,1	7,6
mAe auf 100 g Trockensubstanz: T—S	36,5	47,0	40,0	13,0
mAe auf 100 g Trockensubstanz: T	67,0	93,9	77,1	20,6
V	45,5	49,9	48,1	36,9
pH	7,2	8,0	7,0	8,0
T-Humus (berechnet)	21,6	13,7	8,3	1,1
T (Boden) — T (Humus) = T (Mineralkomplex) (berechnet)	45,4	80,2	68,8	19,5
Dasselbe auf 100 g Mineralkomplex (berechnet)	47,1	82,0	69,8	19,6
Dasselbe = Summe T-Werte Fraktionen (siehe Tabelle IV)	48,4	76,9	65,2	13,4

100 g des Meerestonbodens (B 5688) besitzen 30,5 mAe adsorptiv gebundene Basen (S-Wert) ; T—S = 36,5; der T-Wert ist also 67,0 mAe. Der Sättigungszustand ist V = 100 × 30,5 : 36,5 = 45,5; pH = 7,15. Gefunden wurde (6), daß 1 mAe Base beim Sättigungspunkt von 0,17 g Humus adsorbiert wird; die 3,67 g Humus in 100 g Boden B 5688 binden also beim Sättigungspunkt 3,67 : 0,17 = 21,6 mAe Base (= T-Wert Humus). Der Mineralkomplex (96,3 g) hat demnach einen T-Wert = 67,0 — 21,6 = 45,4; oder auf 100 g Mineralkomplex = 47,1 mAe. In Tabelle IV ist als Summe der T-Werte der Fraktionen 48,4 mAe gefunden worden. Diese Übereinstimmung ist sehr gut. Auch bei den Böden B 6378 und B 6416 ist die Übereinstimmung befriedigend. Beim Geschiebelehm (B 2550) sind die Unterschiede jedoch ziemlich groß (19,5 und 13,4).

§ 5. Die spezifische Oberfläche (U-Wert)

In Tabelle IV sind außerdem die U-Werte der Fraktionen aufgenommen. Der U-Wert der Unterfraktion a (0,03—0,1 μ) von B 5688 = 211 × 10^3; das heißt, daß die Gesamtoberfläche aller Partikelchen (kugelförmig gedacht) in einer bestimmten Menge dieser Fraktion 211000 mal größer ist als die Gesamtoberfläche derselben Menge dieser Substanz als Kugeln von 1 cm Durchmesser. Und da diese letzte Gesamtoberfläche von 100 g, bei einem spezifischen Gewicht = 2,65

$$\frac{6 \times 100}{2{,}65} = 226{,}4 \text{ qcm}$$

beträgt, besitzen die Teilchen von 100 g der Unterfraktion a von B 5688 eine Oberfläche von 211 × 10^3 × 226,4 = 47,77 × 10^6 qcm = 4777 qm.

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, nimmt die spezifische Oberfläche stark ab, von einem Wert U = 211000 bei der Unterfraktion a (0,03—0,1 μ) von B 5688 bis zu U = 81 bei der Sandfraktion 104—147 μ.

In Tabelle E sind die U-Werte der verschiedenen Fraktionen auf den ganzen Mineralkomplex umgerechnet. Die vier U-Werte 53,4—69,7—77,2—15,8 hängen natürlich vom Gehalt an den verschiedenen Fraktionen ab. Der Geschiebelehm (B 2550) mit nur 6,3 % Unterfraktion a, 4,3 % Unterfraktion b und 6,1 % Unterfraktion c, weitere 6,7 % Fraktion 2—16 μ und 76,6 % Sandfraktion (16—2000 μ) hat einen U-Wert von nur 15,8 × 10^3.

In Tabelle E sind auch die Prozentzahlen der U-Werte der verschiedenen Fraktionen und Unterfraktionen berechnet (Tabelle E, unter 4). Die letzte Reihe enthält die mittleren Prozentzahlen der vier Bodenproben; die Unterfraktion a liefert durchschnittlich 77,9 % des U-Wertes; die Unterfraktionen a + b + c, also die Teilchen kleiner

Tabelle E

Fraktionen in μ (0,001 mm)	Meerestonboden (B 5688)				Flußtonboden (B 6378)				Lehmboden (B 6416)				Geschiebelehm (B 2550)				Im Durchschnitt
	1	2 $10^3\times$	3 $10^3\times$	4	1	2 $10^3\times$	3 $10^3\times$	4	1	2 $10^3\times$	3 $10^3\times$	4	1	2 $10^3\times$	3 $10^3\times$	4	4
0,03—0,1	20,4	211	43,0	80,5	28,1	190	53,4	76,6	35,3	183	64,6	83,7	6,3	177	11,2	70,9	77,9
0,1 —0,25	8,6	86	7,4	13,9	13,8	73	10,1	14,5	10,7	79	8,5	11,0	4,3	78	3,4	21,5	15,2
0,25—2	14,6	17	2,5	4,7	27,6	20	5,5	7,9	19,7	18	3,5	4,5	6,1	15	0,9	5,7	5,7
kleiner als 2 μ	43,6	(121)	52,9	99,1	69,5	(99)	69,0	99,0	65,7	(117)	76,6	99,2	16,7	(93)	15,5	98,1	98,8
2—8	12,2	2,7	0,3	0,5	19,5	2,7	0,5	0,7	14,7	2,7	0,4	0,5	4,7	2,7	0,1	0,7	0,9
8—16	12,2	0,9	0,1	0,2	4,1	0,9	0,1	0,2	2,4	0,9	0,1	0,2	2,0	0,9	0,1	0,6	
16—43	27,6	0,4			4,2	0,4			3,6	0,4			7,9	0,4			
43—74	1,2	0,18	0,1	0,2	0,9	0,18	0,1	0,1	2,3	0,18	0,1	0,1	8,4	0,18	0,1	0,6	0,3
74—208	2,6	0,8			1,3	0,08			8,2	0,08			39,4	0,08			
208—833 —1168	0,6	0,03			0,5	0,03			3,1	0,03			20,9	0,03			
	100		53,4	100	100		69,7	100	100		77,2	100	100		15,8	100	100

Erläuterung: Der Flußtonboden (B 6378) enthält je 100 g Mineralkomplex 28,1 g Teilchen (Reihe 1) von der Unterfraktion a (0,03 bis 0,1 μ). Der U-Wert dieser Unterfraktion = 190×10^3 (Reihe 2); der U-Wert dieser Unterfraktion je 100 g Mineralkomplex ist also $28{,}1 \times 190 \times 10^3 : 100 = 53{,}4 \times 10^3$ (Reihe 3). Der U-Wert des ganzen Mineralkomplexes beträgt demnach $69{,}7 \times 10^3$ (Reihe 3). Die Unterfraktion a liefert also 76,6 % der Gesamtoberfläche der Mineralteilchen (Reihe 4).

als 2 μ, zusammen sogar 98,8 %. Der Anteil der Fraktion 2—16 μ ist nur 0,9 % und der der Sandfraktion (16—2000 μ) nur 0,3 %. Allerdings treten Unterschiede zwischen den vier Bodenproben auf. Insbesondere weichen die Prozentzahlen der a- und b-Unterfraktionen des Geschiebelehmes ziemlich stark ab (70,9—21,5). Beim Betrachten des ganzen Bildes, insbesondere des überwiegenden Anteiles der Unterfraktion a im Gesamt-U-Wert, treten diese Unterschiede jedoch ganz in den Hintergrund.

§ 6. T-Wert auf U berechnet

(Tabelle IV)

Wenn die Adsorption von der Oberfläche der Bodenteilchen abhängt, so liegt es auf der Hand, den T-Wert auf U zu berechnen. In erster Linie seien hier die Zahlen von Tabelle C angeführt. Diese beziehen sich auf die Teilchen kleiner als 2 μ, und zwar der vier Bodenproben, einer Kaolinprobe und einer Quarzprobe. Für die Bodenproben sind die T-Werte 100—88—87,5—83, durchschnittlich also 90, gefunden worden; die T-Werte der Kaolin- und Quarzproben sind viel geringer, nur 14 und 9. Jedoch gehen die U-Werte $\times 10^{-3}$ alle stark auseinander, bei den Bodenteilchen 116—96—129—89, bei den Kaolin- und Quarzteilchen bzw. 27 und 12. Das kommt daher, daß die Bodenteilchen bis ungefähr 0,03 μ gehen, die Kaolin- und Quarzteilchen nur bis 0,13 bzw. 0,24 μ. Die unterste Grenze dieser Teilchen wurde mit Hilfe der Pipettanalyse unmittelbar bestimmt.

Bei den in der letzten Zeit gemachten Bestimmungen, die vierfach ausgeführt wurden, wurde als unterste Grenze der Teilchen der Kaolinprobe 0,127 μ gefunden. Bei diesen Bestimmungen wurde die Temperatur sorgfältig konstant gehalten. Bei einer früheren Untersuchung wurde als diese unterste Grenze 0,112 μ gefunden. Die aus diesen beiden Analysen berechneten U-Werte erwiesen sich aber als gleich, nämlich 27000. Hieraus folgt, daß die Oberfläche von 100 g Trockensubstanz der Kaolinprobe (spezifisches Gewicht ist nach einer gemachten Bestimmung 2,613) beträgt:

$$27000 \times \frac{600}{2{,}613} = 620 \text{ qm.}$$

Dies ist wohl ein viel geringerer Wert als von Behrens (Zeitschrift für Pflanzenernährung, A, **40**, 257, 1935) für Kaolin angegeben wurde, vor allem, da bei unseren Untersuchungen nur die Fraktionen kleiner als 2 μ verwendet wurden. Aus der Benetzungswärme für Kaolin (im Mittel 1,95 cal/g) kann man berechnen, daß nach den Beobachtungen von Behrens die Oberfläche je 100 g Trockensubstanz dieser Substanz sein muß: $195 \times 3{,}6 \times 10^5$ qcm = 7020 qm.

Wir hoffen, später Gelegenheit zu haben, diese Sache durch gleichzeitige Bestimmungen der Hygroskopizität und des U-Wertes wohlbekannter Stoffe (keinesfalls Böden), wie Quarz, Kaolin, deren Fraktionen usw., näher zu studieren.

Die T-Werte auf $U = 100 \times 10^3$ sind bei den Bodenproben 86 ($100 \times 100 : 116 = 86$; siehe Tabelle C) —92—68—93; durchschnittlich 85; bei der Kaolin- und Quarzprobe 52 und 75. Die Unterschiede sind also schon viel geringer (zwischen 93 und 52), trotzdem die chemischen Zusammensetzungen ziemlich stark voneinander abweichen. Man bekommt den Eindruck, daß die Oberfläche hier die Hauptrolle spielt. Allerdings darf man nicht aus dem Auge verlieren, daß es sich hier um Körper handelt, welche in chemischer Beziehung ziemlich ähnlich sind, insofern, als wenigstens alle SiO_2 enthalten.

In Tabelle C sind weiter noch die T- und die U-Werte der Bodenteilchen kleiner als 2 μ nach Behandlung dieser Teilchen mit HCl/KOH (Methode van Bemmelen-Hissink) aufgenommen; nach Entfernung also des Silikats A (van Bemmelen). Nach dieser Behandlung haben die T-Werte allerdings abgenommen (47—49—44—33; im Durchschnitt 43); die U-Werte jedoch auch (59—50—53—49), so daß die T-Werte, auf $U = 100 \times 10^3$ berechnet, 80—98—83—67 werden; im Durchschnitt also 82, das ist nahezu ebenso groß wie der Mittelwert 85, der nicht mit HCl/KOH behandelten Bodenteilchen kleiner als 2 μ. Das deutet also darauf hin, daß die Basenadsorption ihren Sitz nicht nur im Silikatkomplex A, sondern auch im Silikatkomplex B und in den Restbestandteilen (chemisch unverwitterte Mineralfragmente) hat. Die chemische Natur der untersuchten Stoffe hat anscheinend auf die T-Werte höchstenfalls einen geringen Einfluß, so lange es sich wenigstens um Silikate handelt. Hierbei muß bemerkt werden, daß dies nur für die T-Werte und die pH-Werte, die dabei auftreten (pH ungefähr 11 bis 12), gilt. Bei niedrigeren pH-Werten, z. B. 8,5, zeigen alle nicht-wasserhaltigen Silikate ein abweichendes Verhalten, worauf wir später noch zurückkommen werden.

Schließlich sind in Tabelle C noch die aus den Unterfraktionen a, b und c berechneten T- und U-Werte aufgenommen und daraus T auf $U = 100 \times 10^3$. Die Berechnung findet folgendermaßen statt: Aus Tabelle IV geht hervor, daß die $20{,}4 + 8{,}6 + 14{,}6 = 43{,}6$ g-Teilchen kleiner als 2 μ des Meerestones (B 5688) $31{,}0 + 8{,}1 + 4{,}2 = 43{,}3$ mAe-Basen adsorbieren; T auf 100 g Teilchen kleiner als 2 μ beträgt also 99,3 mAe. Nach Tabelle E ist der U-Wert dieser Teilchen 121×10^3 (zwischen Klammern). Der T-Wert auf $U = 100 \times 10^3$ ist also 82. Bei der Analyse der Teilchen kleiner als 2 μ wurden die Werte 100—116

und $100 \times 100 : 116 = 86$ gefunden. Die Übereinstimmung ist hier befriedigend, weniger beim Lehmboden und Geschiebelehm.

In den beiden letzten Reihen der Tabelle IV sind die U-Werte der Fraktionen und die auf $U = 100 \times 10^3$ berechneten T-Werte aufgenommen; für die Unterfraktion a von B 5688 also $U = 211 \times 10^3$ und T (auf $U = 100 \times 10^3$ berechnet) $= 100 \times 152 : 211 = 72$. Während nun die T-Werte von Unterfraktion a nach b und c sehr stark abnehmen (die Unterschiede sind ziemlich groß [152—94—29]), nehmen die T-Werte, auf $U = 100 \times 10^3$ berechnet, zu (72—109—171); die Unterschiede werden jedoch geringer. Für die vier Bodenproben sind die Mittelwerte: 142—86—30, bzw. 75—109—169; also ein Verhältnis von 4,7 : 1, gegen 1 : 2.

Die T-Werte, auf $U = 100 \times 10^3$ berechnet, nehmen nicht nur bei den Unterfraktionen b und c, sondern bei allen Fraktionen zu; nur bei den sandigen Fraktionen des Geschiebelehms (B 2550) von 43—147 μ, wo die T-Werte = 0 sind, sind natürlich auch die auf U berechneten T-Werte = 0. Während diese Werte bei den Proben B 6416 und B 2550 noch nicht höher kommen als 2469, erreichen sie bei den beiden Tonböden außerordentlich hohe Werte, beim Flußtonboden (B 6378) sogar Werte von rund 46000 bis 110000 für die Fraktionen von 43 bis 147 μ. Der außerordentlich hohe T-Wert, auf $U = 100 \times 10^3$ berechnet, z. B. der sandigen Fraktion 43—74 μ von B 6378, also 46667, rührt von dem hohen T-Wert 84 her. Beim Betrachten der Teilchen gröber als 16 μ der beiden Tonböden unter dem Mikroskop bei auffallendem Licht ergab es sich, daß die Oberfläche einer ziemlich großen Anzahl Teilchen mit einer Kruste bedeckt war, während anderseits auch gewöhnliche farblose und durchsichtige Körner zu sehen waren. Die Anzahl Körner, die von einer rotbraunen Kruste umgeben waren, nahm im Verhältnis zu, je gröber die Fraktion wurde. Auch waren sie viel zahlreicher beim Flußton als beim Meereston. Die gröberen Fraktionen des Flußtons waren dann auch bräunlichrot gefärbt im Gegensatz zu den Unterfraktionen a, b und c, die dieselbe Farbe hatten wie diese Fraktionen der anderen Böden. Wenn man diese rotbraunen Teilchen mit einer verdünnten Kollodiumlösung auf einem Objektgläschen fixiert, sie hierauf unter dem Mikroskop bei durchfallendem Licht betrachtet und nun konzentrierte HCl hinzufügt, kann man beobachten, daß die rotbraune Kruste sich allmählich auflöst (gelblichbraune Farbe von $FeCl_3$), wobei ein durchsichtiges Teilchen mit einer stark angefressenen Oberfläche zurückbleibt. Merkwürdig ist ferner, daß diese rotbraunen Teilchen alle eine stark abgerundete Form haben

und manchmal nahezu kugelförmig sind. Dies läßt vermuten, daß diese Teilchen bereits vor dem Absetzen an Ort und Stelle einen Bestandteil des Materials ausmachten.

Aus Obenstehendem geht hervor, daß diese Kruste vielleicht aus sehr kleinen Teilchen besteht, welche von einer eisenhaltigen, eingetrockneten Gallerte fest zusammengekittet sind und also ein poröses Gebilde von sehr kleinen Teilchen ergeben (7). Nehmen wir an, daß diese krustige Masse aus Teilchen der Unterfraktion a (0,03—0,1 μ Durchmesser) aufgebaut ist und einen T-Wert von 160 besitzt, so läßt sich einfach berechnen, daß die Fraktion 43—74 μ von B 6378 aus rund 50 g massiven Teilchen und 50 g einer diese umhüllenden Kruste besteht; der T-Wert der massiven Teilchen kann höchstens ungefähr = 1 sein.

Nehmen wir nun an, daß ein massives Teilchen vom Durchmesser 50 μ von einer ebenso schweren Rinde mit 50 Volumprozenten Poren umgeben ist, so ist das Gesamtvolumen des Teilchens, mit Rinde (und Poren), dreimal so groß wie das Volumen des massiven Teilchens; der Durchmesser ist also $1{,}4 \times 50 =$ rund 70 μ. Die Kruste liegt demnach als eine 10 μ dicke Rinde um das Teilchen herum.

Wie schon erwähnt, muß man annehmen, daß die Rinde ziemlich viel Eisen enthält; möglicherweise sind die Teilchen dann noch kleiner als die a-Teilchen. Ist die Rinde jedoch aus noch kleineren Teilchen aufgebaut, also aus Teilchen mit größeren T-Werten als 160, so wird die Dicke natürlich geringer als oben berechnet ist.

Aus der Tatsache nun, daß die T-Werte, auf $U = 100 \times 10^3$ berechnet, bei den Teilchen der Unterfraktion a (0,03—0,1 μ) am kleinsten sind (durchschnittlich 75), ist man geneigt, die Schlußfolgerung zu ziehen, daß schon die Unterfraktionen b und c (Durchmesser 0,1—0,25 μ und 0,25—2,0 μ) einen gewissen Gehalt an Teilchen besitzen, die mit einer derartigen Kruste umgeben sind. Obenstehende Erscheinung läßt sich jedoch auch erklären durch die Annahme, daß die Unterfraktionen b und c noch Teilchen enthalten, die aus noch miteinander zusammenhängenden Teilchen der Unterfraktion a bestehen. Dieselbe Erscheinung tritt ja auch beim Geschiebelehm und dem Lehmboden auf und hier wurden in den gröberen Fraktionen (2—8 μ usw.) keine rotbraunen Teilchen gefunden. Auch spricht für diese letzte Auffassung die Tatsache, daß der Gehalt an rotbraunen Körnern beim Flußton abnimmt, je feiner die Fraktion wird und auch der Eisengehalt der Fraktionen des Flußtones zuerst bei den Sandfraktionen höhere Werte zeigt, und zwar wieder zunehmend nach gröberen Fraktionen.

Aus Obenstehendem ergibt sich dann sofort weiter, daß die äußere Teilchenoberfläche, welche ihren Ausdruck in dem U-Wert findet, nicht allein die Oberfläche ist, welche sich an der Basenadsorption beteiligt, und daß also der in Tabelle IV auf U berechnete T-Wert nicht die Adsorption je Oberflächeneinheit ausdrückt; vielleicht mit Ausnahme der auf U berechneten T-Werte der a-Teilchen. Wohl ist es jedoch wahrscheinlich, daß die auf U berechneten T-Werte der a-, b- und c-Teilchen, also der Teilchen der ganzen Fraktion I (kleiner als 2 μ), die Adsorption je Oberflächeneinheit sehr annähernd ausdrücken[1]).

Nach diesen Betrachtungen liegt es auf der Hand, daß es auch nicht möglich ist, den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der Oberfläche scharf getrennt zu bestimmen.

Es ist auch mit Obenstehendem in Übereinstimmung, daß die Prozentzahlen der U- und T-Werte der verschiedenen Fraktionen voneinander abweichen, wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht.

Fraktionen (in μ)	durchschnittliche Prozentzahlen im Mineralkomplex	
	U-Wert	T-Wert
a (0,03—0,1)	77,9	63,2
b (0,1—0,25)	15,2	17,5
c (0,25—2)	5,7	10,5
a + b + c	98,8	91,1
2—16	0,9	6,2
größer als 16	0,3	2,7
	100,0	100,0

Während die Oberfläche der Unterfraktion a 77,9 % der Gesamtoberfläche liefert, adsorbiert diese Unterfraktion 63,2% der gesamten Basenmenge. Für die Teilchen von 2—2000 μ sind diese Zahlen 1,2 % (0,9 + 0,3) und 8,9 % (6,2 + 2,7).

[1]) Die Teilchen von 100 g der Unterfraktion a von z. B. B 5688 besitzen eine Oberfläche von 4777 qm und einen T-Wert von 152 mte. (s. S. 30). Ein Ba-Ion (r = 1,4 Å) braucht in der weitesten Lagerung eine Oberfläche von $(2 \times 1{,}4\ Å)^2 = 7{,}84 \times 10^{-16}$ qcm. Es können also in dieser Lagerung $4777 \times 10^4 : 7{,}84 \times 10^{-16} = 609 \times 10^{20}$ Ionen anwesend sein. Der T-Wert ist 152 mte, d. h. nur $152 \times 3 \times 10^{20} = 456 \times 10^{20}$ Ionen. Hieraus sieht man, daß in dieser Lagerung sogar nur 75 % der Oberfläche benutzt wird. Auch aus diesem Grunde zwingt nichts zu der Annahme eines Aggregat-Charakters oder einer Porosität der Teilchen der Unterfraktion a; sie ist sogar unwahrscheinlich.

Vorläufig müssen wir es also dahingestellt sein lassen, wie die Teilchen der Fraktionen b und c zum Teil aufgebaut sind; ob sie eine Menge zusammengekitteter noch kleinerer Teilchen enthalten, oder z. T. aus einem von einer porösen Rinde umgebenen massiven Kern bestehen, oder in vielleicht noch anderer Weise aufgebaut sind. In diesem Zusammenhang sei auch auf die von Wiegner am 1. August 1935 in Oxford entwickelten Ideen hingewiesen. Bis heute liegt der Text von Wiegners Vortrag jedoch noch nicht vor.

Hier sind nun noch zwei Punkte zu behandeln.

1. Die Trennung der Begriffe Sand und Ton (Lehm). Im allgemeinen werden natürlich die gröberen Teilchen Sand und die kleineren Teilchen Ton (Lehm) genannt. Auch liegt es auf der Hand, daß keine scharfe Grenze vorliegt. Bei der Betrachtung der U-Werte ist man geneigt, die Grenze bei 2 μ zu ziehen; im Durchschnitt wird 98,8 % des U-Wertes von den Teilchen kleiner als 2 μ geliefert, gegen nur 0,9 und 0,3 % von den Teilchen von 2 bis 16 und 16 bis 2000 μ. Demgegenüber liefern die Teilchen von 2—16 μ noch 6,2 % des gesamten T-Wertes. Wird die Grenze jedoch bei 2 μ gezogen, so soll nicht außer acht gelassen werden, daß rund 78 % des U-Wertes und 63 % des T-Wertes den Teilchen der a-Fraktion (kleiner als 0,1 μ) angehören.

2. Die Vorbehandlung bei der mechanischen Bodenanalyse. Die Ergebnisse sind weiter eine Stütze für eine ziemlich intensive Vorbehandlung bei der mechanischen Bodenanalyse. Wenn die „sandigen" Fraktionen schon nach der Internationalen Methode A (H_2O_2—HCl—NH_4OH—NaOH) Krusten von sehr kleinen Teilchen mit hohen T-Werten behalten können, so ist es deutlich, daß dies nach einer weniger intensiven Vorbehandlung, z. B. nach der Internationalen Methode B, in noch viel höherem Maße der Fall sein wird.

§ 7. Die Titration der sogenannten Tonsäuren mit Basen

Tabelle F enthält die pH-Werte der wäßrigen Suspensionen der vier ursprünglichen Böden und der elektrodialysierten Teilchen dieser Böden sowie der Quarz- und Kaolinteilchen.

Die elektrodialysierten Bodenteilchen kleiner als 2 μ besitzen in wäßriger Suspension eine ziemlich stark saure Reaktion (pH-Werte zwischen 2,6—3,7). Die Tatsache, daß die Ultrafiltrate dieser wäßrigen Suspensionen eine sehr schwach saure bis nahezu neutrale Reaktion besitzen[1]), während sich nur eine sehr geringe Menge Stoff in dem

[1]) Mit Ausnahme der Geschiebelehmprobe. Der Grund dieser Abweichung ist uns bis jetzt noch nicht bekannt; wir werden dieses noch näher untersuchen.

Tabelle F

pH-Werte der wäßrigen Suspensionen

		Meeres-tonboden (B 5688)	Fluß-tonboden (B 6378)	Lehm-boden (B 6416)	Geschiebe-lehm (B 2550)
Ursprüngliche Böden (10 g Boden + 25 ccm Wasser) . .		7,2	8,0	7,0	8,0
Boden-teilchen kleiner als 2 μ	wäßrige Suspensionen . .	3,4	3,7	2,6	3,4
	Ultrafiltrate dieser Suspensionen . .	7,0	6,6	6,1	3,4
mg Substanz gelöst je Liter dieser Ultrafiltrate		260	220	180	300
Teilchen kleiner als 0,100 μ . . .			3,79		
Teilchen von 2—8 μ			4,95		
Kaolin (Teilchen kleiner als 2 μ) . .		4,66			
Quarz (Teilchen kleiner als 2 μ) . .		5,13			
SiO_2-Gallerte		6,10			
SiO_2-Gallerte, geglüht		5,08			

Ultrafiltrat löst (180 bis 300 mg je Liter, d. h. im Durchschnitt nur 0,05 % der Menge, welche bei der Bereitung des Ultrafiltrats gebraucht wurde), ist ohne Zweifel eine sehr merkwürdige Tatsache. Die einfachste Erklärung hierfür liegt in der Annahme, daß es sich hier um Moleküle mit Säurenatur handelt, welche sich an der Oberfläche der Bodenteilchen befinden und da Wasserstoffionen abspalten. Hierbei bleiben die Anionen (Aluminatsilikat-Ionen) auf den Teilchen festsitzen und geben diesen eine negativ elektrische Ladung, während die H-Ionen als ein Schwarm das Teilchen umgeben und mit ihm durch elektrische Anziehungskräfte verbunden sind. Das negativ elektrisch geladene Teilchen und der positiv elektrisch geladene Schwarm bilden also ein neutrales Ganzes.

Bei den ursprünglichen Böden sind die H-Ionen zum Teil durch Basen ersetzt und diese besitzen infolgedessen eine weniger saure, hier

sogar neutrale bis schwach alkalische Reaktion (pH-Werte zwischen 7 und 8).

Dies alles kann den Eindruck geben, daß es sich hier um eine Art Aluminiumkieselsäuren handelt, welche wir in diesem Falle kurzweg Tonsäuren nennen können. Wir haben uns nun die Frage gestellt, wie sich diese sogenannten Tonsäuren bei der Titration mit Basen verhalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle V aufgenommen.

Erklärung der Tabelle V. Die elektrodialysierten Teilchen kleiner als 2 μ der Bodenprobe B 6416 (Lehmboden) besitzen nach Adsorption von 13,5 mAe Base (Baryt) je 100 g Boden (Trockensubstanz) einen pH-Wert von 4,5. Da der T-Wert dieser Teilchen gleich 87,5 ist (siehe Tabelle C), ist der V-Wert bei pH = 4,5, also 100 × 13,5 : 87,5 = 15,4. Bei pH = 5 ist der V-Wert = 25,1. Auch diese V-Werte sind in Tabelle V aufgenommen. In der graphischen Darstellung (siehe Seite 41), die die pH-V-Kurven von nur einigen Fraktionen enthält, sind die V-Werte auf der horizontalen, die pH-Werte auf der vertikalen Achse eingezeichnet.

Graphische Darstellung. Beim Betrachten der graphischen Darstellung können wir zwei Gruppen von Kurven unterscheiden, deren Lauf stark voneinander abweicht.

Der Lauf der vier Kurven der Bodenteilchen kleiner als 2 μ der vier Bodenproben ist ziemlich gleich. Sie beginnen, wie sich beim Extrapolieren herausstellt, bei V = 0 bei pH-Werten von ungefähr 3,5 bis 4 (9), gehen anfangs ziemlich horizontal, steigen bei V-Werten von ungefähr 30 und pH-Werten von ungefähr 6 langsam in die Höhe und wenden sich dann bei pH-Werten von ungefähr 9 und V-Werten von ungefähr 50 bis 55 wieder in die nahezu horizontale Richtung, um bei pH-Werten von 11 bis 12 den Sättigungszustand 100 zu erreichen. Der Geschiebelehm verhält sich allerdings etwas anders als die drei anderen Böden. Das zeigt sich am besten beim pH-Wert 7,5, bei dem der Geschiebelehm einen V-Wert von rund 32 besitzt, während die V-Werte der anderen drei Böden 46,6—42,6—46,7 sind, also im Durchschnitt rund 45.

Die elektrodialysierten Teilchen der Kaolinprobe verhalten sich nahezu wie die Teilchen der vier Bodenproben; die Kaolinkurve liegt zwischen der des Geschiebelehms und denen der drei anderen Bodenproben. Zu dieser ersten Gruppe gehören auch noch die Teilchen kleiner als 0,1 μ und von 0,25—2 μ von B 6378 und die Teilchen kleiner als 2 μ von B 6378 und B 6416 nach Behandlung mit HCl und KOH (Methode van Bemmelen).

Gänzlich anders jedoch ist der Verlauf der Kurve der Quarzteilchen (ebenfalls kleiner als 2 μ). Bis zu einem pH-Wert von 9,5 steigt sie steil in die Höhe, so daß bei pH = 9,5 erst ein V-Wert von 15,6 erreicht ist. Von diesem Punkte an läuft die Kurve ziemlich horizontal weiter, um bei einem pH-Wert von 11,5 bis 12 den Sättigungszustand 100 zu erreichen.

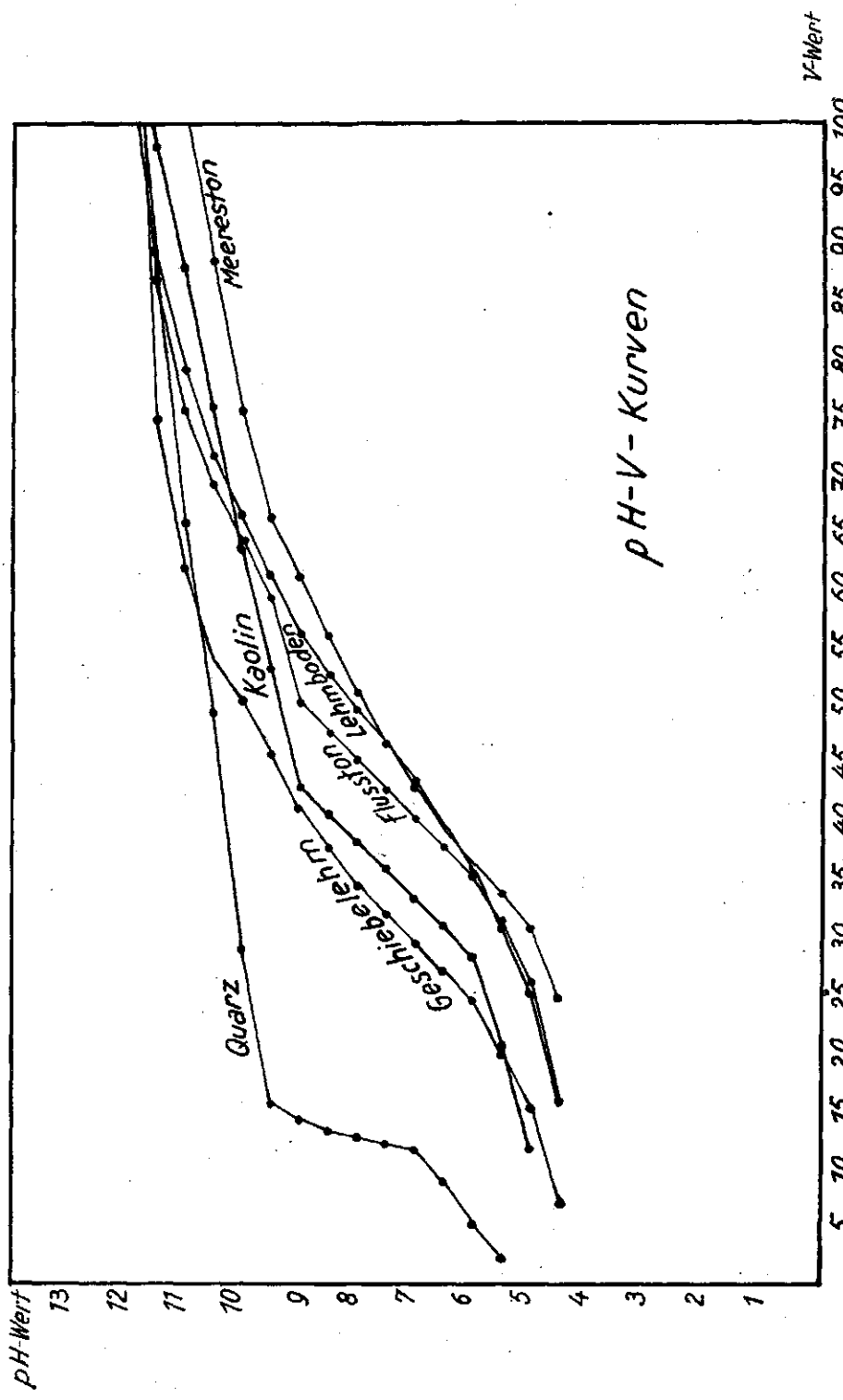
Ebenso wie die Quarzprobe verhalten sich die geglühte SiO_2-Gallerte (10) und die geglühten Teilchen kleiner als 2 μ der Bodenprobe B 6416. Dieser letzte Typ (Quarz, SiO_2, geglühte Bodenteilchen) verhält sich also mehr oder weniger wie die sehr schwachen Säuren, wie z. B. Borsäure, deren Sättigungsgrad bei einem pH-Wert von ungefähr 7 bis 8 bei etwa 10 bis 20 liegt.

Von V-Werten von ungefähr 55 an verschwindet der Unterschied zwischen den beiden Gruppen. Von diesem Punkte an sind die Unterschiede in den beiden Gruppen geringer als die in den einzelnen Gruppen. Bei V = 55 liegen die pH-Werte zwischen 8,5 bei Meereston und ungefähr 10,7 bei Geschiebelehm und Quarz.

Daß die Gruppe Kaolin und Böden sich anders verhält als die Gruppe Quarz, geglühtes SiO_2 und geglühte Bodenteilchen, folgt nicht nur aus der Titrationskurve (mit Baryt), sondern zeigt sich auch beim Vergleich der bei einem mittleren pH-Wert adsorbierten Menge Baryt (mAe), auf dieselbe spezifische Oberfläche ($U = 100 \times 10^3$) berechnet. Untenstehende Tabelle enthält diese Zahlen bei pH = 8,5, zusammen mit den auf U berechneten T-Werten:

Bodenproben	Berechnet auf $U = 100 \times 10^3$		
	Adsorbierte Menge Baryt bei pH = 8,5	T-Wert (pH ungefähr 11 bis 12)	Verhältnis Reihe 3 : 2
Meerestonboden	52,3	86	1,6
Flußtonboden	43,6	92	2,1
Lehmboden	47,3	68	1,4
Geschiebelehm	35,0	93	2,7
Kaolin	21,0	52	2,5
Quarz	9,7	75	7,7

Obwohl bei dem T-Wert, auf $U = 100 \times 10^3$ berechnet, Quarz, die Bodenproben und Kaolin ungefähr einen gleichen Wert haben (von 93 bis 52), ist dies bei der adsorbierten Menge Baryt, auf $U = 100 \times 10^3$, bei pH = 8,5 (im allgemeinen bei niedrigeren pH-Werten) nicht der Fall. Wie aus Reihe 4 hervorgeht, ist die adsorbierte Menge Baryt bei pH = 8,5


pH-Wert
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
V-Wert
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100
pH-V-Kurven
Quarz
Kaolin
Geschiebelehm
Flusston
Lehmboden
Meereston

bei den vier Bodenproben und Kaolin ungefähr die Hälfte des T-Wertes, während diese Menge bei Quarz ungefähr ein Achtel beträgt.

Auf die theoretische Seite dieser Frage wollen wir hier nicht näher eingehen. Wir begnügen uns mit der Bemerkung, daß die Stoffe des einen Typs (Quarz und geglühte Bodenteilchen) wasserfreie Stoffe sind, während die des anderen Typs (Kaolin, Bodenteilchen) wasserhaltige Silikate sind. Auf jeden Fall wird eine erklärende Theorie dies berücksichtigen müssen. Wir möchten hier jedoch die Aufmerksamkeit auf einen anderen Punkt lenken, der auch in landwirtschaftlicher Hinsicht von Bedeutung sein könnte.

In der praktischen Landwirtschaft, und insbesondere auf dem Gebiete der Düngungsfrage, beginnt der Begriff Sättigungszustand des Bodens allmählich eine größere Rolle zu spielen. Das erste, was nun auf diesem Gebiete getan werden soll, ist festzustellen, welches der optimale Sättigungszustand des Bodens für eine Reihe typischer Gewächse ist. Sehr wahrscheinlich wird sich dabei ergeben, daß dieser optimale Sättigungszustand bei den drei Ton-Lehm-Böden (B 5688, B 6378 und B 6416) für die meisten niederländischen Nutzpflanzen bei einem V-Wert = 45 liegt; also bei einem V-Wert, bei dem diese drei Böden eine sehr schwach alkalische Reaktion besitzen (pH = 7 bis 7,5). Der V-Wert des Geschiebelehms ist nun jedoch bei diesem pH-Wert viel niedriger, nämlich ungefähr 30. Diese Tatsache veranlaßt nun in erster Linie zu der Frage, ob der optimale Sättigungszustand dieses Typs der Geschiebelehmböden auch bei ungefähr 45 liegt; das würde heißen, bei einem pH-Wert von ungefähr 9 bis 9,5. Dies wird wohl nicht der Fall sein. Übrigens können sich dergleichen stark alkalische Böden in unserem humiden Klima nicht behaupten. Dann wird also nicht der V-Wert, sondern der pH-Wert in dieser Hinsicht maßgebend sein. Dies würde besonders für Böden, die sich wie der Typ Quarz verhalten, von Geltung sein; also für Böden, die bei pH-Werten von 7 bis 8 V-Werte von 11 bis 12 zeigen. Es ist natürlich die Frage, ob solche Böden überhaupt vorkommen. Möglicherweise können lateritartige Böden sich in dieser Hinsicht anders als die untersuchten niederländischen Tonböden verhalten. In Erwartung der Ergebnisse weiterer Untersuchungen wird es unbedingt nötig sein, bei der Angabe der pH- und V-Werte immer den Bodentyp genau zu umschreiben, was übrigens unsererseits immer geschehen ist. So haben wir stets angegeben, ob unsere Untersuchungen sich auf Mineralböden oder Humusböden bezogen, und daß die untersuchten Mineralböden dem Typ der Meerestonböden angehörten.

Schließlich sei noch folgendes bemerkt. Von verschiedenen Seiten sind Bedenken gegen die T-Werte nach Hissink, welche erst bei pH-Werten von ungefähr 11 bis 12 erreicht werden, und also auch gegen die zugehörigen V-Werte erhoben worden. Man meint, es sei besser, die T-Werte auf niedrigere pH-Werte, z. B. pH = 8,5 (Bradfield), zu berechnen. So wird z. B. der V-Wert der Teilchen kleiner als 2 μ von B 5688 bei pH = 7,5, berechnet auf den S-Wert bei pH = 8,5 (also 55,7), = 100 × 46,6 : 55,7 = 83,6. Für die vier Bodenproben, Kaolin und Quarz werden die folgenden neuen V-Werte (auf S bei pH = 8,5 berechnet) erhalten:

Bodenproben	S-Werte bei pH		V-Wert bei pH = 7,5 (berechnet auf S bei pH = 8,5)
	7,5	8,5	
Meerestonboden	46,6	55,7	83,6
Flußtonboden	37,5	41,8	89,7
Lehmboden	40,8	45,9	88,9
Geschiebelehm	26,4	31,2	84,6
Kaolin	4,98	5,66	88,0
Quarz	1,07	1,17	91,4

Wie man sieht, sind die großen Unterschiede zwischen den V-Werten der beiden Gruppen jetzt verschwunden; Quarz, Kaolin und die Bodenproben verhalten sich nun nahezu gleich.

Anmerkungen

(1) Auch Hissink wies schon darauf hin, daß die Mengen, welche sich bei der Vorbehandlung des Bodens bei der mechanischen Analyse in HCl lösen, nicht groß sind und sogar bei schweren Tonböden niedriger als 4 % bleiben. Siehe: Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations **31**, 275 (1926) (Tabelle 11).

(2) Die Fraktionen kleiner als 2 μ, 2—8 μ und 8—16 μ wurden in großen Bechergläsern aufgefangen. Die Fraktion kleiner als 2 μ wurde mit HCl angesäuert, wodurch Ausflockung eintrat. Die darüberstehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen und die flockigen, dicken Suspensionen zusammengebracht, elektrodialysiert und getrocknet. Die Fraktionen 2—8 und 8—16 μ ließen wir einfach absitzen. Die darüberstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und die abgesetzten Teilchen wurden vereinigt, elektrodialysiert und getrocknet. Waren alle Teilchen, kleiner als 16 μ, aus den Schlämmzylindern verschwunden, so wurde der übrigbleibende Inhalt der Schlämmzylinder getrocknet und gesiebt und die Fraktionen 16—43, 43—74 μ usw. gesammelt. Diese wurden aufs neue aufgeschlämmt, elektrodialysiert usw.

(3) Hinsichtlich dieses Problems und ebenso für die Berechnung der spezifischen Oberfläche U sei auf eine in „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen" noch zu erscheinende Abhandlung von Dr. S. B. Hooghoudt ver-

wiesen: Beitrag zur Kenntnis einiger physikalischer Größen des Bodens, Nr. 3, Bestimmung der äußeren Oberfläche des mineralischen Bodenteilchenkomplexes.

(4) J. M. van Bemmelen, Internationale Mitteilungen für Bodenkunde, Bd. V, S. 1—24 (1915).

Wir haben die Verwitterungssilikate A und B wie folgt bestimmt:

Für die Bestimmung des Verwitterungssilikats A wurden 5 g der zu untersuchenden lufttrockenen Fraktion bzw. des Bodens mit 200 ccm 25% HCl in einem Erlenmeyerkolben von 500 ccm in einem Glyzerin-Wasserbad bei 120—130° C 10 Minuten lang ohne Rückflußkühler gekocht und darnach mit einem Rückflußkühler. Nach Abkühlung wurde die Flüssigkeit durch ein großes hartes Filter filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis 500 ccm Waschflüssigkeit vorhanden waren. In diesen 500 ccm Flüssigkeit wurden nach der Ausscheidung der SiO_2 in der üblichen Weise Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O und Na_2O bestimmt. Der Rückstand nach der HCl-Behandlung wurde soweit wie möglich vom Filter in ein Becherglas von 500 ccm gespült und zur Trockene eingedampft. Das Filter wurde verbrannt und die Asche zum Inhalt in das Becherglas gefügt, wonach zu diesem Gesamtrückstand 200 ccm einer 5,5%igen KOH-Lösung von 60° C kam. Das Becherglas wurde nun derart auf einem Wasserbad erwärmt, daß 5 Minuten lang die Temperatur auf 55° C blieb. Sodann wurde der Inhalt des Becherglases unmittelbar mit 200 ccm kaltem Wasser verdünnt und in einer Kühlschale auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Flüssigkeit wurde nun durch ein großes hartes Filter filtriert (einige Male zurückgegeben), hiernach erst ausgewaschen mit einer 2,75%igen KOH-Lösung und sodann mit einer 2%igen NH_4NO_3-Lösung. In dem Filtrat wurde nun SiO_2 nach Ansäuerung der Flüssigkeit usw. in der üblichen Weise bestimmt.

Der Rückstand auf dem Filter wurde nun mit Wasser gewaschen, in ein gewogenes Porzellanschälchen gespült, zur Trockene eingedampft, bei 105° C getrocknet und gewogen. In der einen Hälfte von maximal 2 g wurde das chemisch gebundene Wasser bestimmt, indem sie bei 1000° C bis zum konstanten Gewicht geglüht wurde, und ferner eine Gesamtanalyse ausgeführt. Die zweite Hälfte wurde zur Bestimmung des Verwitterungssilikats B verwendet. Hierzu wurden maximal 2 g des Rückstandes in einem Rundkölbchen aus Pyrexglas mit ziemlich langem Hals abgewogen. Hierzu wurden 30 ccm konzentrierte H_2SO_4 gefügt. Die Rundkölbchen wurden in einem Sandbade etwa 3 Stunden lang unter fortwährendem Schütteln erhitzt, bis sich Schwefelsäurenebel zeigten. Das Gemisch wurde nach Abkühlung mit 100 ccm kaltem Wasser verdünnt, durch ein hartes Filter filtriert und mit Wasser gewaschen, bis 500 ccm Waschflüssigkeit vorhanden waren. Hiervon wurden jeweils 200 ccm verwendet, einerseits zur Bestimmung von $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, CaO und MgO und anderseits zur Bestimmung von Fe_2O_3. Die ersten 200 ccm wurden soweit wie möglich eingedampft und darnach in eine geräumige Pt-Schale gebracht und wieder soweit wie möglich eingedampft. Die Schwefelsäure wurde nun vorsichtig abgeraucht, der Rückstand mit konzentrierter HCl aufgenommen und wieder zur Trockene eingedampft, wonach die SiO_2-Bestimmung und die weiteren Analysen in der üblichen Weise weiter verlaufen. Der Rückstand, der auf dem Filter nach der Behandlung mit H_2SO_4 und dem Auswaschen zurückblieb, wurde so voll-

ständig wie möglich von dem Filter gespült und wieder in einem Becherglas von 500 ccm zur Trockene eingedampft. Das Filter wurde verbrannt und die Asche zum Inhalt des Becherglases gefügt, wonach der Inhalt in der bereits früher beschriebenen Weise mit 5,5 %iger KOH-Lösung behandelt, filtriert und in dem Filtrat die SiO_2 bestimmt wurde. Der ausgewaschene Rückstand wurde nun wiederum von dem Filter in ein vorher gewogenes Porzellanschälchen gespült, eingedampft, bei 105° C getrocknet und gewogen. Schließlich wurde hierin nochmals das chemisch gebundene Wasser bestimmt und eine Gesamtanalyse gemacht. Zum Schlusse kann noch bemerkt werden, daß der P_2O_5-, der MnO- und der TiO_2-Gehalt nicht bestimmt wurde.

(5) Nach einer Gesamtanalyse war die Fraktion kleiner als 2 μ des Kaolins (Kahlbaum) so gut wie reiner Kaolin. Das Quarzpulver wurde erhalten durch Reiben von reinem Quarzsand. Die Teilchen kleiner als 2 μ wurden daraus durch Abschlämmen gewonnen.

(6) D. J. Hissink, Bodenkundliche Forschungen, Bd. I, S. 25—26 (1928).

(7) Daß diese Kruste auf jeden Fall viel freies Eisen enthalten muß, ergibt sich auch noch hieraus, daß die Menge Eisen, die sich bei zweistündigem Kochen der Fraktion von 16—43 μ des Flußtonbodens mit nur 1,0 n und mit 25 % HCl löst, ziemlich gleich ist, im Gegensatz zu dem aufgelösten SiO_2 und Al_2O_3, und sehr leicht in Lösung geht (siehe untenstehende Tabelle).

Fraktion behandelt mit	Aufgelöst in % der Trockensubstanz							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Rest
1,0 n HCl/KOH	2,5	3,3	7,6	0,1	0,6	0	0,2	85,7
25 % HCl/KOH	7,7	5,1	8,3	0,2	0,9	0,2	0,4	77,2

(8) Von den Adsorptionskurven wurden 19 Punkte der geglühten SiO_2-Gallerte und der Fraktion kleiner als 2 μ des Lehmbodens bestimmt; 15 Punkte der Fraktion kleiner als 2 μ des Quarzes und des Kaolinpulvers, des Flußtonbodens, des Geschiebelehmbodens; 10 Punkte der Fraktion 2—8 μ des Flußtonbodens; 9 Punkte der Fraktion kleiner als 0,01 μ des Flußtonbodens; 8 Punkte der Fraktion kleiner als 2 μ des Meerestonbodens und des geglühten Lehmbodens und 6 Punkte der Fraktion von 0,25—2 μ des Flußtonbodens und der Mischung gleicher Mengen der mit HCl/KOH behandelten Fraktion kleiner als 2 μ des Flußton- und des Lehmbodens. Alle pH-Werte sind mit Hilfe der Glaselektrode gemessen worden.

(9) Dieser Anfangs-pH-Wert wird gefunden bei einem gleichen Verhältnis Trockensubstanz : Flüssigkeit (Wasser) wie bei der Bestimmung der Adsorption mit Baryt. Bei einem anderen Verhältnis Trockensubstanz : Wasser wird sich ein etwas anderer pH-Wert ergeben.

(10) Die SiO_2-Gallerte wurde erhalten aus reinem Na-Silikat, und zwar auf dieselbe Weise, wie dies im kleinen bei einer quantitativen Bestimmung des SiO_2-Gehaltes geschieht. Die erhaltene Gallerte wurde 4 Stunden lang auf 1000° C erhitzt.

Tabelle I
Mechanische Zusammensetzung

Bestandteile oder Fraktionen	Prozente auf 100 g Trockensubstanz			
	Meereston-boden (B 5688)	Flußton-boden (B 6378)	Lehmboden (B 6416)	Geschiebe-lehm (B 2550)
NaCl	0	0	0	0,1
Humus (c × 1,7)	3,7	2,3	1,4	0,2
$CaCO_3$	0	0	0	0
< 0,05	10,3	11,6	21,6	2,1
0,05—0,10	9,3	15,9	13,2	4,3
0,10—0,20	7,1	11,6	9,0	3,6
0,20—0,40	4,6	7,7	6,0	2,2
0,40—1,00	5,4	11,1	9,1	2,7
1—2	5,3	10,0	5,8	1,8
2—8	11,7	19,0	14,5	4,7
8—16	11,7	4,0	2,4	2,0
Ton (< 16 μ)	**65,4**	**90,9**	**81,6**	**23,4**
16—43	26,6	4,1	3,5	7,9
43—74	1,2	0,9	2,3	8,4
74—104	0,7	0,5	1,8	9,2
104—147	0,9	0,4	3,0	13,6
147—208	0,9	0,4	3,3	16,4
208—295	0,3	0,2	1,7	9,5
295—417	0,1	0,1	0,8	5,8
417—589	0,1	0,1	0,3	2,9
589—833	0,1	0,1	0,2	1,9
833—1168	—	—	0,1	0,7
1168—1651	—	—	—	—
Sand (16—2000 μ)	**30,9**	**6,8**	**17,0**	**76,3**

Tabelle II
Verwitterungssilikat A und B und Rest der Fraktionen

Korngrößen der Fraktionen in μ (0,001 mm)	Von 100 g der Fraktion gehen in Lösung bei nachfolgender Behandlung mit			Molekularverhältnis $Al_2O_3 \cdot x\ SiO_2$		
				Ursprüngliche Fraktion x =	Rest nach Behandlung	
	HCl/KOH	H_2SO_4/KOH	Rest		mit HCl/KOH x =	mit H_2SO_4/KOH x =
			Meerestonboden (B 5688)			
0,03—0,1	92,9	5,9	1,2	4,2	3,0	—
0,1 —0,25	67,8	26,0	6,2	3,5	—	—
0,25—2	33,1	36,0	30,9	4,5	5,4	11,0
2—8	16,2	18,9	64,9	9,7	12,9	31,7
8—16	8,8	10,7	80,5	17,6	22,3	33,3
16—43	6,0	7,6	86,4	20,7	23,2	30,8
			Flußtonboden (B 6378)			
0,03—0,1	96,5	3,2	0,3	3,4	4,0	—
0,1 —0,25	76,0	20,9	3,1	3,0	—	—
0,25—2	37,8	24,9	37,3	4,0	5,5	17,0
2—8	18,8	21,2	60,0	8,8	10,0	37,2
8—16	14,1	13,4	72,5	13,3	17,1	30,5
16—43	25,4	11,8	62,8	11,0	17,3	13,4
			Lehmboden (B 6416)			
0,03—0,1	93,4	6,0	0,6	3,8	2,5	—
0,1 —0,25	71,6	24,2	4,2	3,1	—	—
0,25—2	33,4	28,7	37,9	3,7	4,9	16,7
2—8	19,7	28,6	51,7	6,4	7,8	27,8
8—16	10,8	15,2	74,0	11,0	13,6	33,9
16—43	4,8	6,7	88,5	21,0	28,8	36,5
			Geschiebelehm (B 2550)			
0,03—0,1	88,3	10,6	1,1	3,7	3,0	—
0,1 —0,25	64,4	28,3	7,3	3,3	—	—
0,25—2	25,6	36,0	38,4	4,3	5,5	17,7
2—8	14,4	21,6	64,0	8,2	10,3	25,2
8—16	7,4	11,7	80,9	13,6	16,4	24,5
16—43	4,0	5,6	90,4	20,7	23,8	30,0

Tabelle III

Chemische Zusammensetzung der Fraktionen
(Molekularverhältnis $Al_2O_3 = 1$)

Bestandteile	Meerestonboden (B 5688)						Flußtonboden (B 6378)					
	0,03 bis 0,1	0,1 bis 0,25	0,25 bis 2,0	2 bis 8	8 bis 16	16 bis 43	0,03 bis 0,1	0,1 bis 0,25	0,25 bis 2,0	2 bis 8	8 bis 16	16 bis 43
Ursprüngliche Fraktion												
SiO_2	4,2	3,5	4,5	9,7	17,6	20,7	3,4	3,0	4,0	8,8	13,3	11,0
Fe_2O_3	0,38	0,21	0,13	0,15	0,13	0,14	0,28	0,18	0,12	0,21	0,20	0,45
CaO	0	0,01	0,01	0,08	0,06	0,10	0	0	0	0,03	0,05	0,05
MgO	0,24	0,21	0,17	0,23	0,19	0,17	0,32	0,21	0,16	0,21	0,20	0,18
K_2O	0,10	0,04	0,13	0,18	0,25	0,23	0,08	0,11	0,12	0,21	0,15	0,18
Na_2O	0,01	0,02	0,04	0,08	0,25	0,29	0	0,04	0,04	0,14	0,20	0,18
chem. geb. H_2O	2,5	1,9	1,5	1,3	1,00	0,7	2,1	1,8	1,4	1,3	1,3	1,7
Verwitterungssilikat A												
SiO_2	4,3	3,5	2,9	2,8	2,7	2,04	3,5	3,1	2,4	2,4	2,5	2,6
Fe_2O_3	0,42	0,31	0,38	0,53	0,54	0,55	0,26	0,25	0,27	0,48	0,64	1,04
CaO	0	0	0,03	0,15	0,18	0,24	0	0	0,02	0,07	0,11	0,07
MgO	0,21	0,25	0,38	0,69	0,63	0,68	0,22	0,25	0,27	0,52	0,52	0,45
K_2O	0,11	0,13	0,13	0,09	0,11	0,14	0,09	0,10	0,09	0,07	0,06	0,08
Na_2O	0,05	0,02	0,06	0,13	0,16	0,22	0,01	0,05	0,03	0,03	0	0,06
chem. geb. H_2O	2,7	2,9	2,1	2,3	2,00	1,5	2,3	2,5	1,82	1,9	2,0	2,9
Verwitterungssilikat B												
SiO_2	3,0	2,5	2,5	2,3	2,7	2,6	4,0	2,4	2,4	1,8	1,9	1,9
Fe_2O_3	0,03	0,03	0,02	0,02	0	0	0,06	0	0,01	0,02	0,02	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0,10	0,06	0,05	0,12	0,10	0,20	0,40	0,07	0,07	0,07	0,07	0,09
chem. geb. H_2O	—	—	1,9	0,9	0,9	1,3	—	—	1,00	1,2	1,5	1,4
Rest												
SiO_2	—	—	11,0	31,7	33,3	30,8	—	—	17,00	37,2	30,5	31,4
Fe_2O_3	—	—	0,02	0	0	0,01	—	—	0	0	0	0,02
CaO	—	—	0	0,05	0,05	0,08	—	—	0	0	0,05	0,06
MgO	—	—	0,05	0	0	0	—	—	0,17	0	0	0
chem. geb. H_2O	—	—	1,3	0,4	0,4	0,3	—	—	2,3	0,9	0,5	0,5

Tabelle III (Fortsetzung)
Chemische Zusammensetzung der Fraktionen
(Molekularverhältnis $Al_2O_3 = 1$)

Bestandteile	Lehmboden (B 6416)						Geschiebelehm (B 2550)					
	0,03 bis 0,1	0,1 bis 0,25	0,25 bis 2,0	2 bis 8	8 bis 16	16 bis 43	0,03 bis 0,1	0,1 bis 0,25	0,25 bis 2,0	2 bis 8	8 bis 16	16 bis 43
Ursprüngliche Fraktion												
SiO_2	3,8	3,1	3,7	6,4	11,0	21,0	3,7	3,3	4,3	8,2	13,6	20,7
Fe_2O_3	0,25	0,18	0,07	0,08	0,06	0,07	0,21	0,11	0,04	0,09	0,10	0,07
CaO	0	0	0	0,01	0,03	0,07	0	0	0	0,03	0,05	01,4
MgO	0,25	0,14	0,11	0,01	0,08	0,10	0,17	0,15	0,09	0,13	0,10	0,14
K_2O	0,13	0,07	0,04	0,02	0,17	0,29	0,13	0,04	0,22	0,27	0,30	0,29
Na_2O	0	0,02	0,07	0,08	0,13	0,29	0,01	0,01	0,04	0,13	0,20	0,29
chem. geb. H_2O	2,0	1,8	1,5	1,4	1,2	0,7	2,0	1,6	1,4	1,1	0,80	0,43
Verwitterungssilikat A												
SiO_2	3,8	3,1	2,4	2,1	1,8	2,0	4,2	3,4	2,4	2,4	2,2	1,70
Fe_2O_3	0,27	0,21	0,20	0,18	0,19	0,30	0,24	0,25	0,12	0,28	0,29	0,34
CaO	0,01	0	0,02	0,03	0,05	0,12	0	0	0	0,04	0,08	0,28
MgO	0,18	0,16	0,20	0,23	0,21	0,34	0,19	0,19	0,25	0,43	0,34	0,39
K_2O	0,09	0,11	0,10	0,07	0,06	0,07	0,14	0,13	0,12	0,11	0,10	0,08
Na_2O	0	0,01	0,05	0	0	0	0,01	0,01	0,03	0	0	0
chem. geb. H_2O	2,2	2,6	1,9	2,0	2,1	1,5	2,2	2,8	0.8	1,9	1,8	0,9
Verwitterungssilikat B												
SiO_2	2,5	3,0	3,4	2,0	2,0	2,2	3,0	2,5	2,3	2,0	2,0	1,2
Fe_2O_3	0,03	0	0,03	0,03	0	0	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0,10	0,06	0,06	0,05	0,05	0	0,07	0,12	0,09	0,07	0,08	0
chem. geb. H_2O	—	—	1,5	1,1	1,0	0,7	—	—	1,9	0,9	0,9	1,0
Rest												
SiO_2	—	—	16,7	27,8	33,9	36,5	—	—	17,7	25,2	24,5	30,0
Fe_2O_3	—	—	0,03	0	0	0,02	—	—	0	0,02	0,01	0,01
CaO	—	—	0	0	0,05	0,09	—	—	0	0,05	0,07	0,11
MgO	—	—	0,07	0,08	0,07	0,06	—	—	0,17	0,06	0,05	0,05
chem. geb. H_2O	—	—	3,0	1,0	0,7	0,4	—	—	1,3	0,6	0,3	0,24

Tabelle IV
Adsorptionszahlen nach der Barytmethode

Fraktionen in μ	Chemisch gebundenes Wasser je 100 g Fraktion	T in mAe auf 100 g Fraktion	g Fraktion auf 100 g Mineralkomplex	T in mAe auf 100 g Mineralkomplex	Zahlen der Reihe 5 umgerechnet auf 100	$U \times 10^{-3}$ auf 100 g Fraktion	T auf $U = 100 \times 10^3$
Meerestonboden (B 5688)							
0,03—0,1	9,3	152	20,4	31,0	64,0	211	72
0,1 —0,25	8,2	94	8,6	8,1	16,7	86	109
0,25—2	6,2	29	14,6	4,2	8,7	17	171
2—8	3,0	16	12,2	2,0	4,1	2,7	593
8—16	1,4	9	12,2	1,1	2,3	0,9	1000
16—43	0,9	4,5	27,6	1,2	2,5	0,4	1125
43—74	1,8	17,5	1,2			0,18	9722
74—104	2,1	24,0	0,7	0,8	1,7	0,115	20869
104—147	1,5	23,0	0,9			0,081	28395
147—833			1,6			0,03	
			100,0	48,4	100,0		
Flußtonboden (B 6378)							
0,03—0,1	9,4	160	28,1	45,0	58,6	190	84
0,1 —0,25	9,0	96	13,8	13,2	17,2	73	132
0,25—2	6,2	37	27,6	10,2	13,3	20	185
2—8	3,2	25	19,5	4,9	6,4	2,7	926
8—16	2,4	13	4,1	0,5	0,6	0,9	1444
16—43	3,5	30	4,2	1,3	1,7	0,4	7500
43—74	7,8	84	0,9	0,8	1,0	0,18	46667
74—104	8,3	91,5	0,5	0,5	0,6	0,115	79565
104—147	8,8	89,5	0,4	0,4	0,5	0,081	110494
147—833			0,9	0,1	0,1	0,03	
			100,0	76,9	100,0		

Tabelle IV (Fortsetzung)
Adsorptionszahlen nach der Barytmethode

Fraktionen in μ	Chemisch gebundenes Wasser je 100 g Fraktion	T in mAe auf 100 g Fraktion	g Fraktion auf 100 g Mineralkomplex	T in mAe auf 100 g Mineralkomplex	Zahlen der Reihe 5 umgerechnet auf 100	$U \times 10^{-3}$ auf 100 g Fraktion	T auf $U = 100 \times 10^3$
			Lehmboden (B 6416)				
0,03—0,1	8,8	133	35,3	46,9	72,0	183	73
0,1 —0,25	9,0	84	10,7	9,0	13,8	79	106
0,25—2	7,3	27,5	19,7	5,4	8,3	18	153
2—8	4,7	22	14,7	3,2	4,9	2,7	815
8—16	2,6	7	2,4	0,2	0,3	0,9	778
16—43	0,9	2,5	3,6			0,4	625
43—74	0,35	1,5	2,3			0,18	833
74—104	0,22	2,0	1,8	0,5	0,7	0,115	1739
104—147	0,16	2,0	3,0			0,081	2469
147—1168			6,5			0,03	
			100,0	65,2	100,0		
			Geschiebelehm (B 2550)				
0,03—0,1	8,5	124	6,3	7,8	58,2	177	70
0,1 —0,25	8,0	69	4,3	3,0	22,4	78	88
0,25—2	5,6	25	6,1	1,5	11,2	15	167
2—8	3,0	13	4,7	0,6	4,5	2,7	481
8—16	1,5	7,5	2,0	0,2	1,5	0,9	833
16—43	0,6	4,0	7,9	0,3	2,2	0,4	1000
43—74	0,24	0	8,4	0	—	0,18	—
74—104	0,14	0	9,2	0	—	0,115	—
104—147	0,13	0	13,7	0	—	0,081	—
147—1168			37,4			0,03	
			100,0	13,4	100,0		

Tabelle V

pH-Werte	Meereston-boden (B 5688) < 2 µ		Flußton-boden (B 6378) < 2 µ		Lehm-boden (B 6416) < 2 µ		Geschiebe-lehm (B 2550) < 2 µ		Flußton-boden (B 6378) < 0,1 µ		Flußton-boden (B 6378) 0,25—2 µ	
	T = 100		T = 88		T = 87,5		T = 83		T = 160		T = 37	
	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	S	V
4,5	24,4	24,4	13,9	15,8	13,5	15,4	5,6	6,8	24,9	15,6	2,6	7,1
5,0	30,4	30,4	22,8	25,9	22,0	25,1	12,4	14,9	41,4	25,9	6,8	18,2
5,5	33,4	33,4	27,4	31,1	26,9	30,7	16,5	19,8	49,7	31,0	9,0	24,3
6,0	36,3	36,3	30,8	34,9	31,1	35,6	20,3	24,4	57,9	36,2	10,8	29,1
6,5	39,2	39,2	33,0	37,5	34,4	39,3	22,3	26,8	63,3	39,6	12,3	33,2
7,0	42,9	42,9	35,2	40,0	37,7	43,0	24,4	29,3	68,2	42,6	13,8	37,4
7,5	46,6	46,6	37,5	42,6	40,8	46,7	26,4	31,8	73,1	45,7	15,4	41,5
8,0	50,7	50,7	39,7	45,2	43,3	49,5	28,5	34,4	78,0	48,8	16,9	45,6
8,5	55,7	55,7	41,8	47,6	45,9	52,5	31,2	37,6	84,6	52,8	18,4	49,8
9,0	60,7	60,7	43,9	49,8	48,8	55,9	34,0	40,9	91,4	57,2	20,1	54,2
9,5	65,7	65,7	52,2	59,2	53,3	60,9	37,9	45,6	98,5	61,6	22,4	60,6
10,0	75,3	75,3	56,4	64,0	57,8	66,2	41,7	50,2	109,2	68,2	24,8	66,9
10,5	88,2	88,2	60,7	68,9	62,4	71,2	44,7	53,7	119,8	74,9	27,1	73,2
11,0	—	—	66,3	75,3	68,8	78,7	51,4	61,8	130,5	81,5	29,4	79,5
11,5	—	—	76,1	86,5	77,9	88,9	61,1	74,5	144,3	90,2	31,8	85,9
12,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34,1	92,2

(Siehe Anmerkung 8)

Tabelle V

Mischung gleicher Mengen B 6378 und B 6416 < 2 µ nach Behandlung mit HCl/KOH		Kaolin < 2 µ		Quarz < 2 µ		SiO_2-Gallert geglüht		Lehmboden (B 6416) geglüht < 2 µ		pH-Werte
T = 46		T = 14		T = 9		T = 470		T = 10		
S	V	S	V	S	V	S	V	S	V	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5
—	—	1,6	11,6	—	—	—	—	—	—	5,0
2,9	6,2	2,9	20,6	0,2	2,1	0,4	0,1	—	—	5,5
3,8	8,3	3,9	27,9	0,4	4,9	1,3	0,3	—	—	6,0
5,3	11,4	4,3	30,8	0,8	8,7	2,9	0,6	—	—	6,5
6,8	14,8	4,6	33,1	1,0	11,4	5,1	1,1	—	—	7,0
9,1	19,8	5,0	35,7	1,1	11,9	8,4	1,8	—	—	7,5
13,4	29,1	5,3	38,0	1,1	12,5	14,7	3,1	—	—	8,0
18,3	39,7	5,7	40,4	1,2	13,0	24,0	5,1	1,5	15,2	8,5
20,0	43,4	6,0	42,8	1,3	14,0	35,8	7,6	1,8	17,6	9,0
24,0	52,1	7,4	53,0	1,4	15,6	48,2	10,3	2,0	20,4	9,5
28,0	60,8	8,9	63,5	2,6	28,7	88,0	18,7	3,0	30,2	10,0
32,0	69,6	10,6	75,5	4,4	49,3	182,1	38,7	4,0	40,0	10,5
36,0	78,3	12,3	87,7	5,9	65,6	299,3	63,7	5,7	57,2	11,0
40,0	87,0	13,7	98,0	8,3	92,0	348,8	74,2	7,4	74,3	11,5
44,0	95,7	—	—	—	—	398,8	84,8	—	—	12,0

Summary

I. Investigations were made with 6 sub-fractions of a heavy marine clay soil, a heavy river clay soil, a heavy loam soil and a boulder clay soil. These fractions were the following, viz.: with particles of 16—43 μ; of 8—16 μ; of 2—8 μ; of 0.25—2 μ; of 0.1—0.25 μ and of approx. 0.03—0.1 μ, whilst most of the investigations were carried out with the total fractions with particles smaller than 2 μ. The methods for the preparation and for the electrodialysis of these fractions were discussed. Table I gives the mechanical composition of these 4 soils. The fraction of 2—16 μ was subdivided by means of Atterberg cylinders into the subfractions with particles of 2—8 μ and 8—16 μ, and the fraction of 16—2000 μ by means of sieves into 12 subfractions. The contents of 6 subfractions of the fraction with particles smaller than 2 μ were further determined by means of a careful pipette analysis. At the same time the average of the smallest particles (for the 4 soils approx. 0,03 μ) was determined, and the specific surface — or, as the case may be, the total surface per 100 grammes substance — was calculated from this. Pipette analysis, for the calculation of the specific surface, was also performed for the fraction with particles smaller than 2 μ of a kaoline and quartz preparation, as also for the same fraction of the 4 soils mentioned, after treatment with boiling HCl.

II. The gradually changing physical properties of the 6 fractions investigated, viz., with regard to their plasticity and colour, were very briefly referred to. A total analysis was further made of the fractions mentioned of all 4 soils. Here, too, the part that dissolved in boiling HCl was determined, and the composition of this. A determination was further made of the part of this remainder which dissolved in concentrated sulphuric acid, as also its composition, whilst finally a total analysis was made of the remainder (see tables II and III).

It was found that more than 90% of the fraction of approx. 0.03 to 0.1 μ dissolved in boiling HCl, whilst the rest dissolved practically entirely in concentrated H_2SO_4, so that practically no residue remained. With the coarser fractions this last residue increased with the amount of coarser particles.

III. The adsorption capacity for kations of all the above-mentioned electrodialysed subfractions was determined according to the baryta method, as also of the electrodialysed fraction with particles smaller

than 2 μ of a quartz and kaolin preparation, and of the fractions with particles smaller than 2 μ of the 4 soils mentioned which had been treated with boiling HCl (see tables B, C, D and table IV).

It was found that for the 4 soils mentioned the group of subfractions with particles smaller than 2 μ adsorbed more than 90% of the total quantity of kations adsorbed. It was further found that the fraction with particles smaller than 2 μ of the quartz and kaolin preparation adsorbed much less per 100 grammes substance than the corresponding fractions of the 4 soils, as did also — although to nothing like the same extent — the fractions with particles smaller than 2 μ of the 4 soils after treatment with boiling HCl.

IV. If the amounts of adsorbed kations are calculated for the same specific surface (viz. 100000), it is found, however, that this amount is practically the same for all fractions and subfractions with particles smaller than 2 μ of all the soils (whether treated with HCl or not) and of the quartz and kaolin preparation. It follows that for the substances investigated (silicates) the total surface of the particles determines in the first place the amount of adsorbed kations. It can further be calculated that with the smallest number of contiguous kations, the adsorbed kations even at the T-value occupy only 75% of the surface.

For the subfraction with particles coarser than 2 μ this was found to be no longer the case, especially for the subfractions of the river clay and of the marine clay soil. With the coarsest subfractions of the river clay soil the amount of adsorbed kations was even found to be independent of the size of the particles. This latter fact indicates a large internal surface (owing to the pores in these particles). A microscopic investigation showed that a particular kind of spherical complex particles was present, so that the fact mentioned need occasion no surprise. A further remarkable fact was observed — that a suspension of the electrodialysed fraction with particles smaller than 2 μ of the 4 soils mentioned had a strongly acid reaction, whilst the ultrafiltrate, on the other hand, was practically neutral, apart, that is, from the boulder clay (see table F).

V. Finally determinations were made of the complete titration curve of the fractions with particles smaller than 2 μ of the 4 soils and of the kaolin and quartz preparation; of the fraction of approx. 0.03 to 0.1 μ and of 0.25 to 2 μ of the river clay soil; of the fraction with particles smaller than 2 μ of the fraction treated with HCl (mixed fraction of the river clay soil and the loam soil); of an ignited fraction

with particles smaller than 2 μ of the loam soil and of an ignited SiO_2-gel. It was found that there are 2 groups, which behave very differently. The water-retaining silicates (that is, the fractions and subfractions of the 4 soils; the fraction treated with HCl and the fraction of the kaolin preparation) had a comparatively much larger quantity of adsorbed kations with a pH of 8.5 than the water-percolating silicates (the fraction of the quartz powder, the ignited SiO_2-gel and the ignited fraction of the loam soil); see table V and the graph. It therefore follows that per surface unit with a pH = 8.5 all the water-retaining silicates investigated still adsorb practically equal quantities of kations. This quantity, calculated per surface unit, is not only much smaller for water-percolating silicates with this pH value, but is also no longer constant.