

# Beitrag zur Kenntnis der Adsorptions- vorgänge im Boden

von Dr. D. J. Hissink, Groningen.

Methode zur Bestimmung der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen im Boden und die Bedeutung dieser Basen für die Prozesse, die sich im Boden abspielen.

## Abschnitt I.

### Historische Uebersicht. Grundlagen der Methode.

#### § 1. Ueber das Wesen der Basen-Adsorption des Bodens.

Ein Teil der Basen (Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Ammoniak), die im Ton-Humus-Komplex A des Bodens (1) anwesend sein können, kommt darin in austauschfähiger Form vor. Diese Tatsache ist leicht festzustellen, indem man Boden mit der Lösung eines der Salze dieser Basen behandelt, z. B. mit einer Lösung von Ammoniumchlorid. Es findet dann — im äquivalenten Verhältnis — ein Austausch statt von Kalk, Magnesia, Kali und Natron des Bodens gegen das Ammoniak der Lösung. Dieser Austauschprozeß ist umkehrbar:  $\text{NH}_4$ -Teilchen der Lösung sind im Stande,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}$ -Teilchen aus dem Boden zu verdrängen, wie die letzteren auch umgekehrt  $\text{NH}_4$ -Teilchen aus dem Boden verdrängen können. Wenn der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, finden sich sowohl im Boden als in der Lösung  $\text{NH}_4$ -,  $\text{Ca}$ -,  $\text{Mg}$ -,  $\text{K}$ -,  $\text{Na}$ -Teilchen. Lösungen von  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  usw. wirken in gleicher Weise.

Wie Untersuchungen ergeben haben (Seite 94), kommt der Gleichgewichtszustand bei diesem Austauschvorgange sehr schnell zu Stande. Diese Tatsache führt zu dem Schlusse, daß eine Umsetzung zwischen Teilchen der Lösung und sehr leicht zugänglichen — an der Oberfläche der Ton-Humus-Komplexe befindlichen — Teilchen des Bodens stattfindet. Würde eine Umlagerung von im Innern der Bodenteile befindlichen Basen stattfinden, dann würde sich das Gleichgewicht

nur langsam einstellen können, da die Diffusion in festen Stoffen nur langsam verläuft. Sowohl diese Tatsache, wie kolloidchemische Auffassungen haben mich zu der Annahme geführt, daß die austauschfähigen Basen in den Grenzschichten zwischen den Bodenteilchen (der festen Phase) und der Bodenlösung (flüssige Phase) ihren Standort haben; mit anderen Worten, daß die austauschfähigen Basen als adsorptiv gebunden zu betrachten sind (2). Manche Erscheinungen (3) machen es ferner wahrscheinlich, daß die austauschfähigen oder adsorptiv-gebundenen Basen wenigstens zum Teil in Ionenform vorkommen.

Früher habe ich ausführlich gezeigt (4), daß ich die Ursache der Basen-Adsorption des Bodens in chemischer Anziehung suche, mit anderen Worten, daß sich chemische Verbindungen zwischen den adsorbierten Basen (Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Ammoniak) und den Ton- und Humussäuren des Bodens bilden. Die Tatsache, daß nur die Moleküle in der Grenzschicht zur Bildung dieser chemischen Verbindungen mitwirken, kennzeichnet diesen Prozeß als einen Adsorptionsprozeß. Bleibt die chemische Verbindung auf die Oberfläche der adsorbierenden Ton-Humus-Teilchen beschränkt, so ist weiter klar, daß — auf das ganze Teilchen bezogen — keine Verbindungen in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen auftreten können. Dieser Unterschied zwischen Adsorptionsverbindung und solchen von rein chemischer Art muß aber umso mehr in den Hintergrund treten, je kleiner die adsorbierend wirkenden Teilchen sind, mit anderen Worten: je größer die spezifische Oberfläche der Teilchen wird. Werden die Teilchen so klein, daß sich ihre Dimensionen denen der Moleküle nähern, so geht die Adsorptionsverbindung in eine chemische Verbindung über. Dieser Fall scheint tatsächlich bei den Permutiten vorzuliegen; wenigstens nach Schultze liegt bei den Permutiten „nahezu jedes Moleköl an der Oberfläche“. Permutite sind hiernach Adsorptionsverbindungen, bei denen stöchiometrische Verhältnisse auftreten. Auf diese Weise würde die Kontroverse zwischen Ganssen, Stremme und anderen zu schlichten sein (5). Auch im Boden ist ein solcher Uebergang von Adsorptionsverbindung zu chemischen Verbindungen nicht unwahrscheinlich, namentlich bei gewissen Humusstoffen. Während nämlich die Tonteilchen keine kleineren als Kolloidgröße besitzen — die meisten Tonteilchen sind selbst größer als 0,0001 mm — zeigen einige Untersuchungen (6), daß Humusstoffe in allen Graden der Verteilung (Dispersität) auftreten, also auch in molekulardispersen, echten Lösungen vorkommen.

Ich denke mir also, daß sich an der Oberfläche der adsorbierenden Ton- und Humusteilchen des Bodens eine elektrische Doppelschicht bildet. An der Teilchenseite der Doppelschicht befinden sich die Anionen der Ton- und Humussäuren, an der Flüssigkeitsseite der

Doppelschicht die Kationen. Diese Kationen werden wohl hauptsächlich Na- und K-Ionen sein; die Ca- und Mg-Verbindungen der Ton- und Humussäuren sind schwer löslich und daher nur wenig ionisiert. Bei adsorptiv-ungesättigten Böden müssen sich an den Oberflächen der adsorbierenden Ton- und Humusteilchen auch Bodensäuren (Ton- und Humussäuren) befinden, welche zum Teil ionisiert sind. In der Flüssigkeitsseite der Doppelschicht befinden sich also, neben K-, Na-, Ca- und Mg-Ionen, auch H-Ionen. Da nun die Stabilität der kolloiden Teilchen einer wässerigen Bodensuspension durch die elektrische Ladung der Teilchen beherrscht wird, muß Ausflockung erfolgen, wenn die Ladung der elektrischen Doppelschicht unter einen gewissen Wert (das sogenannte kritische Potential) sinkt. Dies findet z. B. bei Einwirkung von Kalziumsalzen statt, weil sich dann die unlöslichen Verbindungen der Ton- und Humussäuren bilden (siehe weiter auch Seite 125 u. f.).

Wie im Abschnitt IV näher gezeigt werden soll, haben verschiedene Untersuchungen (7) erwiesen, daß sowohl der Gehalt als auch das Verhältnis, worin die austauschfähigen Basen im adsorbierenden Boden-Komplex vorkommen, eine große Rolle in den physikalischen, chemischen und möglicher Weise auch in den bakteriologischen Bodenprozessen spielen. Es ist daher von großer Wichtigkeit, den Gehalt des Bodens an adsorptiv gebundenen Basen kennen zu lernen. Ehe ich die von uns ausgearbeitete Methode beschreibe, scheint es mir wertvoll, anzugeben, welche Methoden bisher vorgeschlagen wurden und welche Schwächen diese Methoden aufweisen.

## § 2. Verschiedene Methoden.

### I. Die Knop'sche Methode.

Die Knop'sche Methode bezweckt nicht, den Gehalt der im Boden adsorptiv gebundenen Basen zu bestimmen, sie will vielmehr eine Größe bestimmen, die Knop das Adsorptionsvermögen des Bodens nennt. Daß ich diese Methode hier behandle, geschieht deshalb, weil sich die Methode von Pillitz an die Knop'sche anschließt.

Knop's Methode kommt kurz auf Folgendes hinaus (8): 50 bis 100 Gramm Feinerde werden mit 5 bis 10 Gramm Kreidepulver ( $\text{Ca}-\text{CO}_3$ ) und 100 bis 200 c. c.  $\text{NH}_4\text{-Cl}$ -Lösung, enthaltend 1 Gramm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf 208 Gramm Wasser, gemischt, während 48 Stunden wiederholt umgeschüttelt und abfiltriert. Im Filtrate wird der Stickstoff bestimmt. Die Zahl der gebundenen Milligramme Stickstoff, auf 100 Gramm Boden, wird nach Knop der „Adsorptions-Koeffizient“ genannt. Diese Methode gibt zu zahlreichen Einwendungen Veranlassung, von denen die erste ist, daß die Methode

Knop nicht das gesamte Adsorptionsvermögen des Bodens bestimmt. Dieser Einwand begründet sich darauf, daß der adsorbierende Bodenkomplex nicht nur adsorptiv gebundene Basen enthält, sondern darüber hinaus im Stande ist, mehr Basen zu adsorbieren; der adsorbierende Bodenkomplex sei adsorptiv ungesättigt (9). Beim Schütteln eines adsorptiv-ungesättigten Bodens, z. B. mit einer verdünnten Lösung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , wird Kalk gebunden. Diese Bindung wird freie Adsorption genannt, im Gegensatz zu der verdrängenden Adsorption, wobei Basen aus der Lösung gegen Basen aus dem Boden ausgetauscht werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen freier und verdrängender Adsorption besteht aber wahrscheinlich nicht. Die freie Adsorption von Kalk ist in dem Sinne als eine verdrängende Adsorption aufzufassen, daß  $\text{Ca}$ -Ionen aus der Lösung  $\text{H}$ -Ionen aus dem Boden verdrängen (10). Wie dem auch sei, es ist deutlich, daß man unter Adsorptionsvermögen des Bodens nichts anderes verstehen kann, als die Summe beider Größen: die Menge der bereits adsorptiv gebundenen Basen und die Menge der Basen, die der Boden unter bestimmten Bedingungen noch adsorptiv binden kann. Und diese letztere Größe bestimmt Knop nicht.

Knop stellte sich vor, daß der Boden aus dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das  $\text{NH}_4$  adsorbiere, wobei  $\text{HCl}$  frei wird. Um diese  $\text{HCl}$  zu binden, wurde  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt. Knop dachte offenbar nicht daran, daß die aus der Lösung verschwundenen  $\text{NH}_4$ -Ionen größtenteils und in den meisten Fällen nahezu völlig gegen adsorptiv gebundene Basen ausgetauscht werden. Es ist klar, daß bei der Arbeitsweise Knop's der Endpunkt der verdrängenden Adsorption nicht erreicht wird und umso weniger, weil Knop eine schwache  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung anwendet.

Die Möglichkeit besteht ferner, daß ein Teil der  $\text{NH}_4$ -Ionen vom Boden durch freie Adsorption gebunden wird, bei welchem Vorgange Salzsäure frei wird. Eine derartige Umsetzung ist bei stark ungesättigten Hochmoorhumus und bei stark ungesättigten Tonböden festgestellt (11). Möglicherweise verursacht die Beimengung des kohlensauren Kalkes, welcher die freiwerdende Salzsäure binden kann, eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes, d. h. eine erhöhte Bindung von  $\text{NH}_4$ -Ionen. Ueberdies ist zu bedenken, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf  $\text{CaCO}_3$  unter Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  einwirkt, aus dem dann wieder der ungesättigte Humuskomplex Ammoniak adsorbieren kann. Es bindet z. B. Hochmoorhumus nach König (12) erheblich mehr Ammoniak aus Ammoniumkarbonat als aus Ammoniumchlorid. Freie Bindung von  $\text{NH}_4$  ist also nicht ausgeschlossen.

Aus diesen Erwägungen geht hervor, daß die Methode Knop eine schlecht definierte Größe bestimmt, die das Adsorptionsver-

mögen des untersuchten Bodens sicher nicht darstellt und daß ihre Ergebnisse nicht gut vergleichbar sind. Daß diese Methode den Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen nicht angibt, ist bereits bemerkt.

## II. Die Methode von Pillitz.

Pillitz (13) hat in der Methode Knop folgende Abänderungen vorgenommen: Der Boden wird von Pillitz mit einer starken  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung solange ausgelaugt, bis die durchlaufende Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung wie die aufgegossene besitzt, worauf das aus dem Filtrat verschwundene und also vom Boden gebundene Ammoniak bestimmt wird. Pillitz stellte sich vor, daß bei Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf die Karbonate des Bodens Ammoniak gebildet wird, und daß der Boden dieses Ammoniak bindet. Der Boden soll nach Pillitz genug kohlensäuren Kalk enthalten, um die freiwerdende Salzsäure zu binden, so daß der Zusatz von Kreide unnötig ist. Durch eine lange andauernde Auslaugung, bis der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, meint Pillitz einen „Aussättigungspunkt“ zu erreichen.

Es ist klar, daß Pillitz sich der verdrängenden Adsorption nicht bewußt ist, die bei der Behandlung des Bodens mit Ammoniumchlorid in erster Linie auftritt und darauf hinauskommt, daß Ammonium-Ionen der Lösung gegen adsorptiv gebundene Kationen (Ca, Mg, K, Na) des Bodens ausgetauscht werden. Die Methode von Pillitz besitzt die gute Seite, daß sie die Auslaugung fortsetzt, sodaß alle im Boden austauschfähigen Basen durch  $\text{NH}_4$ -Ionen ersetzt werden. Daß außer den Ammonium-Ionen, die der Boden durch Verdrängungs-Adsorption bindet, noch Ammoniak aus der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung verschwindet, ist schon sub I (Methode Knop) betont. Es scheint mir aber nicht gerade wahrscheinlich, daß der Boden sich auf diese Weise mit Ammoniak sättigt. In diesem Falle gibt die Menge Ammoniak, die aus der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung verschwindet, aber nicht das ganze Adsorptionsvermögen des Bodens, also die der verdrängenden und die der freien Adsorption an. Jedoch lasse ich diese Frage hier offen. Für unseren Zweck ist es ausreichend, festzustellen, daß Pillitz ebensowenig wie Knop, die Basen, die im Boden in adsorptiv gebundener Form vorhanden sind, bestimmt.

## III. Untersuchungen von Kellner.

Zwölf Jahre nach Pillitz, im Jahre 1887, untersuchte Kellner (14) einige japanische Böden nach der Methode Pillitz, die er die „Methode zur Bestimmung der vollen Sättigungscapacität“ nennt (S. 350). Die Untersuchung von Kellner ist ein Schritt vorwärts, insofern dieser Förscher nicht nur die Menge Ammoniak bestimmte, die die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung beim Auslaugen des

Bodens verlor, sondern gleichzeitig — allerdings nur bei einem einzigen Boden — wieviel Ca, Mg und K in der Lösung erschien. Im untersuchten Beispiel fand Kellner 0.30% CaO, 0.11% MgO und 0.06% K<sub>2</sub>O (S. 369). Kellner gibt bereits an, daß der Boden nur eine geringe Menge adsorptiv gebundenes Kali enthält, was noch mehr auffällt, wenn man diese Menge mit dem Gehalt an Kali vergleicht, den man durch Extraction des Bodens mit starker Salzsäure erhält. Der durch Kellner untersuchte Boden enthielt keinen kohlensauren Kalk. Wäre dies der Fall gewesen, dann würde der von ihm angegebene Gehalt an adsorptiv gebundenem Kalk zu hoch gewesen sein, da das Ammoniumchlorid auch einen Teil des kohlensauren Kalkes in Lösung gebracht hätte.

Daß auch Kellner noch keinen richtigen Begriff von den Prozessen hatte, die sich bei den Adsorptionsprozessen im Boden abspielen und besonders nicht die Unterschiede zwischen verdränger und freier Adsorption kannte, ergibt sich aus Folgendem (S. 365). Bei einem Versuch, den Boden „mit Kalk auszusättigen“, bediente sich Kellner einer konzentrierten Lösung von Kalziumchlorid. Dabei ergab sich aber, wie Kellner schreibt, „daß keine der von uns benützten Bodenarten Kalk zu binden vermochte“. Es verwundert dies umso mehr, daß Kellner den Boden durch Behandlung mit einer Chlorkalzium-Lösung abzusättigen versuchte, als er (S. 364) den Boden durch Behandlung mit einer Lösung von Kaliumhydrat schon mit Kali gesättigt hatte.

#### IV. Die Methode Meyer.

In späterer Zeit ist durch Meyer (15) eine Untersuchung der wirksamen Kalkverbindungen des Bodens angestellt worden. Meyer meint, daß die wirksamen Kalkverbindungen (kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk und leicht zersetzbarer kieselaurer Kalk) durch Digerieren mit einer 10%igen Ammoniumchlorid-Lösung in Lösung übergeführt werden. Er gründet darauf die folgende Methode: 25 Gramm Boden werden mit 100 ccm 10%iger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung während 3 Stunden auf einem Wasserbade bei 100 Grad Celsius digeriert. Nach der Abkühlung und dem Auffüllen auf 250 ccm, wird abfiltriert und in 25 ccm (bezw. mehr) des Filtrates der Kalk bestimmt.

Durch Anwendung einer starken NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (nach Auffüllen auf 250 ccm ist die Stärke der Lösung noch 4%) geht nahezu der gesamte austauschbare Kalk in Lösung. Jedoch konnte ich feststellen, daß die Methode Meyer für CaCO<sub>3</sub>-freie Böden mit einem hohen Gehalt an austauschfähigem Kalk zu niedrige Werte ergibt. Die Haupteinwendung gegen die Methode ist aber, daß nicht allein der austauschfähige Kalk, sondern auch ein Teil des kohlensauren Kalkes in Lösung gebracht wird. Selbst wenn der

Boden weniger als 1%  $\text{CaCO}_3$  enthält, ist die Menge des kohlensauren Kalkes noch groß genug, um einen nicht unbedeutenden Fehler zu verursachen. Eine Korrektur ist nicht anzubringen, da unter den von Meyer vorgeschriebenen Umständen nicht die ganze Menge des kohlensauren Kalkes in Lösung geht. Im übrigen hat sich Meyer nicht bemüht, die anderen austauschfähigen Basen zu bestimmen.

## V. Untersuchungen von Shorey, Freij und Hazen.

Die Untersuchungen dieser drei Amerikaner (16) suchten die verschiedenen Formen, in denen der Kalk im Boden auftritt, festzustellen. Sie unterschieden folgende Gruppen:

- 1.)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  und Ca-Humate,
- 2.) leicht zersetzbare Ca-Silikate,
- 3.) schwer zersetzbare Ca-Silikate.

Nach Shorey und Mitarbeiter lösen sich die Kalkverbindungen der Gruppe 1 in kalter 2%iger Salzsäure, während die der Gruppe 2 durch zwölftständiges Digerieren mit heißer 4%iger Salzsäure in Lösung gehen und dadurch von der Gruppe 3 geschieden werden. Uns interessiert diese Methode allein deshalb, weil — falls die Trennung in der Tat auf diese Weise zu Stande kommt — sie uns Gelegenheit gibt, die Kalkhumate im Boden getrennt zu bestimmen. Wie sich aus Folgendem ergeben wird, ist es mir gelungen, Karbonate, adsorptiv gebundene Basen und säurelösliche Basen von einander zu trennen. Die adsorptiv gebundenen Basen stammen aus dem Humus-Komplex und den Tonbestandteilen. Es wäre von Wichtigkeit, wenn man verfolgen könnte, wie die adsorptiv gebundenen Basen zwischen den Humuskörpern und dem adsorbierenden Tonkomplex im Boden verteilt sind. Daß die Tonsubstanzen keinen Kalk an 2%ige Salzsäure abgeben, scheint mir jedoch nicht wahrscheinlich.

### § 3. Allgemeine Bemerkungen zur Bestimmung des Gehaltes an adsorptiv gebundenen Basen.

Beim Suchen nach einer Methode zur Bestimmung des Gehaltes an adsorptiv gebundenen Basen liegt es auf der Hand, von der Eigenschaft der adsorptiv gebundenen Basen, schnell gegen andere Basen austauschbar zu sein, Gebrauch zu machen. Mit Hinsicht darauf, daß dieser Prozeß umkehrbar ist und daß es zur Bestimmung der austauschfähigen Basen notwendig ist, die Umsetzung ganz bis zum Ende durchzuführen, muß die gesuchte Methode notwendiger Weise eine Auslaugmethode sein. Durch Auslaugen des Bodens — z. B. mit einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung — werden die

Ca-, Mg-, K- und Na-Ionen, in Lösung gehend, entfernt, sodaß sie der Umsetzung nicht mehr entgegen wirken können.

Gegen eine Auslaugmethode ist zwar eingewendet worden, daß die ganze Bodenmasse nicht immer mit der auslaugenden Flüssigkeit durchtränkt würde. Die Flüssigkeit würde sich vorzugsweise in bestehenden Hohlräumen bewegen und dadurch einige Anteile unausgelaugt zurück lassen (17). Laugt man den Boden jedoch nicht aus, mit anderen Worten, werden die austauschfähigen Basen nicht entfernt, dann findet kein vollständiger Austausch statt, auch wenn man konzentrierte Lösungen anwendet, wie es Meyer getan hat. Es bleibt also nichts anderes übrig als den Boden mit der Lösung auszuziehen. Die genannten Einwürfe habe ich auf folgende Weise zu umgehen versucht. In erster Linie wird der Boden vorher gut feinkörnig hergestellt. Bei den untersuchten Tonböden und den humushaltigen Sandböden bekam ich stets ein gut feinkörniges Material. Ich kann mir vorstellen, daß reiner Mooroden nach dem Trocknen fein zu mahlen ist. In dieser Beziehung habe ich noch keine Erfahrung. Ich bringe dann den gut zerkleinerten Boden in ein Becherglas zusammen mit der kochenden Auslaugeflüssigkeit. Zuerst lasse ich beide miteinander drei Stunden unter regelmäßiger Umschütteln in Berührung. In den meisten Fällen ist der Boden dann — soweit ich diesem nachgehen konnte — völlig mit der Auslaugeflüssigkeit durchtränkt. Die Bodengele haben Gelegenheit aufzuquellen, sodaß alle Bodenteilchen mit Auslaugeflüssigkeit in Berührung sind. Nach dem Absetzen gieße ich die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter und bringe den Boden quantitativ aufs Filter, worauf er mit kalter Auslaugeflüssigkeit ausgewaschen wird. Ich habe verschiedene Böden nach der Beendigung der Auslaugung aufs Neue in ein Becherglas gebracht, gut umgerührt und die Behandlung wiederholt, stets zeigte es sich, daß der Endzustand schon bei der ersten Behandlung erreicht war. Auf die beschriebene Weise wurde erreicht, daß die ganze Bodenmasse mit der Auslaugeflüssigkeit in Berührung kommt. Bei einzelnen humushaltigen Sandböden habe ich jedoch bemerkt, daß die an der Luft stark eingetrockneten organischen Bestandteile das Wasser nicht leicht aufnehmen. In diesem Falle ist es nützlich, soweit möglich, den unveränderten Boden zu brauchen und ihn vorher nicht mehr auszutrocknen, als zur Probenahme notwendig ist. Man hat hierbei zu bedenken, daß gerade das Trocknen des humushaltigen Sandbodens zur Entmischung des Sandes und des organischen Stoffes Veranlassung geben kann, wie in Abschnitt V gezeigt werden soll. Um dieser Schwierigkeit soweit als möglich entgegen zu treten, habe ich die Methode so verändert, daß ich den Boden mit der Auslaugeflüssigkeit bis zum folgenden Tage stehen ließ. Man kann dabei die erste Stunde auf einem Wasserbade erwärmen, aber notwendig scheint mir dies nicht.

Das Ziel der gesuchten Methode ist die Basen zu bestimmen, die sich an der Oberfläche der adsorbierenden Bodenteilchen befinden. Außer diesen adsorptiv gebundenen Basen enthält der Boden Kalk, Magnesia, Kali und Natron in Form von im Bodenwasser aufgelösten Salzen (z. B. die Kwelderböden) und weiter im Wasser unlösliche Karbonate (kohlensauren Kalk), während sich in allen Böden außer den Basen, die an der Oberfläche der Bodenteilchen in adsorptiv gebundener Form vorhanden sind, auch noch Basen im Innern dieser Bodenteile vorfinden. Letztere werden durch Behandlung des Bodens mit Säuren von verschiedener Stärke in Lösung gebracht; wir wollen sie kurz „säurelösliche Basen“ nennen. Es ist klar, daß der Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen auf Kosten der säurelöslichen Basen steigt, wenn die spezifische Bodenoberfläche größer wird, oder anders gesagt, wenn die Bodenteilchen kleiner werden. Dies gilt sowohl für die mineralischen als auch für die organischen Bodenbestandteile. Das Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen zu den säurelöslichen wird in groben Feldspatkörnern anders sein als in den feinen Tonteilen. Der gleiche Unterschied ergibt sich zwischen frischen organischen Stoffen (Wurzeln, Stengeln, Blättern) und den organischen Stoffen, welche humifiziert sind. Ich lenke jetzt schon die Aufmerksamkeit auf die Beziehung zwischen den adsorptiv gebundenen und den säurelöslichen Basen, da es mir vielleicht später ein Mittel an die Hand zu geben scheint, um den Verwitterungsgrad, sowohl der organischen wie der mineralischen Bestandteile, einigermaßen meßbar zu machen.

Die gesuchte Methode zur Bestimmung der adsorptiv gebundenen Basen muß daher imstande sein, folgende vier Gruppen von Verbindungen von einander zu trennen:

- 1.) die im Bodenwasser gelösten Salze,
- 2.) im Wasser unlösliche Karbonate,
- 3.) adsorptiv gebundene Basen,
- 4.) säurelösliche Basen.

Ich scheide nun zunächst die im Wasser löslichen Salze aus, da solche in unserem humiden Klima nicht vorkommen. Ich will hier jedoch hinzufügen, daß ich noch im Begriff bin, einige mit Seewasser getränkten Schlick-Ablagerungen zu untersuchen. Auch junge Polderböden enthalten eine nicht zu vernachlässigende Menge von Salzen. Die im Wasser nahezu unlöslichen Karbonate, die im Boden vorkommen, können kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia sein. Diese Karbonate sind in  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  enthaltenden Lösungen leichter löslich als im Wasser und namentlich Ammoniumchlorid übt einen begünstigenden Einfluß auf die Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  (18) aus. Die Auslaugflüssigkeit bringt daher einen Teil des Kalkes vom kohlensauren Kalk mit in Lösung. In Abschnitt II.

wird gezeigt werden, auf welche Weise die aus kohlensaurem Kalk (Magnesia) herstammende Menge von Kalk (Magnesia) zu bestimmen ist. Es bleibt daher nur noch die Beantwortung folgender beiden Fragen übrig:

1.) wieviel Auslaugeflüssigkeit muß angewendet werden, um die adsorptiv gebundenen Basen in Lösung zu bringen, und

2.) bringt diese Menge Auslaugeflüssigkeit nur adsorptiv gebundene Basen in Lösung oder vermag sie auch die säurelöslichen Basen in höherem oder geringerem Grade anzugreifen?

Ich habe diese Fragen dadurch zu beantworten gesucht, daß ich feststellte, ob die Auslaugung des Bodens einen Endpunkt erreicht und habe gefunden, daß dies in der Tat der Fall ist und daß dieser Endpunkt praktisch schon frühzeitig eintritt. Daraus ist zu schließen, daß alle austauschfähigen Basen gelöst werden, während die säurelöslichen Basen nahezu nicht angegriffen werden.

Man kann nun noch die Bemerkung machen, daß die Verdrängung der adsorptiv gebundenen Basen ein Prozeß ist, der an der Oberfläche der Bodenteilchen stattfindet und also mit großer Schnelligkeit verlaufen muß. Auch dies habe ich berücksichtigt und dabei Folgendes festgestellt. Von Böden, die keine im Wasser löslichen Salze und kein  $\text{CaCO}_3$  enthielten, ging durch die Behandlung mit einer Normallösung von  $\text{NaCl}$  nach einigen Minuten bereits der größte Teil des Kalkes in Lösung, der unter den Bedingungen des Versuches überhaupt in Lösung gehen konnte. Ich glaube daher berechtigt zu sein, zu folgern, daß praktisch nur die adsorptiv gebundenen Basen und nicht die säurelöslichen Basen bei dieser Auslaugung löslich werden.

In Abschnitt II wird die Methode für die Tonböden eingehend vorgeführt, während Abschnitt V die Ergebnisse mitteilt, die bei der Untersuchung von einigen humushaltigen Sandböden erhalten wurden.

## Abschnitt II.

### Methode zur Bestimmung der adsorptiv gebundenen Basen in Tonböden.

§ 4. Trennung von adsorptiv gebundenen Basen und säurelöslichen Basen in Tonböden, die weder wasserlösliche Salze noch Karbonate enthalten.

I. Ein ausgezeichnetes Material zu dieser Untersuchung lieferte eine Sammlung schwerer Utrechter Tonböden B 333 bis B 344, aus dort angelegten staatlichen Versuchsfeldern. Es sind alte Tonböden, frei von im Wasser löslichen Salzen und von kohlensaurem Kalk. Die Böden wurden im Laboratorium an der Luft

getrocknet, in einem Mörser vorsichtig zerkleinert und durch ein Sieb von 2 mm Maschen geschlagen.

10 Gramm dieser Böden werden in angegebener Weise in Bechergläsern mit heißer Normallösung von KCl oder NH<sub>4</sub>Cl gut angerührt, nachdem sie einige Stunden gestanden haben, abgegossen, wobei der Boden quantitativ aufs Filter gebracht wird, und kalt ausgelaugt. Beim Filtrieren läuft die Flüssigkeit meist beim Beginn trübe durch. Erneut aufgegeben, war das Filtrat zum Schlusse vollständig klar. Das erste und zweite Viertelliter wurden getrennt aufgefangen und darin in der gebräuchlichen Weise der Kalkgehalt bestimmt.

Die Vorbehandlung im Becherglas mit der warmen Auslaugeflüssigkeit geschieht hauptsächlich um die Bodenkrümel zu zerteilen. (19). Findet das nicht in ausreichender Weise statt, dann kann die Auslaugeflüssigkeit nicht rasch zwischen die zusammenhängenden Teilchen eindringen und erreicht nur langsam neue Oberflächen und damit neue Anteile adsorptiv gebundener Basen. Unter solchen Umständen kann der Austauschprozeß lange dauern und der Endpunkt erst nach Ausziehen mit großen Flüssigkeitsmengen erreicht werden.

Das wichtigste Resultat der ersten Untersuchungen war, daß bereits im zweiten Viertelliter kein oder höchstens Spuren von Kalk gefunden wurden. Hieraus folgt, daß das Auslaugen der untersuchten Tonböden durch Normallösungen von KCl und NH<sub>4</sub>Cl die Gesamtmenge adsorptiv gebundenen Kalkes in Lösung bringt, aber auch nicht mehr als diese. Die Begriffe austauschfähiger Kalk und adsorptiv gebundener Kalk sind für diese Tonböden identisch. Durch Auslaugen mit Lösungen von KCl und NH<sub>4</sub>Cl ist die Trennung des adsorptiv gebundenen oder austauschfähigen Kalkes von dem säurelöslichen Kalk möglich. Aus diesem Ergebnis geht zugleich hervor, daß kein Unterschied in den Kalkmengen, die sich bei Anwendung von KCl und NH<sub>4</sub>Cl lösen, vorhanden sein darf, was auch in der Tat der Fall war. Ich füge noch hinzu, daß die Utrechter Tonböden reich an adsorptiv gebundenem Kalk waren (etwa 0,9% CaO).

II. Die Untersuchung wurde mit einem schweren Tonboden aus Süd-Holland fortgesetzt (B 65 aus dem Untergrund eines Tonbodens von Hazerswoude, siehe Tabelle 8). Weil Boden eine ziemlich heterogene ungleichmäßige Masse ist, wurden bei den folgenden Versuchen immer 25 Gramm angewendet. 25 Gramm dieses Bodens wurden in vorgeschriebener Weise mit einer NaCl-Lösung ausgelaugt und dabei je  $\frac{1}{2}$  Liter aufgefangen. Der Gehalt an CaO, auf lufttrockenem Boden (Wassergehalt 4,9%) berechnet, betrug:

	erste	zweite	dritte	vierte	Halbliter
B 65	0,68	0,04	Spuren	Spuren	% CaO

Außerdem enthielt dieser Boden 0.32% säurelöslichen Kalk. Auch Kochsalz ist also imstande, den ganzen adsorptiv gebundenen Kalk auszutauschen. Ob dies langsamer geht als mit  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ist aus diesem Versuch, wobei 25 Gramm Boden in Arbeit genommen wurden, noch nicht festzustellen. Aus anderen Untersuchungen ergibt sich aber, daß 250 ccm Normallösung von  $\text{NaCl}$  aus 10 Gramm schweren Tonboden noch nicht allen austauschfähigen Kalk umsetzt. Das Verdrängungsvermögen der Na-Ionen ist daher geringer als das von K- und  $\text{NH}_4$ -Ionen. Daß die Na-Ionen schwächer gebunden werden als die übrigen Kationen, habe ich bereits in einer früheren Veröffentlichung mitgeteilt (20).

III. Die folgenden Untersuchungen erhärten die bisherigen Schlußfolgerungen und zeigen ferner, daß durch Auslaugung der Böden mit Normallösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nur adsorptiv gebundene Magnesia in Lösung geht. Die säurelöslichen Magnesia-Verbindungen, die in erheblicher Menge vorhanden waren, wurden dadurch nicht angegriffen. Untersucht wurden folgende Böden:

- 1.) ein alter Groninger-Tonboden (B 143 I),
- 2.) der gleiche Boden, vorher mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgelaugt und dadurch eines Teiles seiner Basen beraubt (B 143 III),
- 3.) derselbe Boden mit einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgelaugt, durch welche Behandlung die austauschfähigen Basen soweit als möglich durch  $\text{NH}_4$ -Teilchen ersetzt sind (B 143 IV),
- 4.) der bereits genannte Tonboden von Hazerswoude (B 65),
- 5.) ein indischer Sandboden (B 280).

Je 25 Gramm von diesen Böden wurden in angegebener Weise mit einer Normallösung von Ammoniumchlorid ausgezogen. Jedes Viertelliter wurde getrennt aufgefangen und in folgender Weise untersucht: 200 ccm wurden in einer Platinschale eingedampft, das Ammoniumchlorid durch schwaches Glühen, soweit als möglich, verflüchtigt, und vorhandene Spuren Kieselsäure abgeschieden, worauf Kalk und Magnesia in gebräuchlicher Weise bestimmt wurden. — Ergebnisse siehe Tabelle 1.

Kalk. Die Kalkgehalte bestätigen die vorher gezogenen Schlüsse. Beim Vergleich dieser Werte mit denen der ersten Untersuchung (Utrechter Böden B 333 bis 344), bei dem bereits im zweiten Viertelliter kaum mehr Spuren Kalks vorhanden waren, muß man bedenken, daß bei den in Tabelle I zusammengestellten Untersuchungen 25 Gramm Boden ausgezogen wurden. Selbst bei Anwesenheit von größeren Mengen an austauschfähigem Kalk war doch schon der Kalk mit  $\frac{1}{2}$  Liter Normal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ausgelaugt.

Ich verweise noch darauf, daß B 65 die gleiche Menge Kalk beim Ausziehen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.736%) als mit  $\text{NaCl}$  (0.72%) ergab,

Tabelle 1

Bodenprobe No. B	143 I	143 III	143 IV	65	280
Gehalte an Kalk (CaO) in Prozenten					
1.	0.31	0.23	0.03	0.67	0.03
2.	0.02	0.006	n.	0.05	n.
3.	0.015	n.	n.	0.016	n.
4.	Spur	n.	n.	Spur	n.
Im Ganzen	0.345	0.236	0.03	0.736	0.03
Gehalte an Magnesia (MgO) in Prozenten					
1.	0.11	0.06	n.	0.07	n.
2.	0.004	0.004	n.	0.004	n.
3.	Spur	n.	n.	n.	n.
4.	n.	n.	n.	n.	n.
Im Ganzen	0.114	0.064	n.	0.074	n.

n. = nichts.

jedoch wirkt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  schneller. Der erste halbe Liter  $\text{NaCl}$  ergab 0.68%, der erste halbe Liter  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.72% CaO.

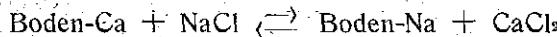
**Magnesia.** Alle untersuchten Böden geben nach dem Auslaugen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beim Kochen mit Salzsäure noch ansehnliche Mengen Magnesia. Bei B 65 beläuft sich dieser Gehalt auf 1.32% MgO. In Verbindung mit den Resultaten der obenstehenden Tabelle 1 ergibt sich die Tatsache, daß die im untersuchten Böden vorhandene, adsorptiv gebundene Magnesia durch Ausziehen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung von der durch Salzsäure auflösbar Magnesia zu trennen ist. Weiter lenke ich die Aufmerksamkeit auf den geringen Gehalt an adsorptiv gebundener Magnesia, der im Vergleich mit dem hohen Gehalt an säurelöslicher Magnesia noch mehr auffällt (s. auch Tabelle 10). Das erste Viertelliter bringt bereits praktisch alle adsorptiv gebundene Magnesia in Lösung; Mengen von 0.004%, die bei B 143 I und III und B 65 im zweiten Viertelliter angetroffen wurden, sind beinahe nicht mehr zu bestimmen.

**IV.** In einigen Böden wurde der Gehalt an austauschfähiger Magnesia durch Ausziehung mit einer Normal-Kochsalzlösung untersucht; der zweite halbe Liter enthielt nur noch sehr geringe Spuren Magnesia.

Weiter wurde der Gehalt an austauschfähigem Kali und Natron festgestellt. Hierzu ist nur Ammoniumchlorid brauchbar. Die Bestimmung des austauschfähigen Natrons durch Auslaugung mit  $\text{KCl}$ -Lösung scheitert an analytischen Schwierigkeiten, da im Filtrat Spuren von Natron neben großen Mengen von Kali bestimmt werden müßten. Beim Ausziehen von 25 Gramm Boden mit einer

Normallösung von Ammoniumchlorid gehen bei normalen Tonböden sehr kleine Mengen von Kali und Natron in Lösung. Ein Viertelliter genügt, diese kleinen Mengen auszuziehen; nur wenn es sich um besondere Böden mit großem Gehalt an austauschfähigem Natron handelte, mußte mit  $\frac{1}{2}$  Liter ausgelaugt werden.

V. Die Geschwindigkeit des Austausches. Vorerst hat diese Untersuchung nur bei einer Bodenprobe B 53 stattgefunden. Es ist dies eine Knickschicht, die in einer Tiefe von 75 bis 100 cm eines im Jahre 1911 aufgenommenen Profils in der Betuwe, (vergl. weitere Besonderheiten Tabelle 8 und 9 und 13, sowie § 10) vorkam. Die Probe enthielt keinen kohlensauren Kalk. Bei Behandlung mit starker Salzsäure (Verwitterungskomplex A) gehen 1,09% CaO in Lösung. Der Gehalt an austauschfähigem Kalk beträgt 0,87%. Es handelt sich um einen sehr schweren Tonboden mit einem Gehalt von ungefähr 82% Teilchen kleiner als 0,02 mm. Die Ausführung dieser Untersuchung ist sehr einfach. Eine abgewogene Menge Boden wird mit einer abpipettierten Menge von NaCl-Lösung einige Zeit geschüttelt; nach Abfiltrieren wird der in Lösung gegangene Kalk bestimmt. Natürlich müssen beim Schütteln und Filtern trockene Kolben, Trichter und Filter benutzt werden. Man schüttelt nun während bestimmten Zeiten und kann dann feststellen, in welcher Zeit der Gleichgewichtszustand, der sich bei diesem Vorgang zwischen den Kationen des Bodens und der Lösung einstellt, eingetreten ist. Die Menge Kalk, die sich beim Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes in Auflösung befindet, ist natürlich geringer als die Gesamtmenge austauschfähigen Kalkes (0,87% in B 53). Mit Rücksicht auf das Uebermaß der auf den Boden einwirkenden Na-Ionen ist das Gleichgewicht



jedoch stark nach rechts verschoben. Es ergab sich, daß von den 0,87% austauschfähigen Kalkes im Gleichgewichtszustande bereits 0,78% CaO in Lösung waren.

25 Gramm des lufttrocknen Bodens B 53 (mit 8,2% Feuchtigkeit) wurden mit 250 ccm Normallösung von NaCl geschüttelt: a) während 5 Sekunden, b) während 3 Minuten, c) während eines Tages (dann und wann geschüttelt), d) während einer Woche (dann und wann schütteln) und e) während einer Woche (gleichmäßig rotieren lassen). In Lösung gingen bei a) 0,756% CaO, bei den übrigen (b, c, d und e) 0,78% CaO. Das Gleichgewicht hatte sich bereits während der kurzen Zeit von kaum 3 Minuten eingestellt und was das Auffälligste ist, bereits nach 5 Sekunden Schütteln — wozu noch einige Minuten für das Filtern kommen (um das Filtern soweit möglich zu beschleunigen, würde bei der 5 Sekunden-

Probe durch drei Filter abfiltriert) — lösten sich 97% des Kalkes auf, der unter den Bedingungen des Versuches in Lösung gehen kann. Ich glaube, daß dieses Resultat überzeugend dient, daß bei diesem Versuch allein der Kalk, der sich an der Oberfläche der Bodenteile befindet, gegen Natron ausgetauscht wird. Die Untersuchung muß noch auf mehrere Tonböden ausgedehnt werden; ferner muß die Geschwindigkeit des Austausches der anderen Basen ( $MgO$ ,  $K_2O$  und  $Na_2O$ ) verfolgt werden. Durch Anwendung verschiedener Lösungen ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ) kann schließlich der Einfluß der verschiedenen Kationen bestimmt werden.

In Verbindung hiermit will ich noch das Ergebnis einer Untersuchung von Kalziumpermuttert mitteilen. 5 Gramm Kalziumpermuttert (21) werden mit 250 ccm Normal- $NaCl$ -Lösung, wie oben angegeben, behandelt. Nach 5 Sekunden gingen 2.3%, nach 3 Minuten 2.43%, nach einem Tag 3.15%, nach einer Woche 3.22%  $CaO$  in Lösung. Von den unter den Bedingungen des Versuches austauschfähigen Kalkmengen wurden nach 5 Sekunden 71%, nach drei Minuten 75%, nach einem Tag 98% in Lösung gebracht. Die Geschwindigkeit des Austausches des Kalkes war beim Kalziumpermuttert geringer als bei dem Tonboden B 53. Die einzige Erklärung, die mir für diese Tatsache bekannt ist, ist diese, daß der Kalziumpermuttert infolge der hohen Temperatur, bei welcher dieser Stoff hergestellt wurde, die Lösung langsamer aufnimmt als der Boden. Um festzustellen, ob diese Auffassung richtig ist, kann in folgender Weise verfahren werden: 5 Gramm Kalziumpermuttert werden mit 125 ccm Wasser z. B. während 48 Stunden oder länger in Berührung gelassen, der Permutit kann sich dann völlig durchfeuchten. Hierauf werden 125 ccm zweifach Normal- $NaCl$ -Lösung zugesetzt und je 5 Sekunden, 3 Minuten, usw. geschüttelt. Die Ergebnisse der Untersuchung eines humushaltigen Sandbodens (s. Abschnitt V, § 18) lassen mich vermuten, daß auf diese Weise mehr Kalk in Lösung geht, als bei der oben mitgeteilten Untersuchung gefunden wurde.

Schlussfolgerungen A. Nach Auslaugen von Tonböden, die keinen kohlensäuren Kalk enthalten, mit Normallösung von  $NH_4Cl$ ,  $KCl$  und  $NaCl$  gibt der Boden praktisch keine Basen (Kalk, Magnesia, Kali und Natron) weiter an die Auslaugflüssigkeit ab. Es wird durch das Auslaugen ein Endpunkt erreicht. Vorläufig ist die Geschwindigkeit des Austauschprozesses nur für den Kalk festgestellt. Die Austauschgeschwindigkeit erwies sich als sehr groß. Von dem Kalk, welcher unter diesen Umständen austauschen kann, ging in den ersten fünf Sekunden (wozu noch einige Minuten für Filtrieren kommen) bereits 97% in Lösung. Nach dem Auslaugen enthielt der Boden noch große Men-

gen Basen, zumal Magnesia und Kali, die durch Kochen mit Salzsäure in Lösung gehen (säurelösliche Basen). Aus diesen Tatsachen folgt, daß beim Auslaugen alle adsorptiv gebundenen Basen und nur diese allein in Lösung gebracht werden. Der Begriff adsorptiv gebundene Basen und austauschfähige Basen ist für diese Böden daher identisch. Die säurelöslichen Basen werden durch diesen Auslaugeprozeß nicht angegriffen. Die Auslaugemethode gestattet die adsorptiv gebundenen oder austauschfähigen Basen von den säurelöslichen Basen zu trennen.

Der Endpunkt der Auslaugung wird bei normalen Tonböden beim Auslaugen von 25 Gramm Boden mit einer Normallösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (oder von  $\text{KCl}$ ) erreicht: a) was den Kalk anbetrifft, von dem die Tonböden große Menge in adsorptiv gebundener Form enthalten (bisweilen mehr als 1%), durch Auslaugen mit ungefähr  $\frac{1}{2}$  Liter Lösung, b) was Magnesia, Kali und Natron anbetrifft, wo von die normalen Tonböden recht kleine Mengen enthalten, durch Auslaugen mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  Liter.

Tonböden mit ungewöhnlich hohem Gehalt an adsorptiv gebundenem Natron erfordern ungefähr  $\frac{1}{2}$  Liter Normal- $\text{NH}_4$ -Lösung zum Ausziehen des ganzen adsorptiv gebundenen Natrons.

Beim Auslaugen mit einer Normallösung von Kochsalz wird der Endpunkt, entsprechend der geringeren verdrängenden Kraft der Na-Ionen, etwas später erreicht. Ein Liter Normal-Kochsalzlösung reicht jedoch vollständig aus, um allen adsorptiv gebundenen Kalk, selbst aus Tonboden, der recht reich an diesem Bestandteil ist, auszutauschen; für die adsorptiv gebundene Magnesia reicht  $\frac{1}{2}$  Liter Normal-Kochsalzlösung völlig aus.

Auslaugen mit Normallösungen von  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaCl}$  ergibt denselben Endpunkt.

#### § 5. Trennung adsorptiv gebundener Basen von kohlensaurem Kalk, resp. kohlensaurer Magnesia in Tonböden.

Mit Hilfe der Schlußfolgerungen unter A können wir übergehen zur Untersuchung von Tonböden, die Karbonate enthalten. Ich behandle zunächst den kohlensauren Kalk.

Kohlensaurer Kalk löst sich so gut wie nicht im Wasser. Die Löslichkeit wird durch K- und Na-Salze nicht nennenswert, durch  $\text{NH}_4$ -Salze jedoch beträchtlich erhöht (s. Anmerkung 18). Es liegt auf der Hand, daß dieser Unterschied in der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in  $\text{NH}_4$ -Salzen und Na-(resp. K-)Salzen hervortritt, wenn  $\text{CaCO}_3$ -haltige Böden mit Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaCl}$  ( $\text{KCl}$ ) behandelt werden. Von zahlreichen Werten teile

ich nur die folgenden in Tabelle 2 mit. Die untersuchten Böden sind alle schwere Tonböden.

Tabelle 2

Bodenprobe No. B	Nähere Angaben	Gehalte an CaCO <sub>3</sub>	CaO in Prozenten, in Lösung gebracht durch	
			NaCl	NH <sub>4</sub> Cl
382	Zeeland	7.20	0.71	1.25
383	"	9.57	0.57	1.25
445	Derselbe Ort wie 382	7.43	0.70	1.28
446	" 383	8.86	0.49	1.20
426	Kweiderböden ob. Schicht	9.45	0.53	1.08
427	unt. "	10.00	0.53	1.07
428	Polderboden ob. "	8.91	0.91	1.43
429	unt. "	9.36	0.90	1.44

Weiter sei hier die Untersuchung eines schweren Tonbodens aus Groningen mit nur 0,75% CaCO<sub>3</sub> mitgeteilt. Bei Behandlung dieses Bodens in vorgeschriebener Weise gingen Prozente CaO in Lösung durch Auslaugung mit folgenden Normallösungen:

Natriumchlorid (heiß) 0.77%	
Natriumchlorid (kalt) 0.79%	Mittel 0,77 %
Kaliumchlorid (kalt) 0.75%	
Ammoniumchlorid (kalt) 0.92%	

Selbst bei einem Boden mit geringem Gehalt an kohlensaurem Kalk löst das Ammoniumchlorid noch hinreichend kohlensauren Kalk auf, um beträchtliche Unterschiede zu ergeben.

Die mitgeteilten Zahlen für die in NaCl löslichen Kalkmengen geben noch nicht die genauen Gehalte für austauschfähigen Kalk an, da auch durch Kochsalz kleine Mengen kohlensaurer Kalk in Lösung gebracht werden. Es ist nun in erster Linie nötig, diese Mengen zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden in vier Böden mit steigenden Mengen an kohlensaurem Kalk die Mengen Kalk bestimmt, die durch Ausziehen von 25 Gramm Boden mit Normal-NaCl-Lösung im ersten, zweiten, dritten und vierten halben Liter ausgelaugt wurden. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Außerdem ist am Schluß der Tabelle das Ergebnis des Ausziehens bei Anwendung von 10 Gramm Boden an Stelle von 25 Gramm (im übrigen aber in gleicher Weise behandelt) mitgeteilt.

Tabelle 3

No. B	Gehalte an CaCO <sub>3</sub>	Nähere Angaben	
457	1.05	Knickprofil Uitwierda; Oberkrume	
498	2.49	Nicht klebriger, sandiger Ton, Usquert, 40-65 cm Tiefe	
66	5.75	Hazerswoude, 1 m Tiefe	
142	10.00	Tonboden aus Wilhelminapolder, Oberkrume	

Boden- probe No. B	Prozente CaO, gelöst im				CaO im 1. Liter (aus $\text{CaCO}_3$ und aus- tauschfähigem Kalk)	CaO i. zweiten L. (entstammt nur $\text{CaCO}_3$ )	Unterschied zwischen 1. und 2. Liter = austausch- fähigiger Kalk
	1. Halb- liter	2. Halb- liter	3. Halb- liter	4. Halb- liter			
457	0.54	0.05	0.04	0.03	0.59	-0.07	0.52
498	0.47	0.07	0.05	0.04	0.54	0.09	0.45
66	0.56	0.09	0.05	0.04	0.65	0.09	0.56
142	0.37	0.07	0.06	0.05	0.44	0.11	0.33
457 X	0.59	0.07	0.06	0.05	0.66	0.11	0.55
498 X	0.51	0.10	0.09	0.03	0.61	0.17	0.44

× Bei Anwendung von 10 Gramm Boden.

Nach Schlußfolgerung A (Seite 95) wird der säurelösliche Kalk durch Auslaugen mit einer Normal-Kochsalzlösung nicht angegriffen, während aller austauschfähiger Kalk durch Einwirkung des ersten Liter Lösung aufgelaugt wird. Der Kalk, der im dritten und vierten halben Liter zugegen ist, kann daher nur aus dem kohlensauren Kalk stammen. Diese Menge ist sehr gering. Dieses Ergebnis ist durch eine umfangreiche Untersuchung näher festgelegt, die eine Anzahl von Tonböden mit weitauseinander gehenden Gehalten an kohlensaurem Kalk betrifft. Im Ganzen laugt der zweite Liter aus kohlensauren Kalk enthaltenden Tonböden (bei Anwendung von 25 Gramm Boden) ungefähr 0.06%—0.12% CaO aus. Es macht dabei wenig Unterschied aus, ob der Boden viel oder wenig  $\text{CaCO}_3$  enthält. Von B 457 mit nur 1.05%  $\text{CaCO}_3$  löste der zweite Liter 0.07% CaO, von B 142 mit 10%  $\text{CaCO}_3$  lösten sich im zweiten Liter 0.11% CaO. Auch macht es wenig aus, ob der kohlensaure Kalk in fein verteiltem Zustande oder größtenteils als Muschelschalen vorkommt. Weiter ist der Unterschied zwischen dem dritten und vierten halben Liter sehr klein. Ich glaube, daß man auf Grund dieser Tatsachen den Schluß ziehen kann, daß die Normal-NaCl-Lösung in den ersten vier halben Litern für jeden halben Liter ungefähr gleiche Menge Kalk aus kohlensaurem Kalk in Lösung bringt. Die Untersuchung führt daher zu dem Schluß, daß durch Ausziehen von kohlensaurenkalkhaltigen Tonböden mit einer Normallösung von Natriumchlorid der erste Liter ungefähr die gleiche Menge Kalk aus dem kohlensauren Kalk löst wie der zweite Liter. Unter Zuziehung von Schlußfolgerung A zeigt uns die Differenz der Mengen Kalkes im ersten und zweiten Liter den gesuchten Gehalt an austauschfähigem Kalk. Durch weitere Untersuchungen ist festgestellt, daß diese Schlußfolgerung sowohl für NaCl-, wie KCl-Lösungen gilt und daß es keinen Unterschied macht, ob kalt oder warm ausgelaugt wird.

Was die Berechnung der Mengen an austauschfähigem Kalk in den vier untersuchten Bodenproben anbetrifft, kann auf die Tabelle 3 hingewiesen werden. Am Schlusse dieser Tabelle sind die Ergebnisse durch Auszug von 10 Gramm Boden bei den Proben

B 457 und B 498 aufgenommen. Wie auf der Hand liegt, wird — in Prozenten ausgedrückt — aus 10 Gramm Boden mit einem Liter NaCl-Lösung mehr CaO aus dem kohlensauren Kalk gelöst als aus 25 Gramm. Dies gilt jedoch sowohl für den ersten wie für den zweiten Liter, sodaß die Auslaugung von 10 Gramm Boden die gleichen Resultate gibt wie von 25 Gramm (Tabelle 3, letzte Reihe).

Gegenwart von Spuren Kalkes im Natriumchlorid. Es ist verständlich, daß die oben beschriebene Methode der Bestimmung des austauschfähigen Kalkes aus der Differenz der im ersten und zweiten Liter aufgelösten Kalkmengen, zugleich den Vorzug hat, daß im benutzten Natriumchlorid vorhandene Spuren Kalkes ohne Einfluß auf das Ergebnis sind. Daß selbst Spuren CaO im NaCl einen wesentlichen Fehler verursachen, liegt bei der starken Konzentration der benutzten NaCl-Lösung (58.5 Gramm per Liter) auf der Hand. Deshalb empfiehlt es sich, auch Böden, welche keinen CaCO<sub>3</sub> enthalten, mit 2 Liter auszulaugen und den Gehalt an austauschfähigem Kalk aus der Differenz des Gehaltes im ersten und zweiten Liter zu bestimmen.

Zum Schluß folgt hier noch Tabelle 4 mit den Ergebnissen von sechs Böden mit sehr verschiedenen Gehalten an kohlensaurem Kalk, die mit warmer und kalter NaCl und kalt mit KCl ausgezogen sind.

Tabelle 4

Bodenprobe No. B	Bodenart und Ort des Vorkommens	Gehalte in Prozenten des lufttrocknen Bodens					
		CaCO <sub>3</sub>	CaO als CaCO <sub>3</sub>	Wasser- gehalt	Ton	Sand	
614	Schwerer Tonboden	O	0.75	0.42	7.71	64.54	27.00
615	Noorderburen (Gron.)	U	6.46	3.62	8.53	66.60	18.41
616	Leichter Tonboden	O	4.92	2.76	2.38	29.12	63.58
617	Niehove (Groningen)	U	4.92	2.76	2.30	30.57	62.21
618	Schwerer Tonboden	O	2.50	1.40	5.26	47.57	44.67
619	Niehove (Groningen)	U	2.90	1.62	4.06	50.57	42.47

O = Oberkrume 0—25 cm. U = Untergrund 25—50 cm. Wassergehalt, entweicht bei 105° Celc. Ton = Bodenteile kleiner als 0.02 mm; Sand = Teile zwischen 0.02 und 2 mm.

Bodenprobe No. B	Gehalt an Kalk, CaO %, des lufttr. Bodens, ausgelaugt mit Normallösungen						Austauschfähiger Kalk (CaO) in Proz des lufttrocknen Bodens = Unterschied im 1. u. 2. Ltr. beim Ausziehen mit:			
	heiß NaCl		kalt NaCl		kalt KCl		heiß NaCl	kalt NaCl	kalt KCl	im Mittel
	1. Liter	2. Liter	1. Liter	2. Liter	1. Liter	2. Liter				
614	0.77	0.05	0.79	0.08	0.75	0.02	0.72	0.71	0.73	0.72
615	0.78	0.12	0.81	0.14	0.79*	0.13*	0.66	0.67	0.66*	0.66
616	0.47	0.10	0.49	0.12	0.47	0.10	0.37	0.37	0.37	0.37
617	0.45	0.07	0.49	0.13	0.49	0.11	0.38	0.36	0.38	0.37
618	0.56	0.08	0.63	0.11	0.57	0.05	0.48	0.52	0.52	0.51
619	0.63	0.11	0.63	0.12	0.59	0.05	0.52	0.51	0.54	0.52

\* mit kalt NaCl bestimmt

2\*

Im ersten Teil der Tabelle 4 sind sowohl die Gehalte an kohlensaurem Kalk als an CaO in Form von  $\text{CaCO}_3$  aufgenommen, ferner an Feuchtigkeit, Ton und Sand (22). Der zweite Teil der Tabelle gibt an, wieviel Kalk im ersten und zweiten Liter in den drei Auslaugflüssigkeiten gelöst ist. Die Differenz zwischen beiden zeigt den Gehalt an austauschfähigem Kalk. Die Unterschiede zwischen  $\text{NaCl}$  (heiß),  $\text{NaCl}$  (kalt) und  $\text{KCl}$  (kalt) sind untereinander gering.

Ausziehen von kohlensauren Kalk enthaltenden Tonböden mit einer Lösung von Normal-Ammoniumchlorid. Viele Forscher geben der Auslaugung des Bodens mit einem Ammonium-Salz den Vorzug (Pillitz, Kellner, Meyer). Ich bin daher der Methode der Bestimmung des Gehalts an austauschfähigem Kalk in  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Böden nachgegangen, durch Auslaugen des Bodens mit einer Normal- $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung auf dieselbe Weise, wie dies oben für  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  angegeben wurde. Die Untersuchung wurde mit denselben sechs Böden ausgeführt, die in Tabelle 4 aufgenommen sind und deren Gehalte an  $\text{CaCO}_3$  zwischen 0.75% und 6.46% liegen. Zum Ausziehen wurden 25 Gramm Boden und eine kalte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (Zimmertemperatur) verwendet. Man muß hierbei berücksichtigen, daß bei allen Auszügen damit begonnen wurde, den Boden mit ungefähr 100 ccm heißer Auslaugflüssigkeit im Becherglas zu behandeln. Nach einiger Zeit wurde dann abgegossen und beim sog. kalten Auszug bei Zimmertemperatur mit der Auslaugflüssigkeit ausgezogen. Weiter sei hierbei bemerkt, — und das gilt auch für die Zahlen der anderen Tabellen — daß die Untersuchung stets doppelt ausgeführt wurde, und ausschließlich die Mittelzahlen angegeben werden. Die Resultate zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5

Bodenprobe No. B	Gehalte an $\text{CaCO}_3$	Gehalt an CaO %, ausgezogen mit $\text{NH}_4\text{Cl}$			Gehalt an austauschfähigem Kalk (vergl. Tab. 4)
		1. Liter	2. Liter	Unterschied	
614	0.75	0.92	0.05	0.87	0.72
615	6.46	1.60	0.90	0.70	0.66
616	4.92	1.13	0.69	0.44	0.37
617	4.92	1.10	0.65	0.44	0.37
618	2.50	0.95	0.16	0.79	0.51
619	2.90	1.01	0.21	0.80	0.52

Die letzte Reihe der Tabelle 5 enthält die Gehalte an austauschfähigem Kalk, wie diese durch Ausziehen mit  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  (s. Tabelle 4) im Mittel gefunden wurden. Die Zahlen der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Serie (Unterschied zwischen ersten und zweiten Liter) sind alle zu hoch. Das besagt, daß von kohlensaurem Kalk im ersten Liter immer

mehr als im zweiten Liter gelöst wurde. Die folgende Tabelle 6 gibt einen Ueberblick über den Verlauf der Auslaugungsvorgänge.

Tabelle 6

Bodenprobe No. B	614	615	616	617	618	619
Gehalt an kohlens. Kalk ( $\text{CaCO}_3$ )	0.75	6.46	4.92	4.92	2.50	2.90
% CaO im ersten Ltr: $\text{NH}_4\text{Cl}$	0.924	1.602	1.134	1.104	0.946	1.008
davon als austauschfähiger Kalk	0.72	0.66	0.37	0.7	0.51	0.52
Unterschied von beiden = CaO aus $\text{CaCO}_3$ im ersten Ltr.	0.204	0.942	0.764	0.734	0.436	0.488
CaO vom $\text{CaCO}_3$ im zweiten Ltr.	0.048	0.598	0.688	0.664	0.164	0.208
% CaO aus $\text{CaCO}_3$ in beiden Litern	0.252	1.840	1.432	1.398	0.600	0.696
Gesamt CaO zugegen als $\text{CaCO}_3$	0.42	3.62	2.76	2.76	1.40	1.62
von der Gesamtmenge	im 1. Ltr.	49	26	28	27	31
CaCO <sub>3</sub> ist löslich	im 2. Ltr.	11	25	25	24	12
in Prozenten	gesamt	60	51	53	51	43

Die Untersuchung fand mit je 25 Gramm Boden statt; 400 ccm von jedem Liter entsprechen daher 10 Gramm Boden. In 400 ccm des 1. Liters von B 614 sind enthalten 92,4 mgr. CaO, das entspricht 0,924% CaO. Hiervon sind 72 mgr. austauschfähiger Kalk; 20,4 mgr. CaO stammen von  $\text{CaCO}_3$ . Im 2. Liter ist dieser Betrag (CaO von  $\text{CaCO}_3$ ) 0,048%. Von den 0,42% CaO, die als  $\text{CaCO}_3$  vorhanden sind, löst sich im ersten Liter 0,204% und im zweiten Liter 0,048%, oder, in Prozenten der Gesamtmenge (0,42%) ausgedrückt, 49 und 11, zusammen also in zwei Litern 60% des kohlensauren Kalkes.

Aus den Zahlen von Tabelle 6 geht hervor, daß bei Gegenwart von reichlichen Mengen  $\text{CaCO}_3$  (B 615, 616 und 617 mit 6.46% — 4,92%  $\text{CaCO}_3$ ) im ersten und zweiten Liter etwa gleiche Mengen kohlensauren Kalkes in Lösung gehen. Aber eben wenn die Gehalte an kohlensaurem Kalk groß sind, werden kleine Unterschiede in der Lösbarkeit des kohlensauren Kalkes zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben. So wurde von B 616 im ersten Liter 28%, im zweiten Liter 25% des gesamten vorhandenen kohlensauren Kalkes gelöst, Beträge, die nicht viel voneinander abweichen. Doch macht das in Prozenten CaO ausgedrückt noch einen Unterschied von 0,07% aus (0,764 — 0,688), welchen wir in Tabelle 5 wieder finden, als Unterschied zwischen dem wirklichen Gehalt an austauschfähigem Kalk und an dem, welcher durch Ausziehen mit Ammoniumchlorid gefunden wurde (0,44% und 0,37%). Je nachdem die Gehalte an kohlensaurem Kalk geringer werden, löst der erste Liter prozentisch mehr, der zweite prozentisch weniger auf, die Unterschiede werden größer und ebenso die Fehler (B 618 — 619). Bei sehr geringem Gehalt an kohlensaurem Kalk gilt der erste Teil dieses Gedankenganges noch (B 614 verlor im ersten Liter 49%, im zweiten 11% des  $\text{CaCO}_3$ ), aber der Fehler wurde doch gerade infolge des geringen Gehaltes an kohlensaurem Kalk kleiner (0,87% CaO mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gegen 0,72% vorhandenem austauschfähigem Kalk).

An die Zahlen von Tabelle 6 sind wohl noch einige Betrachtungen zu knüpfen. Ich begnügen mich aber mit den obenstehenden. Die Hauptsache ist, daß der austauschfähige Kalk in  $\text{CaCO}_3$ -haltenden Böden, selbst wenn nur geringe Mengen  $\text{CaCO}_3$  vorhanden sind, nicht durch Ausziehen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -bestimmbar ist.

**Austauschfähiger Kalk nach Meyer.** Die Bodenprobe B 614 wurde nach Meyer auf austauschfähigen Kalk untersucht (Seite 86). Gefunden wurden 0.716%  $\text{CaO}$ , das ist nur etwas weniger als der wirkliche Gehalt an austauschfähigem Kalk, der 0.72% beträgt. Nun stammt der nach Meyer gefundene Kalk (0.716%) ohne Zweifel zu einem Teil aus dem kohlensauren Kalk und ist der Schluß zu ziehen, daß durch Digerieren des Bodens mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung nicht aller austauschfähige Kalk in Lösung geht, ein Schluß, der übrigens auf der Hand liegt. Enthält der Boden mehr kohlensauren Kalk als B 614, dann wird auch nach der Methode Meyer mehr Kalk aus dem kohlensauren Kalk in Lösung gehen und man erhält zu hohe Resultate.

Enthalten karbonathaltige Böden neben kohlensaurem Kalk auch kohlensaure Magnesia? Bei den vorhergehenden Betrachtungen ist stillschweigend angenommen, daß die untersuchten Böden nur kohlensauren Kalk und keine kohlensaure Magnesia enthalten. Nun ist es zwar gebräuchlich, die im Boden vorhandene Kohlensäure als an  $\text{CaO}$  gebunden zu betrachten, jedoch einen Beweis für Abwesenheit von  $\text{MgCO}_3$  in karbonathaltigen Böden habe ich nirgends gefunden.

Eine Untersuchung von Mac Intire (23) weist auf die Abwesenheit von  $\text{MgCO}_3$  in Böden unseres humiden Klimas hin, die in den letzten Jahren keine Düngung mit  $\text{MgCO}_3$  oder  $\text{MgO}$  erhielten. Nach dieser Untersuchung geht  $\text{MgO}$  im Boden rasch in  $\text{MgCO}_3$  über und dieses wird rasch durch die Bodensilikate zersetzt. Bei Düngung mit Magnesiumkarbonat auf verschiedenen Böden (15 Tonnen Magnesiumkarbonat auf 2 000 000 Pfund Boden), konnte nach acht Wochen keine Spur von Magnesiumkarbonat mehr nachgewiesen werden. Die Untersuchung erfolgte auf eine Weise, die Drainage ausschloß. Selbst Böden, die reich an kohlensaurem Kalk sind, zersetzen noch  $\text{MgCO}_3$  (24). Der Schluß von Mac Intire ist, daß „ $\text{MgCO}_3$  does not exist as a solid mineral in our humid soils“.

Die folgenden Tatsachen bringen den absoluten Beweis für die Abwesenheit des Magnesiumkarbonates in den untersuchten karbonathaltigen Böden. Ist  $\text{MgCO}_3$  vorhanden, dann muß — ebenso wie bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk — durch Ausziehen mit Ammoniumchlorid mehr  $\text{MgO}$  in Lösung gebracht werden als beim

Ausziehen mit Kochsalz. Das war nicht der Fall bei den folgenden sechs Tonböden, die alle reich an Karbonaten sind (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7

Boden- probe No. B.	CO <sub>2</sub> - Gehalte (Gewichts- analytisch)	Gehalte an MgO ausgetauscht gegen	
		NaCl	NH <sub>4</sub> Cl
382	3.17	0.10	0.09
383	4.21	0.15	0.14
426	4.16	0.27	0.28
427	4.40	0.24	0.26
428	3.92	0.10	0.10
429	4.12	0.15	0.14

Bei diesen Untersuchungen wurden 25 Gramm Boden zweimal mit 250 ccm heißer Normallösung ausgezogen. Im zweiten Viertelliter waren nur Spuren von Magnesia enthalten. Dies wurde wiederholt festgestellt und beweist hinreichend, daß in keinem der zahlreichen untersuchten Böden MgCO<sub>3</sub> anwesend war.

Zum Schluß kann noch die folgende Untersuchung als Beweis der Abwesenheit von MgCO<sub>3</sub> in karbonathaltigen Böden gelten. Zwei Tonböden (B 616 und B 617) mit 2.16% CO<sub>2</sub> wurden zweimal mit 250 ccm normaler NH<sub>4</sub>Cl-Lösung ausgezogen. Das erste Viertelliter enthielt 0.003% und bezw. 0.004% MgO; im zweiten Viertelliter war keine Spur MgO vorhanden. Enthielten diese Böden MgCO<sub>3</sub>, dann würden voraussichtlich mehr als einige Tausendstel Prozente MgO in der Lösung erschienen sein. Ich glaube, daß auf Grund der vorstehenden Angaben und in Verbindung mit den Untersuchungen von MacIntire die Abwesenheit von MgCO<sub>3</sub> in niederländischen karbonathaltigen Tonböden erwiesen ist.

Die Untersuchung der karbonathaltigen Tonböden lieferte folgendes Ergebnis:

Schlußfolgerung B. Karbonathaltige Tonböden, mit Ausschuß derer, welche kurze Zeit vorher mit Magnesiumkarbonat oder Magnesiumoxyd gedüngt wurden, enthalten in unserem humiden Klima keine kohlensaure Magnesia und nur kohlensauren Kalk.

Beim Ausziehen dieser Böden mit einer Lösung von NH<sub>4</sub>Cl gehen außer dem austauschfähigen Kalk mehr oder minder beträchtliche Mengen kohlensauren Kalkes in Lösung. Diese letzten Mengen nehmen während des Auslaugeprozesses ab und dies wohl in stärkerem Maße, je weniger kohlensaurer Kalk zugegen ist. Die Unterschiede zwischen dem Gehalt an CaO im ersten und zweiten Liter entstammen teilweise dem Gehalt an austauschfähigem Kalk und teilweise dem Gehalt an kohlensaurer Kalk. Der Gehalt an aus-

tauschfähigem Kalk ist in karbonathaltigen Böden durch Ausziehen mit einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung nicht bestimmbar.

Beim Ausziehen von kohlensauren Kalk enthaltenden Tonböden mit Lösungen von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  gehen nur sehr kleine Mengen des kohlensauren Kalkes in Lösung. Nachgewiesen ist, daß diese Mengen während des Auslaugungsvorganges (bis 2 Liter) praktisch proportional der Menge Flüssigkeit, mit der ausgelaugt wurde, sind. Im zweiten Liter wird nahezu ebensoviel kohlensaurer Kalk gelöst als im ersten Liter. Bei Ausziehen des Bodens mit Lösungen von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  entspricht der Unterschied des Gehaltes an  $\text{CaO}$  zwischen dem ersten und zweiten Liter dem Gehalte an austauschfähigem Kalk.

#### § 6. Uebersicht der Methode.

Es wurde eine Methode ausgearbeitet zur Trennung von kohlensaurem Kalk, adsorptiv gebundener Basen und in Salzsäure löslichen Basen in Tonböden, die keine im Wasser löslichen Salze enthalten. Die Methode beruht darauf, daß die adsorptiv im Boden gebundenen Basen (Kalk, Magnesia, Kali und Natron und, soweit vorhanden, auch Ammon) durch Auslaugung des Bodens mit Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  quantitativ gegen die Kationen aus der Lösung austauschen, während die säurelöslichen Basen nicht angegriffen werden. Bei diesem Auslaugeprozeß wird der kohlensaure Kalk zum Teil in Lösung gebracht. Bei dem Ausziehen des Bodens mit einer Kochsalzlösung ist diese Menge Kalk nur sehr gering und entspricht in den ersten zwei Litern der Flüssigkeitsmenge, mit der ausgelaugt wird.

#### Beschreibung der Methode.

- 1) Bestimmung der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Mengen an Kalk und an Magnesia in Tonböden. 25 Gramm der Feinerde werden in einem Becherglas mit etwa 100 ccm einer warmen Normallösung von Natriumchlorid übergossen (Temperatur ungefähr 80 bis 90 Gr. Celsius). Man schüttelt einigemale um und läßt während der Nacht stehen, worauf die überstehende Flüssigkeit durch einen Filter in einen Meßkolben von ein Liter abgegossen wird. Der Boden wird hierauf quantitativ mit  $\text{NaCl}$ -Lösung auf ein Filter gebracht und mit der gleichen Lösung ausgewaschen. Läuft die Flüssigkeit trübe durch, dann wird noch einige Male filtriert. Ist der Literkolben gefüllt, so wird der Trichter auf einen zweiten Literkolben gesetzt und das Ausziehen mit der Normal- $\text{NaCl}$ -Lösung fortgesetzt bis auch dieser gefüllt ist. In beiden Litern wird der Kalkgehalt bestimmt; entweder gewichtsanalytisch (nach Zusatz von etwas Ammoniumchlorid durch Ammoniumoxalat niedergeschlagen, geäugt und als

CaO gewogen) oder titrimetisch (nach Zusatz von Ammoniumchlorid, Ausfällen durch Ammoniumoxalat, Abfiltrieren, wieder Lösen in Schwefelsäure und Titrieren gegen Kaliumpermanganat). Der Unterschied im Kalkgehalt zwischen dem ersten und zweiten Liter gibt den Gehalt an austauschfähigem Kalk an.

Im Filtrat der Kalkbestimmung kann die austauschfähige Magnesia bestimmt werden. Die Bestimmung der adsorptiv gebundenen Magnesia geschieht jedoch besser wie unter 2 angegeben ist.

Der zweite Liter enthält nur geringe Spuren Magnesia. In Böden, die keinen kohlensauren Kalk enthalten, ist der zweite Liter ebenfalls praktisch frei von Kalk.

2. Bestimmung der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Mengen an Magnesia, Kali und Natron in Tonböden. 25 Gramm Feinerde werden im Becherglas, wie oben angegeben, mit einer warmen Normallösung von Ammoniumchlorid behandelt. Im gewöhnlichen Falle, in dem nur sehr geringe Mengen Magnesia, Kali und Natron in adsorptiv gebundener Form im Boden vorkommen, kann man durch Auslaugen mit  $\frac{1}{2}$  Liter ausreichen. Bei Anwesenheit etwas weniger geringer Mengen — wie z. B. bei durch Ueberschwemmungen mit Seewasser überfluteten Tonböden oder in Kwelderböden — verdient Ausziehen mit  $\frac{1}{2}$  Liter den Vorzug. Bei der Untersuchung auf  $MgO$ ,  $K_2O$  und  $Na_2O$  wird  $\frac{1}{2}$  Liter zur Trockene eingedampft, worauf das Ammoniumchlorid, soweit möglich, durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme abgeraucht wird. Ist keine Platinschale vorhanden, so kann für diesen Zweck auch eine Porzellanschale gebraucht werden. Nach Vertreiben der Ammoniumsalze werden Spuren Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden. Im Filtrat werden nach dem Ausfällen des Kalkes nach einander Magnesia, Kali und Natron bestimmt. Gewöhnlich wird in einer Doppelbestimmung Kali und Natron direkt bestimmt; man hat dann eine Kontrolle.

Verunreinigung im Natriumchlorid und Ammoniumchlorid. Bei der Bestimmung der austauschfähigen Menge an Kalk und Magnesia durch eine Lösung von  $NaCl$  werden in der oben angegebenen Weise die Fehler, die infolge eines Gehaltes an Spuren von Kalk und Magnesia in dem benutzten  $NaCl$  auftreten, ausgeglichen. Beim Auslaugen mit einem Viertelliter Ammoniumchlorid ist dies nicht der Fall. Dann ist es also notwendig, das gebrauchte Ammoniumchlorid auf Spuren von Magnesia, Kali und Natron zu untersuchen. Außer in einem einzigen ungewöhnlichen Falle, wo das gelieferte Ammoniumchlorid einen Glührest von 20 bis 30 Prozent angab, habe ich in reinem  $NH_4Cl$  niemals Magnesia, Kali und Natron gefunden.

Schlußbemerkung. Selbst für den Fall, daß neben den adsorptiv gebundenen Basen auch kleine Mengen der säurelöslichen Basen in Lösung gehen, erlaubt uns doch die oben beschriebene Methode, die Mengen der adsorptiv gebundenen Basen genau zu bestimmen. Die kleinen Mengen werden doch proportional der Menge Flüssigkeit sein, mit der ausgelaugt wird. Mit anderen Worten: die durch NaCl löslich gewordenen Spuren säurelöslichen Kalkes und Magnesia sind im ersten Liter die gleichen wie im zweiten. Die Differenz im Gehalt an Kalk und Magnesia im ersten und zweiten Liter gibt uns auch jetzt den Gehalt an austauschfähigem CaO an. Beim Ausziehen mit NH<sub>4</sub>Cl kann in gleicher Weise verfahren werden (Bestimmung des austauschfähigen Gehaltes an Magnesia, Kali und Natron aus der Differenz im Gehalt des ersten und zweiten halben Liters). Bei dieser Methode hat man ferner den Vorteil, daß die Verunreinigungen im gebrauchten NaCl und NH<sub>4</sub>Cl keine Veranlassung zu Fehlern geben.

### Abschnitt III.

#### Der Gehalt niederländischer Tonböden an adsorptiv gebundenen und säurelöslichen Basen.

##### § 7. Der Gehalt niederländischer Tonböden an austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen.

Im Laufe der letzten Jahre ist der Gehalt an austauschfähigem Kalk in einer Anzahl Tonböden bestimmt worden, während in einem Teile dieser Böden auch die austauschfähige Menge an Magnesia, Kali und Natron ermittelt wurde.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in zwei Tabellen aufgenommen. Tabelle 8 (Seite 107) enthält neben einigen Angaben über die untersuchten Proben, die Gehalte an austauschfähigen Basen in Prozenten. Aus diesen Zahlen sind weiter die Zahlen der Tabelle 9 berechnet, welche die Gehalte an austauschfähigen Basen in mgr. Aequivalenten (= m. Aeq.), sowohl auf 100 Gramm lufttrocknem Boden als für je 100 adsorptiv gebundene Ionen angeben.

Unter m. Aeq. wird das Aequivalentgewicht in Milligrammen verstanden. Das folgende Beispiel mag zeigen, wie die Zahlen der Tabelle 9 aus denen von Tabelle 8 abgeleitet sind.

B 333 enthält 0.87% CaO, 0.13% MgO, 0.04% K<sub>2</sub>O und 0.11% Na<sub>2</sub>O. Auf 100 Gr. Boden sind vorhanden 870 mgr. CaO, 130 mgr. MgO, 40 mgr. K<sub>2</sub>O und 110 mgr. Na<sub>2</sub>O. 870 mgr. CaO = 870:28 = 31.1 m. Aeq. Kalk (CaO). 100 Gramm Boden von B 333 enthalten daher an austauschfähigen Basen 870:28 = 31.1 m. Aeq. Kalk; 130:20 = 6.5 m. Aeq. Magnesia; 40:47 = 0.9 m. Aeq. Kali und 110:31 = 3.5 m. Aeq. Natron. Diese Rechnungsweise erlaubt, die Mengen zusammen-

zu zählen. B 333 hat  $31.1 + 6.5 + 0.9 + 3.5 = 42.0$  m. Aeq. austauschfähiger Basen. Hierdurch ist es möglich, den Gehalt der Böden unter einander vergleichbar zu machen. Man kann dann direkt feststellen, daß große Unterschiede im Gesamtgehalte an austauschfähigen Basen vorkommen. Die Werte davon liegen — wenn wir den ganz abnormalen Boden B 38 mit einem Gehalte von 12.4 weglassen — zwischen etwa 23 m. Aeq. und 49 m. Aeq. Auf die große Bedeutung dieser Werte komme ich noch später zurück.

Tabelle 8

Nähere Angaben der Bodenproben. Alle Bodenproben sind mehr oder weniger schwere Tonböden			Tiefe in cm unter der Ober- fläche	Bodenprobe No. B1	Gehalt an austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen (% des lufttrocknen Bodens)			
Ort des Vor- kom- mens	Reaktion (auf Lakmus), Düngung, usw.	Bodenprobe			Kaik (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K <sub>2</sub> O)	Na- tron (Na <sub>2</sub> O)
Tonboden Süd - Holland (s. Bericht 1914)	Betuwe	Ackerland   neutral	15—25	51	0.63	0.08	0.03	n. b.
		(Heteren)   schwach alkalisch	50—60	52	0.53	0.07	0.03	n. b.
		ungekalkt   schwach sauer	75—100	53	0.87	0.07	0.04	n. b.
	Obstgarten (Heteren)	schwach alkalisch	15—25	54	0.99	0.09	0.02	0.006
		neutral	50—60	55	0.99	0.10	0.02	0.006
		gekalkt   schwach sauer	75—100	56	1.07	0.09	0.02	0.006
	Alexander-Polder (bei Rotterdam)	stark sauer	0—20	38	0.21	0.03	0.05	0.07
		stark sauer	0—20	40	0.21	n. b.	n. b.	n. b.
	Oudshoorn, schwach sauer		25—30	63	0.52	0.08	0.03	0.04
		Oudshoorn, neutral	25—30	64	0.91	0.05	0.03	0.09
Reichsversuchs- felder Utrecht (s. Bericht 1914)	Hazerswoude (Schilfgrund)	neutral	± 50	65	0.73	0.07	0.02	0.06
		stark alkalisch	± 100	66	0.56	0.06	0.02	0.02
	Versuchsfeld	Parz. 5, voll ge- düngt + Kalk	0—15	333	0.87	0.13	0.04	0.11
			15—25	334	0.90	0.15	0.04	0.14
			0—15	335	0.76	0.13	0.04	0.05
	Lopikerkapel	Parz. 6, unged.	15—25	336	0.85	0.11	0.04	0.09
			25—50	337	0.95	0.07	0.04	0.13
	Versuchsfeld	Parz. 3, voll ge- düngt, ohne Kalk	5—15	338	0.74	0.11	0.04	0.07
		Parz. 1, volle- düngt + Kalk	3—20	339	1.12	0.10	0.06	0.08
			20—40	340	1.01	0.10	0.06	0.11
Utrecht	Schalkwyk	Parz. 6, unged.	3—20	341	0.98	0.12	0.06	0.10
			20—40	342	0.98	0.12	0.06	0.06
	Overlangbroek		3—25	343	0.76	0.12	0.06	0.14
			25—50	344	0.93	0.21	0.06	0.08
Gro- ningen	Reiderwolderpolder (eingedeicht 1862)		0—25	428	0.88	0.10	0.04	0.23*
			25—50	429	0.87	0.14	0.04	0.27
Gelder- land	Frischer Waalschlick (1918 er- halten von Dr. Klobbie zu Nijmegen)	Ober- schicht	577	0.59	0.05	0.02	0.01	

Alle nicht gekalkten Utrechter Proben reagieren mehr oder weniger sauer.  
n. b. = nicht bestimmt. \* Siehe Nachschrift.

Tabelle 9

Gehalte an austauschf. oder adsorptiv gebundenen Basen

Boden- probe No. B	100 gr. lufttrockner Boden enthalt Milligramm-Aequivalente					Auf 100 adsorptiv gebundene Basen			
	Ca	Mg	K	Na	Summe	Ca	Mg	K	Na
38	7.5	1.5	1.1	2.3	12.4	60	12	9	19
51	22.5	4.0	0.6	0.3	27.4	82	15	2	1
52	18.9	3.5	0.6	0.3	23.3	81	15	3	1
53	31.1	3.5	0.9	0.3	35.8	87	10	2	1
54	35.4	4.5	0.4	0.2	40.5	87	11	1	1
55	35.4	5.0	0.4	0.2	41.0	86	12	1	1
56	38.2	4.5	0.4	0.2	43.3	88	10	1	1
63	18.6	4.0	0.6	1.3	24.5	76	16	3	5
64	32.5	2.5	0.6	2.9	38.5	84	6	2	8
65	26.1	3.5	0.4	1.9	31.9	82	11	1	6
66	20.0	3.0	0.4	0.6	24.0	83	12	2	3
333	31.1	6.5	0.9	3.5	42.0	74	16	2	8
334	32.1	7.5	0.9	4.5	45.0	71	17	2	10
335	27.1	6.5	0.9	1.6	36.1	75	18	3	4
336	80.4	5.5	0.9	2.9	39.7	77	14	2	7
337	33.9	3.5	0.9	4.2	42.5	80	8	2	10
338	26.4	5.5	0.9	2.3	35.1	75	16	3	6
339	40.0	5.0	1.3	2.6	48.9	82	10	3	5
340	36.1	5.0	1.3	3.5	45.9	78	11	3	8
341	35.0	6.0	1.3	3.2	45.5	77	13	3	7
342	35.0	6.0	1.3	1.9	44.2	79	14	3	4
343	27.1	6.0	1.3	4.5	38.9	70	15	3	12
344	33.2	10.5	1.3	2.6	47.6	70	22	3	5
428	31.4	5.0	0.9	7.4	44.7	70	11	2	17
429	31.1	7.0	0.9	8.7	47.7	65	15	2	18
577	21.1	2.5	0.5	0.3	24.4	87	10	2	1
Mittel ohne B. 38	30.0	5.0	0.8	2.5	38.3	79	13	2	6

Von ebenso großer Wichtigkeit ist die Rolle, die das gegenseitige Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen zu einander, namentlich in Bezug auf kolloidchemische Prozesse, im Boden spielt. Dieses gegenseitige Verhältnis ist am besten zu übersehen, wenn man die m. Aeq. auf 100 umrechnet. So enthält z. B. B. 333  $31.1 + 6.5 + 0.9 + 3.5 = 42$  m. Aeq. oder auf 100 umgerechnet  $74 + 16 + 2 + 8 = 100$ . Das sagt uns, daß in diesem Boden auf 100 adsorptiv gebundene Basen vorhanden sind: 74 Ca-, 16 Mg-, 2 K- und 8 Na-Teilchen. Im Mittel enthielten die untersuchten Tonböden auf 100 adsorptiv gebundenen Basen 79 Ca, 13 Mg, 2 K und Na;  $79 + 13 = 92$  zweiwertigen Basen (Ca, Mg) stehen daher  $2 + 6 = 8$  einwertige Basen (K und Na) gegenüber. In den untersuchten normalen Tonböden nehmen also unter den adsorptiv gebundenen Basen die zweiwertigen einen vorherrschenden Platz ein. Auf die große Bedeutung dieser Tatsache komme ich im Abschnitt IV wieder zurück.

### § 8. Die säurelöslichen Basen.

Den Gehalt an säurelöslichen Basen erhält man, wenn man von den Mengen an  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ , die durch Behandlung des Bodens mit starker kochender Salzsäure in Lösung gehen (25), die Summe der austauschfähigen Basen, und der Basen der wasserlöslichen Salze und der Karbonate in Abzug bringt. Eine kurze Bemerkung dieser säurelöslichen Basen erfolgt in dieser Arbeit über Adsorptionserscheinungen, um die überwiegende Bedeutung der adsorptiv gebunden Basen im Bodenhaushalt ins rechte Licht zu stellen.

Die Untersuchung beschränkte sich auf 7 Böden, die keinen kohlensauren Kalk und keine im Wasser löslichen Salze enthielten. Die säurelöslichen Basen wurden also dadurch gefunden, daß von den gesamten Basen (löslich in starker, kochender  $\text{HCl}$ ) die Menge der austauschfähigen Basen abgezogen wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den Tabellen 10, 11 und 12 aufgenommen. Die Zahlen beziehen sich auf lufttrockenen Boden. Von den Proben B. 51, 54, 55, 56 ist der Gehalt an säurelöslichen  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht bestimmt; hierfür ist das Mittel der Proben B. 63, 64, 65 (0.27%) angenommen. Als Gehalt an austauschfähigem Natron von B. 51 ist 0.01% angenommen, dieser Wert wurde für die Böden B. 54, 55 und 56 auf 0.01% abgerundet. Es ist natürlich erwünscht, durch weitere Untersuchungen bessere Mittelzahlen des Natronwertes festzustellen, und dies um so mehr, als im Gehalt an austauschfähigem Natron nicht unbedeutende Unterschiede zwischen Süßwasser- und Salzwasser-Ablagerungen vorhanden sind.

Zunächst springt die besondere Stellung in die Augen, welche der Kalk gegenüber den anderen Basen einnimmt. Im Mittel enthielten die untersuchten Böden 0.834% austauschfähigen Kalk, 0.251% säurelöslichen Kalk und 1.085% Gesamt-Kalk. Vom Gesamt-Kalk sind 76,9% in austauschfäriger Form vorhanden (max. 81.8 min. 69,5). Von dem Totalgehalt an  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  sind in austauschfäriger Form je 5.6%, 2.8% und 10.9% gegenwärtig. Diese Verschiedenheit zwischen Kalk und den übrigen Basen wird durch zwei Faktoren bewirkt, durch die große Menge des austauschfähigen Kalkes und durch den niedrigen Gehalt an säurelöslichem Kalk.

Weiter fällt auf, daß die verschiedenen Böden ungefähr gleich reich an säurelöslichem Kalk sind (ungefähr 0.2—0.3%); dem gegenüber die Gehalte an austauschfähigem Kalk ziemlich auseinander gehen (von 0.52% bis 1.07%).

Die Gehalte an austauschfäriger  $\text{MgO}$  und austauschfähigem  $\text{K}_2\text{O}$  sind für beide ohne Ausnahmen niedrig und sehr niedrig; die Gehalte an säurelöslicher  $\text{MgO}$  und säurelöslichem  $\text{K}_2\text{O}$  hoch bis

sehr hoch. Von den Gesamtmengen an Kali und Magnesia kommen nur einige Prozenten in adsorptiv gebundener Form vor.

*Tabelle 10*  
Gewichtsprozentischer Gehalt des lufttrocknen Bodens an adsorptiv gebundenen-, säurelöslichen- und Gesamtbasen.

Bodenprobe No. B	51	54	55	56	63	64	65	Mittel
Kalk (CaO) austauschfähig	0.63	0.99	0.99	1.07	0.52	0.91	0.73	0.834
säurelöslich	0.22	0.25	0.22	0.25	0.21	0.29	0.32	0.251
gesamt	0.85	1.24	1.21	1.32	0.73	1.20	1.05	1.085
Magnesia (MgO) austauschfähig	0.08	0.09	0.10	0.09	0.08	0.05	0.07	0.080
säurelöslich	1.12	1.44	1.53	1.68	1.11	1.18	1.32	1.340
gesamt	1.20	1.53	1.63	1.77	1.19	1.23	1.39	1.420
Kali (K <sub>2</sub> O) austauschfähig	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.024
säurelöslich	0.47	0.85	0.94	0.96	0.92	0.87	0.77	0.826
gesamt	0.50	0.87	0.96	0.98	0.95	0.90	0.79	0.850
Natron (Na <sub>2</sub> O) austauschfähig	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.09	0.06	0.038
säurelöslich	0.27	0.27	0.27	0.27	0.20	0.32	0.29	0.270
gesamt	0.28	0.28	0.28	0.28	0.24	0.41	0.35	0.303

*Tabelle 11*  
In % der Gesamtbasen sind adsorptiv gebunden:

B No.	51	54	55	56	63	64	65	Mittel, berechnet aus den Mittelwerten v. Tab. 10
CaO	74.1	79.8	81.8	81.1	71.2	75.8	69.5	76.9
MgO	6.7	5.9	6.1	5.1	6.7	4.1	5.0	5.6
K <sub>2</sub> O	6.0	2.3	2.1	2.0	3.1	3.3	2.5	2.8
Na <sub>2</sub> O	3.6	3.6	3.6	3.6	16.7	22.0	17.1	10.9

Soweit man aus den wenigen Natronzahlen einen Schluß ziehen kann, ist der säurelösliche Natrongehalt nicht groß. Die Mittelzahl in Tabelle 11 ist höher als für MgO und K<sub>2</sub>O (10.9 für Na<sub>2</sub>O gegen 5.6 und 2.8 für MgO und K<sub>2</sub>O).

*Tabelle 12*

Bodenprobe No. B	100 gr lufttrockner Boden enthält Milligramm-Aequivalente					Auf 100 Molekülen sind enthalten			
	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Gesamt	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
I. Adsorptiv gebundene Basen									
Mittel (Tab. 10)	29.8	4.0	0.5	1.1	35.4	84.2	11.3	1.4	3.1

## II. Säurelösliche Basen

51	7.9	56.0	10.0	8.7	82.6	9.6	67.8	12.1	10.5
54	8.9	72.0	18.1	8.7	107.7	8.2	66.9	16.8	8.1
55	7.9	76.5	20.0	8.7	113.1	7.0	67.6	17.7	7.7
56	8.9	84.0	20.4	8.7	122.0	7.3	68.9	16.7	7.1
63	7.5	55.5	19.6	6.4	89.0	8.4	62.4	22.0	7.2
64	10.4	59.0	18.5	10.3	98.2	10.6	60.1	18.8	10.5
65	11.4	66.0	16.4	9.4	103.2	11.0	64.0	15.9	9.1
Mittel (Tab. 10)	9.0	67.0	17.6	8.7	102.3	8.8	65.5	17.2	8.5

## Gesamtbasen (Summe I und II)

51	30.4	60.0	10.6	9.0	110.0	27.6	54.6	9.6	8.2
54	44.3	76.5	18.5	9.0	148.3	29.8	51.6	12.5	6.1
55	43.2	81.5	20.4	9.0	154.1	28.0	52.9	13.3	5.8
56	47.1	88.5	20.9	9.0	165.5	28.5	53.5	12.6	5.4
63	26.1	59.5	20.2	7.7	113.5	23.0	52.4	17.8	6.8
64	42.9	61.5	19.1	13.2	136.7	31.4	45.0	14.0	9.6
65	37.5	69.5	16.8	11.3	135.1	27.7	51.5	12.4	8.4
Mittel (Tab. 10)	38.8	71.0	18.1	9.8	137.7	28.2	51.6	13.1	7.1

Aus den Zahlen der Tabellen 10 und 11 sind nach bekannter Weise (siehe S. 108) die Gehalte an m. Aeq. berechnet (Tabelle 12) und zwar getrennt für die adsorptiv gebundenen Basen (nur die Mittelzahlen), für die säurelöslichen Basen und für die Summe beider. Endlich ist in der Tabelle noch aufgeführt, wieviel Molekeln Kalk, Magnesia, Kali und Natron von 100 Molekülen in verschiedener Form (adsorptiv gebunden, säurelöslich und Total) vorkommen.

Zunächst ergibt sich aus dieser Tabelle, daß die Menge der säurelöslichen Basen die der adsorptiv gebundenen Basen weit überwiegt. Im Mittel enthielten 100 Gramm Boden 35,4 m. Aeq. adsorptiv gebundener Basen und nicht weniger als 102,3 m. Aeq. säurelöslicher Basen. Von den Gesamtbasen (löslich in starker, kochender HCl) kommen 26% in adsorptiv gebundener Form vor und 74% in säurelöslicher ( $137,7 = 35,4 + 102,3$ ). Wir werden im folgenden Abschnitt zeigen, daß die adsorptiv gebundenen Basen trotzdem eine vorwiegende Bedeutung im Bodenhaushalte haben.

Weiter lehrt uns der zweite Teil der Tabelle 12, daß die Magnesia unter den Gesamtbasen, und namentlich unter den säurelöslichen Basen, den ersten Platz einnimmt. Von den 100 Molekülen der Gesamtbasen ist ungefähr die Hälfte Magnesia (51.6). Gleichwie bei den adsorptiv gebundenen Basen stehen bei den säurelöslichen Basen und ebenso bei den Gesamtbasen die zweiwertigen Basen im Vordergrunde. Jedoch werden wir im nächsten Abschnitt zeigen, daß es auch hier hauptsächlich auf das Verhalten der adsorptiv gebundenen Basen ankommt. Schon kleine Schwankungen im Gehalte an adsorptiv gebundenen einwertigen Basen (K und Na) bringen große Schwankungen im kolloidchemischen Gleichgewicht des Bodens hervor.

#### A b s c h n i t t IV.

#### Die Bedeutung der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen in Tonböden.

Ich werde mich bemühen, in kurzer Form einen Einblick in die große Rolle zu geben, welche die adsorptiv gebundenen Basen im Bodenhaushalt spielen. Es soll dies hauptsächlich auf Tonböden beschränkt bleiben. Im fünften Abschnitt sollen dann kurz einige humushaltige Sandböden besprochen werden. Mein Hauptzweck ist hierbei, einiges Interesse für diese adsorptiv gebundenen Basen zu regen.

#### § 9. Der Gesamtgehalt an austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen.

Der erste Teil von Tabelle 9 (Seite 108) gibt den Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen der untersuchten Tonböden in m. Aeq. auf 100 Gramm Boden und deren Gesamtsumme (S) an. Diese letzte Größe drückt den Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen in einer Zahl aus (S). Es treten große Unterschiede in den Werten von S auf. Einen sehr niedrigen Gehalt besitzt der saure Ton B 38 (S = 12.4). Sehen wir von diesem ungewöhnlich niedrigen Werte ab, dann beträgt die Gesamtmenge (S) im Mittel 38.3 m. Aeq., wechselnd von 23.3 (bei B 52) bis 48.9 (bei B 339). Fraglich ist nun, worauf diese Unterschiede im Gesamtgehalte an adsorptiv gebundenen Basen zurückzuführen sind.

Der Reichtum des Bodens an adsorptiv gebundenen Basen hängt in erster Reihe von dem Gehalte des Bodens an adsorbierenden Stoffen, d. h. von dem Gehalte an Ton und Humus, ab. Schwere Tonböden enthalten mehr an anorganischen Boden-Adsorbenten, als die mehr sandigen Tonböden und diese wieder mehr als die Sandböden. Auch die organischen Adsorbenten, die Humussubstanzen, kommen in einem Boden in größerer Menge als im anderen vor. Daß noch ein zweiter Faktor seinen Einfluß auf den Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen ausübt, zeigt sich bei der Untersuchung von Böden gleichen Ursprungs, die gleich reich an adsorbierend wirkendem Material, aber im Alter untereinander verschieden sind. Gewöhnlich kann man dann feststellen, daß der Boden desto weniger adsorptiv gebundene Basen enthält, je älter er ist.

Es wirken zwei Ursachen auf die Verminderung der adsorptiv gebundenen Basen im Laufe der Zeit ein. In erster Linie nehmen die Pflanzen mehr basische als saure Bestandteile aus dem Boden auf. In zweiter Linie wird der Gehalt des Bodens an Basen — zunächst an adsorptiv gebundenen Basen — durch die auslaugende Wirkung des Regenwassers vermindert. Unser Land hat humides Klima (26), d. h. die Niederschläge übertreffen während

des ganzen Jahres die Verdunstung und unsere Böden werden während des größten Teiles des Jahres — und auch im Mittel während des ganzen Jahres — von einem absinkenden Wasserstrom ausgelaugt. Diese auslaugende Wirkung wird beträchtlich durch die im Boden vorkommenden schwachen Säuren (Humussäuren und Kohlensäure) verstärkt. Die auslaugende Wirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf die adsorptiv gebundenen Basen der mineralischen Bodenbestandteile habe ich an einem alten Groninger Tonboden nachgewiesen (B 143 I, vergl. Tabelle 1, Seite 93 und Tabelle 19, Seite 136). Wiederholtes Ausziehen mit kohlensäurehaltigem Wasser veränderte diesen Tonboden in B 143 III. Wie Tabelle 1, Seite 93 zeigt, enthält B 143 I 0,345% CoO und 0,114% MgO gegenüber B 143 III mit 0,236% und 0,064%, alles in adsorptiv gebundener Form. Beide Böden — 143 I und 143 III — sind natürlich gleich reich an adsorbierenden Bodenkomplexen (Tonhumus). Wir kommen daher zum Schluß, daß der adsorbierende Bodenkomplex in B 143 III weniger mit Basen gesättigt ist als in B 143 I.

Ich weise darauf hin, daß dies nicht darauf schließen läßt, daß der adsorbierende Bodenkomplex von B 143 I schon mit Basen gesättigt ist. Im Gegenteil, auch in B 143 I ist dieser Komplex noch ungesättigt mit Basen, so daß, als ich diesen Boden mit Kalkwasser behandelte, sein Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen noch ansehnlich stieg. Wir müssen daher zwischen Böden, die mehr oder weniger mit Basen gesättigt sind, unterscheiden. Wir sind gewohnt, von adsorptiv gesättigten und adsorptiv ungesättigten Böden zu sprechen. Das ist eigentlich nicht richtig, denn es gibt eine fortlaufende Reihe, an deren einem Endpunkt vollkommen gesättigte, am anderen Endpunkt völlig ungesättigte Böden stehen, die keine Spur von adsorptiv gebundenen Basen mehr enthalten (27). In den Niederlanden stehen die Böden zwischen diesen beiden Endzuständen und sind also adsorptiv ungesättigt. Ich gehe hier nicht weiter darauf ein und stelle nur fest, daß der Reichtum an adsorptiv gebundenen Basen in unserem Lande mit seinem humiden Klima fortlaufend abnimmt; die adsorbierenden Bodenkomplexe werden hier immer ungesättigter an adsorptiv gebundenen Basen.

In einigen Abhandlungen (28) habe ich darauf hingewiesen, daß der Boden bei Mangel einer ausreichenden Menge adsorptiv gebundener Basen in einem Zustand solcher Untersättigung kommt, daß der adsorbierende Bodenkomplex seine Funktionen als Wasserstoffionenregulator nicht mehr in ausreichender Weise erfüllen kann. Zumal bei Düngung mit physiologischsäuren Salzen besteht die Gefahr, daß infolge des Eintretens dieses schädlichen Zustandes der Untersättigung Störungen im Pflanzenwuchs hervortreten.

Außer diesen mehr physiologischen Folgen des Verschwindens eines Teiles der adsorbierenden Basen tritt — infolge des Geringerwerdens des Sättigungszustandes hin — ein Verschieben des kolloid-

chemischen Gleichgewichtes des Bodens ein, welches eine tiefgreifende Wirkung auf seinen physikalischen Zustand hat. Es ist wohl sicher, daß dieser letzte Prozeß in Tonböden auftritt, ehe die oben genannten Störungen im Pflanzenwuchs sich zeigen.

Die Verschiebung des kolloidchemischen Gleichgewichtes im Boden kommt im wesentlichen darauf hinaus, daß durch das Auswaschen erst des kohlensauren Kalkes und nachher (oder vielleicht bei Anwesenheit von geringen Mengen  $\text{CaCO}_3$  gleichzeitig damit) eines Teiles der adsorptiv gebundenen Basen (der Kalk und die Magnesia stehen hier im Vordergrund) die Bodengele in Suspensionsen und in Sole oder auch in echte Lösungen übergehen. Im Bodenwasser treten dann Aufschlämungen von Tonteilchen, Eisenoxydssole, möglicherweise auch Aluminiumoxyd- und Kieselsäuresole auf; ferner Humussole und vielleicht auch echte Humuslösungen, endlich auch kohlensaures Eisenoxydul. Und dies alles wird mit dem Bodenwasser in die Tiefe geführt.

Nun sind verschiedene Einflüsse tätig, die dieses feinkörnige Material in den tieferen Bodenschichten zum Ausflocken bringen können. In erster Linie kann die kolloide Bodenlösung auf trockenere Schichten treffen (den Wurzel-Horizont) oder auf eine Schicht, die noch reich an Elektrolyten ist. Möglicherweise verursacht auch die feinkapillare Struktur der tieferen Lagen eine Ausflockung (29).

Infolge dieser Ausflockungsvorgänge bildet sich im Boden in größerer oder geringerer Tiefe eine feste Bodenschicht, die auf die Dauer für Wasser praktisch undurchdringlich werden kann. In schweren Tonböden sind es wohl hauptsächlich die feinen Tonteilchen, die sich in den Poren der tieferen Schichten absetzen, während die Eisen- und Humussole mitwirken, die Tonteilchen noch stärker zu verkittten. Auf diese Weise, stelle ich mir vor, sind die tieferen Knickschichten in unseren alten Marschböden entstanden. In Sandböden sind es bei Anhäufungen von stark saurem Humus die Humussole, die vom Regenwasser in den Boden gespült werden. Diese Humussole führen das Eisenoxyd der oberen Bodenschichten in kolloider Lösung mit sich, bleichen dadurch diese Schichten aus und setzen sich an den Sandteilchen ab. Auf diese Weise entstehen die ausgebleichten Bildungen des Bleichsandes und des Humussandsteines (30). Das Auftreten dieser Bänke von Humussandstein im Walde kann schließlich Veranlassung zum vollständigen Verdrängen der ganzen Waldvegetation führen.

Im Vorstehenden ist dargelegt, daß in unserem humiden Klima nur adsorptiv ungesättigte Böden vorkommen können; daß der Mangel an adsorptiv gebundenen Basen so stark zunehmen kann, daß er zum Schluße nachteilig für unseren Pflanzenwuchs wird (dadurch, daß die Boden-Adsorbenten nicht mehr als Wasserstoffionenregulatoren wirken können) und schließlich, daß in vielen Fällen eine Verschiebung des kolloidchemischen Gleichgewichtes im

Boden Veranlassung werden kann zur Bildung undurchlässiger Schichten in Tonböden und humushaltigen Sandböden. Es liegt auf der Hand, daß dieser ungesättigte Zustand durch Düngung mit alkalischen Düngstoffen bekämpft werden kann. In meinen wiederholt genannten Veröffentlichungen habe ich ausführlich dargelegt (s. auch meinen Vortrag in Delft), daß Kali und Natron für diesen Zweck nicht in Anwendung kommen dürfen und daß die Düngung mit Kalk (und Magnesia) angezeigt ist. (Vgl. auch unter § 11).

Tabelle 8 und der erste Teil von Tabelle 9 bringen die deutlichen Beweise des Einflusses der Kalkdüngung. In erster Linie können die Oberkrumen aus der Betuwe B 51 und B 54 miteinander verglichen werden. Der erste Boden erhielt keinen Kalk, der zweite ist regelmäßig gekalkt worden. B 51 enthält 0,63% gegen B 54 0,99% CaO. S. beträgt 27,4 und 40,5. Es liegen hier jedoch zwei Bodenproben vor, die an verschiedenen Stellen entnommen sind und wovon B 51 weniger Ton enthielt als B 45. Welcher der beiden Böden am stärksten ungesättigt ist, kann also auf Grund der Gehalte an adsorptiv gebundenen Basen allein nicht gesagt werden. Auf diesen Punkt komme ich unter § 10 wieder zurück.

Ganz miteinander vergleichbar sind die Bobenproben B 333, 335 und 338. Es sind dies die Oberkrumen von drei Parzellen eines Versuchsfeldes. Die Volldüngung hat auf den Gesamtgehalt an adsorptiv gebundenen Basen keinen Einfluß gehabt (S = 36,1 bei B 335 und 35,1 bei B 338); dagegen hat die mit Kalk gedüngte Parzelle (B 333) mehr Kalk und auch mehr adsorptiv gebundene Basen (S = 42,0). Uebereinstimmendes Resultat ergibt der Vergleich zwischen den Proben B 339 (mit Kalk gedüngt) und B 341 (ungedüngt) des Versuchsfeldes in Schalwijk (S = 48,9 und 45,5).

#### § 10. Der Sättigungszustand der Tonböden.

Aus dem vorigen Paragraphen ersieht man, daß der Reichtum des Bodens an adsorptiv gebundenen Basen eine große Rolle im Bodenhaushalt spielt, und daß es daher von Bedeutung ist, den Gehalt an adsorptiven Basen, der seinen Ausdruck in der Größe S findet, kennen zu lernen. Aus dem Vorgehenden ist aber auch klar geworden, daß wir mit der Kenntnis dieser Größe S allein nicht auskommen. In dieser Beziehung ist der Boden B 343 mit einem ziemlich hohen Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen (S = 38,9) sehr lehrreich. Trotz des hohen Kalkgehaltes ist dieser Boden im hohen Grade ungesättigt und dies zeigt sich nicht allein im Laboratorium, sondern auch in der Praxis. Es ist ein sehr schwer bearbeitbarer, fester Tonboden mit hohem Gehalt an Ton. Mit Rücksicht auf diesen hohen Tongehalt ist der Gehalt von 38,9 m. Aeq. adsorptiv gebundener Basen offenbar noch niedrig zu nennen.

Angabe der Summe an adsorptiv gebundenen Basen (S) allein genügt also nicht. Diese Summe allein setzt uns noch nicht in

den Stand, den Boden ausreichend zu beurteilen und mit anderen zu vergleichen. Was wir nötig haben, ist eine Größe, die wir den Sättigungszustand des Bodens (V) nennen wollen, und die ich definiere als das Verhältnis zwischen der Menge im Boden vorhandener adsorptiv gebundener Basen (S) zu der Menge an Basen, die der Boden unter bestimmten Umständen adsorptiv binden kann (T), beide Werte in Äquivalenten ausgedrückt. Es ist leicht einzusehen, daß die Größe T von dem Gehalte des Bodens an adsorbiert wirkenden Bodenkomplexen abhängen muß. Je reicher der Boden an Ton und Humus ist, desto mehr Basen kann der Boden adsorptiv binden und desto größer wird T. Von zwei Böden, die gleich reich an adsorptiv gebundenen Basen (S) sind, besitzt der Boden mit dem höchsten Ton-Humus-Gehalte das größte T und also das kleinste V. Trotzdem die beiden Böden gleich reich an adsorptiv gebundenen Basen (S) sind, ist der schwerere und humusreichere Boden doch weniger mit Basen gesättigt als der andere; der Sättigungszustand (V) des ersten Bodens ist geringer als der des zweiten. Bei Düngung eines Bodens mit Kalk bleibt T unverändert, S nimmt zu. Der Sättigungszustand des gedüngten Bodens ist größer als der des ungedüngten. Wenn dagegen umgekehrt der Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen des Bodens im Laufe der Jahrhunderte abnimmt, sinkt der Wert S. Angenommen, daß T gleich bleibt, nimmt der Sättigungszustand des Bodens ab. Daher besitzt der ältere Boden im allgemeinen einen niedrigeren Sättigungszustand als der Jüngere.

Die Größe T kann man auf verschiedenem Wege mit größerer oder geringerer Genauigkeit zu bestimmen versuchen. Es ist mir jedoch noch nicht gelungen, diese Größe mit ausreichender Schärfe zu messen. Die Zahlen, die ich früher (31) für einzelne Böden gegeben habe, sind daher vorläufig auch mehr als Annäherungswerte aufzufassen. Ich habe einige Hoffnung auf richtigem Wege zu sein und gehe jetzt nicht weiter darauf ein, zumal es möglich ist, auf anderem Wege ein Bild von den Unterschieden zu geben, die im Sättigungszustand des Bodens auftreten. Da das Adsorptionsvermögen des Bodens mit der spezifischen Oberfläche zunimmt, muß ein Zusammenhang zwischen der Größe T und dem Gehalt des Bodens an feinen Bestandteilen (Ton-Humus) bestehen. Bei einer vorläufigen Untersuchung zeigte sich, daß die Teilchen, welche größer als 0,02 mm sind, nur geringes Adsorptionsvermögen besitzen (32) und ich habe daher zunächst geglaubt, daß die Größe T (annäherungsweise) dem Gehalte an Bodenteilchen kleiner als 0,02 mm — d. h. an Fraktionen I+II (s. für die Methode der Untersuchung Anmerkung 19) — proportional zu stellen ist. In Tabelle 13 sind verschiedene Tonböden aufgenommen, von denen sowohl die mechanische Zusammensetzung wie die Gehalte an adsorptiv gebundenen Basen bekannt sind. Von einer Anzahl Proben (s. Ta-

belle 13, B 614 — B 619 und B 457 — B 459) ist ausschließlich der Gehalt an adsorptiv gebundenem Kalk bestimmt. Alle neun sind normale Tonböden, sodaß man das Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen mit großer Wahrscheinlichkeit gleich dem Mittel von Tabelle 9 (erste Abteilung s. S. 108) stellen kann; mit anderen Worten, der Kalkgehalt kann auf ungefähr 80% von S angenommen werden. Die Größe S ist in diesen neun Böden berechnet, indem man den Gehalt an austauschfähigem Kalk (in m. Aeq.) durch 0.8 teilte. In der letzten Reihe von Tabelle 13 ist der Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen für die Fraktionen I+II angegeben. Er wurde auf folgende Weise berechnet. Die Probe B382/445 enthält auf 100 Gramm Boden 56.7 Gramm Teilchen kleiner als 0.02 mm und 37,7 m. Aeq. Basen, also auf 100 Gramm Teilchen kleiner als  $0.02 \text{ mm} \cdot 37,7 : 0.567 = 66,5 \text{ m. Aeq. Basen}$  (die Zahlen der letzten Reihe).

Ich weise hier nochmals darauf hin, daß diese Zahlen den Sättigungszustand nicht wiedergeben, daß sie aber, solange noch keine zuverlässigeren Zahlen erlangbar sind, als Annäherungswerte einen Einblick in den Sättigungszustand verschiedener Böden geben können. Ich bin mir auch sehr gut des Fehlers, den ich mache bewußt. Dieser Fehler würde am größten sein bei Vergleich von zwei Böden mit gleich hohem Gehalte an Fraktionen I+II, doch mit dem Unterschiede, daß diese Fraktionen bei dem einen Boden A ganz aus Teilchen von 0.02 m. M. und bei dem anderen B aus Teilchen von 0.002 m. M. oder kleiner beständen. Es ist klar, daß in diesem Falle  $T_A$  kleiner als  $T_B$  sein müßte und das tritt in meiner Rechnung nicht zu Tage. Praktisch tritt dieser Fehler auch hervor bei dem Waalschlamm (B 577) und den Böden aus der Betuwe (besonders bei den Oberkrumen B 51 und B 54) einerseits und den übrigen Böden andererseits. Bei der ersten Gruppe bestehen die Fraktionen I+II zur kleineren Hälfte aus Teilchen der Fraktion I, bei der zweiten Gruppe hingegen zur größeren Hälfte. Deutlich tritt der hier dargelegte Unterschied zu Tage beim Vergleich von B 577 mit B 614, deren Gehalt an Fraktionen I+II nahezu gleich groß ist (65,2% zu 64,5%). Gleichwohl hat der Waalschlamm 25,6% der Fraktion I gegenüber 39,6% der Fraktion II; dieses Verhältnis ist bei B 614 fast genau umgekehrt (41,7 und 22,8). Nehmen wir weiter gleiche chemische Zusammensetzung der Teilchen an, dann ist  $T_{614}$  größer als  $T_{577}$ . Alle diese Überlegungen haben mich dazu geführt, die Zahlen der letzten Reihe zu gebrauchen, jedoch die oben genannten Gruppen einzeln zu besprechen und zwar in erster Reihe die Bodengruppen aus Groningen, Zeeland, Nord-Holland und Süd-Holland und dann die aus der Betuwe. Ich will hierbei immer über den Sättigungszustand sprechen, bemerke aber nochmals, daß die Werte der letzten Reihe von Tabelle 13 nur annäherungsweise mit dieser Größe zu vergleichen sind.

Boden-  
probe  
No. B

16216

### Tabelle

Boden  
probe  
No. E

\* 38 sehr saurer Ton (Alexanderpolder)  
\* In der Probe befinden sich einige Muschelschalen.

- \* In der Probe befinden sich einige Muschelschalen.

Der Sättigungszustand der Böden der ersten Gruppe schwankt zwischen 67.4 und 22.0. Der Sättigungszustand der Probe B 38 (saure Ton, Süd-Holland) liegt vermutlich noch niedriger (33). An der oberen Grenze treffen wir den jungen Polderboden und zwar in erster Linie die Böden aus Zeeland (66.5—67.4) und den Boden aus dem Reiderwolderpolder (B 428 mit 64.0). Die Böden aus dem Anna Paulowna-Polder haben Werte von 56.4—66.4. Einige Verwunderung erregt, daß die alten Böden B 143 I und B 341 aus Groningen und aus Utrecht noch Werte über 60 besitzen (je 60.7 und je 62.5). Was den Groninger Tonboden betrifft, so ist seine schwere undurchlässige Struktur — ungeachtet des hohen Wertes von 60.7 für den Sättigungszustand — wohl aus der Tat- sache zu erklären, daß unter den adsorptiv gebundenen Basen das Natron weniger in den Hintergrund tritt, als dies beim normalen Tonboden der Fall ist. Wie im folgenden Paragraphen ausgeführt werden soll, wird das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden nicht nur durch den Sättigungszustand des Bodens beherrscht, sondern auch durch das gegenseitige Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen zu einander.

Die ungedüngten Parzellen der beiden Utrechter Versuchsfelder (B 335 Lopikerkapel und B 341 Schalkwijk) zeigen einen ziemlich großen Unterschied im Kalkgehalt (0.78% gegen 0.98%). Da sie ungefähr gleich schwer sind (Tongehalt je 74% und je 73%), ist der Sättigungszustand von B 335 geringer als der von B 341 (48,5 gegen 62,5). Nach diesen Zahlen ist der Kalkbedarf des Bodens von Lopikerkapel größer als der des Bodens von Schalkwijk. Es ist zu bedauern, daß die Versuche nicht weiter geführt sind, so daß nicht angegeben werden kann, ob diese Annahme berechtigt ist. Ich füge noch hinzu, daß nach dem Bericht über die Reichs- versuchsfelder in der Provinz Utrecht für das Jahr 1914 (Seite 8) „auch in diesem Jahr die Wirksamkeit der Kalkdüngung in der lockeren Beschaffenheit, die durch die Kalkdüngung hervorgerufen wird, vorhanden war, sowie durch Abwesenheit von Sauerampfer im Boden“. Ein Boden mit dem Sättigungszustand von 62.6 ist also noch dankbar für eine Kalkdüngung. Diese Tatsache wirft ein helles Licht auf das große Bedürfnis an einer Kalkdüngung der Ton- böden, die nach der Tabelle 13 Werte von 50, 40, 30 und noch weniger haben.

Unter den höheren Werten treffen wir zum Schluß noch die Groninger sandigen Tonböden (B 616 und B 617) an. Hierauf folgen die Utrechter Böden (B 343 und B 338), von denen der letzte schon ziemlich stark ungesättigt ist (44.7) und die Groninger Böden (B 614—615 und B 618—619). Mit Sicherheit kann man sagen, daß diese letzten Böden für eine Kalkdüngung dankbar sein würden. Auch der Sättigungszustand des Untergrundes des Tones von Ha-

Tabelle 13. Sättigungszustand von Tonböden

Mechan. Zusammen-	Kohlen-	100 gr. Boden	Summe der

zerswoude (B 65) ist nicht hoch (44.6). Die Oberkrume dieses Profils ist nicht weiter untersucht, wird aber wahrscheinlich noch weniger abgesättigt sein.

Die drei Bodenproben B 457 bis 459 geben uns einen wertvollen Beitrag für unsere Kenntnis der Beziehungen zwischen Sättigungszustand und physikalischer Beschaffenheit des Bodens. Diese Bodenproben stammen von einem Knickprofil, von dem ich im Juni 1917 durch die freundliche Vermittlung von Herrn N. H. Tonkes zu Solwerd (bei Appingedam) Proben erhielt. Der Ort liegt nördlich der Eisenbahnlinie Appingedam-Delfzijl, östlich von dem Uitwieder Maar. Der Umstand, daß man gerade Knick ausgrub, bot eine schöne Gelegenheit Muster des ganzen Profils zu entnehmen. Auf einer Schicht von sandigem Ton hatte sich eine etwa 85 bis 100 cm mächtige Schicht schweren Tones abgesetzt. In dieser obersten Schicht war Knickbildung aufgetreten. Die oberste Schicht von 0—25 cm (B 457) ist schwerer Tonboden, der infolge von Kalkdüngung noch etwas kohlensauren Kalk enthält. Hierauf folgt die erste Knickschicht von 25—52.5 cm (B 458) und hierauf die zweite Knickschicht von 52.5—77.5 cm (B 459). In der ersten Knickschicht kann man zwei Schichten unterscheiden. Der obere Teil ist hell gefärbt, der tiefere ist durch ausgeschiedenes Eisenoxyd braun gefärbt. Nach Analogie der Bleisandbildung kann man hier von Bleichton sprechen (34). Ich nehme an, daß in erster Linie der kohlensaure Kalk aus dem Ton weggeführt ist und daß dann und vielleicht auch schon etwas früher die adsorptiv gebundenen Basen, darunter namentlich der Kalk, angegriffen sind. Dieser Auslaugprozeß hat zur Bildung von Tonsuspensionen geführt; die kleinen Tonteilchen sind (mit Humussole, Eisenoxydsole, Eisenoxydullösungen, usw.) nach der Tiefe geführt und haben sich in den tiefer gelegenen Schichten abgesetzt. Die Ergebnisse dieses Vorganges treten in den Zahlen der Tabelle 13 deutlich zu Tage. Die tiefste Knickschicht (B 459) hat den meisten Ton (74.7% an Fraktionen I+II); dann folgt die mittelste Schicht B 458 mit 61.3% und zum Schluß die Ackerkrume B 457 mit 53.1%. Der Kalkgehalt von B 457 ist höher als der von B 458 und 459, so daß der Kalkgehalt nach der Tiefe hin abnimmt. Auf die Ursache dieser Unterschiede, die ich bei mehreren Knickprofilen wahrnahm, komme ich in einer besonderen Publikation über die Knickfrage zurück. Ich beschränke mich hier auf die Angabe, daß der Sättigungszustand der schwersten Tonschicht B 459 den sehr geringen Wert von 22.0 hat. Auch die erste Knicklage (B 458) ist noch stark ungesättigt (27.2). Eine einfache Rechnung zeigt, welche enorme Mengen Kalk nötig sein würden, den Sättigungszustand dieser stark ungesättigten Böden wieder auf den Stand guter Tonböden zu bringen. Nehmen wir an, daß der Wert, wie die Zahlen der letzten Reihe ergeben, auf mindestens 60 gebracht werden muß, dann ist dazu eine Erhöhung des

Kalkgehaltes von B 457 mit 0.26%, von B 458 mit 0.56% und von B 459 mit 0.80% notwendig; für das Hektar würden für die drei Schichten 10 000, 25 000 und 32 000 Kilo Kalk notwendig sein, also im ganzen ungefähr 67 000 Kilo Kalk (CaO) und von einem Dünger-kalk mit 48% CaO ungefähr 140 000 Kilo für das Hektar. Es ist über die Knickbildung und die Mittel, sie zu verhüten, noch viel zu sagen, aber ich hoffe gezeigt zu haben, daß die Untersuchung des Sättigungszustandes des Bodens nicht nur einen tieferen Einblick in den Vorgang der Knickbildung gibt, sondern auch Einsicht über die Maßregeln gewährt, welche in der Praxis gegen die Verknickung angewendet werden können. Noch besonders hoffe ich, daß die Bestimmung des Sättigungszustandes des Bodens uns in Stand setzen wird, mit größerer Genauigkeit das Stadium der Untersättigung des Bodens festzustellen, wodurch es möglich sein wird, rechtzeitig die notwendigen Maßregeln zu ergreifen.

Ich will hier noch die Aufmerksamkeit auf einzelne Zahlen der Tabelle 13 hinlenken, die zeigen, daß der Sättigungszustand des Bodens infolge von Kalkdüngung steigt. Hierzu können wir vergleichen B 457 (42,4) mit B 458 (27,2) und B 459 (22,0); B 333 (54,6) mit B 335 (48,5) und B 338 (44,7) und zum Schluß B 339 (67,4) mit B 341 (62,5).

Besondere Besprechung verdient B 143 IV. Diese Probe ist aus altem Groninger Tonboden B 143 I durch Auslaugen mit Ammoniumchlorid gewonnen. Bei diesem Vorgang verdrängen die  $\text{NH}_4$ -Ionen der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung die adsorptiv gebundenen Basen ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ ) aus dem Boden. Nach einer späteren Untersuchung ist diese Verdrängung ziemlich vollständig gewesen. B 143 IV enthält nur noch 0,03%  $\text{CaO}$  = 1.1 m. Aeq. (s. Tabelle 1). Man würde nun einen Gesamtgehalt bei B 143 IV an adsorptiv gebundenen Basen (S) erwarten, gleich dem von B 143 I, also von 24,4 m. Aeq. auf 100 Gramm Boden oder der freien Adsorption wegen (siehe Anmerkung 10) selbst mehr. Das ist jedoch nicht der Fall. B 143 IV enthält neben 0,03%  $\text{CaO}$  (= 1,1 m. Aeq. Ca) nur noch 0,185% Stickstoff (N) = 13,2 m. Aeq., im ganzen also 14,3 m. Aeq., statt 24,4. Diese Verminderung ist wie folgt zu erklären. Nach dem Auslaugen von B 143 I mit Ammoniumchlorid-Lösung müßte das überschüssige  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Wasser ausgewaschen werden. Die Auswaschung gab Schwierigkeiten, da die Waschflüssigkeit bald trübe durchlief. Der Ammonium-Ton, wenn man mit diesem Ausdruck den nun erhaltenen Tonboden, der nahezu nur adsorptiv gebundene  $\text{NH}_4$ -Teilchen enthält, bezeichnen darf, wurde darum zum Absetzen in hohe Cylinder gebracht, die überstehende Flüssigkeit durch Heber abgesaugt und damit fortgefahren, bis die Filtrate chlorfrei waren. Sie reagierten dann nur noch sehr schwach auf  $\text{NH}_3$ ; offenbar verliert bei diesem Auswaschen der Ammonium-Ton

nicht unbedeutende Mengen adsorptiv gebundenes Ammon. Diese Tatsache ist sowohl theoretisch als praktisch von Bedeutung; theoretisch, da es beweist, daß die alte Auffassung, der Boden binde die  $\text{NH}_4^+$ -Teilchen stärker als die Ca-Teilchen, unrichtig ist (35). Praktisch ist diese Tatsache von Bedeutung, da das, was für  $\text{NH}_4^+$ -Teilchen gilt, im höheren Maße für die schwächer gebundenen Na-Teilchen gelten muß. Bei einer Ueberflutung mit Salzwasser findet zunächst eine Verdrängung von Ca aus der Tonsubstanz durch Na statt; nachher laugt dann das Regenwasser einen Teil dieser Na-Teilchen aus der Tonsubstanz aus. Zudem gehen die Kalziumhumate teilweise in Natriumhumate über, von denen ebenfalls ein Teil aus dem Boden ausgewaschen wird. Der Sättigungszustand des Bodens sinkt nach einer Ueberflutung mit Seewasser. Auch dieser letzten Tatsache muß die Praxis Rechnung tragen.

Die zweite Gruppe der Böden umfaßt den Waalschlick B 577 und die Betuwe-Böden B 51—B 56. Wie bereits bemerkt wurde, ist ein Vergleich mit der vorigen Gruppe in Bezug auf den Unterschied in der mechanischen Zusammensetzung zwischen den beiden Gruppen nicht angängig. Wir dürfen aus der Tatsache, daß der Sättigungswert des Waalschlickes mit 37.4 sehr niedrig im Vergleich mit den Werten der ersten Gruppe ist, nicht schließen, daß der Sättigungszustand dieses Schlickes überhaupt gering ist. Wohl können wir den Waalschlick B 577 mit den beiden Oberkrumen der Betuwe B 51 und B 54 vergleichen; auch dann überrascht aber der niedrige Wert des Sättigungszustandes des Waalschlickes. Selbst der alte Betuwe-Boden B 51, der niemals Kalk empfangen hat, hat einen beträchtlich höheren Sättigungszustand als der Waalschlick (50.8 gegen 37.4). Ich schreibe diesen niedrigen Wert des Waalschlickes der Auslaugung eines Teiles der adsorptiv gebundenen Basen durch das Flußwasser zu. Daß besonders die schwächer gebundenen Na-Teilchen am stärksten ausgewaschen werden und daß der Waalschlick also arm an Na-Teilchen sein wird, liegt auf der Hand. Bei der weiteren Verwitterung ist keine Vermehrung dieses Gehaltes an adsorptiv gebundenen Na-Teilchen zu erwarten und der niedrige Gehalt an adsorptiv gebundenen Na-Teilchen im Betuwe-Ton ist damit erklärt. Auf den sehr auffallenden Unterschied im Gehalt an adsorptiv gebundenen Na-Teilchen in Süß- und Salzwasser-Ablagerungen komme ich später zurück. Wenn man annimmt, daß der Betuwe-Ton B 51 und 54 ursprünglich die gleiche Zusammensetzung wie der Waalschlick B 577 hatte, dann hat man sich die Verwitterung des Waalschlickes in folgender Weise vorzustellen. Das kohlensäurehaltige Bodenwasser löst den kohlensäuren Kalk langsam als Kalziumbikarbonat auf. Der ungesättigte Waalschlick kann seinen Bedarf an adsorptiv gebundenen Basen durch Adsorption von Kalk aus der Kalziumbikarbonat-Lösung decken. Sein Gehalt an adsorptiv gebundenem Kalk und damit der

Sättigungszustand des Bodens nimmt auf Kosten des Gehaltes an kohlensaurem Kalk zu. Bis zu welchen Grenzen dieser Prozeß vor sich geht, ist unbekannt. Wenn der Gehalt an kohlensaurem Kalk aufgebraucht ist — und vielleicht schon eher — muß der Sättigungszustand des Bodens wieder langsam abnehmen. In diesem letzten Stadium befindet sich B 51. Aus diesen Anschauungen folgt weiter, daß der frische Waalschlick, trotz seines hohen Gehaltes an kohlensaurem Kalk, doch bald Bedarf nach einer Kalkdüngung bekommen konnte. Diesbezüglich weise ich auf eine Mitteilung hin, die ich vor einigen Jahren über den Kalkgehalt unserer Flüßschliche gemacht habe (36). Eine systematische Untersuchung der von unseren Flüssen abgelagerten Schliche scheint mir sehr erwünscht.

Zum Schluß gibt die Tabelle 13 noch Gelegenheit, die Knickbildung in den Tonböden aus der Betuwe zu studieren. Auch hier sehen wir eine Zunahme des Gehaltes an feinsten Teilchen von oben nach der Knickschicht hin. Die Auslaugung des Kalkes ist nicht so weit gegangen wie im Uitwieder-Knick. Der Kalkgehalt nimmt nach unten zu. Die Knickschicht ist reicher an Kalk und auch an adsorptiv gebundenen Basen (S) als die oberen Schichten. Da jedoch die Knicklagen tonreicher sind und daher mehr Basen binden können, ist ihr Sättigungszustand geringer. Die Unterschiede sind aber kleiner als bei dem stark ausgelaugten Knick aus Uitwierda.

Ich meine, daß mit dem Vorstehenden ausreichend gezeigt ist, welche wichtige Rolle der Sättigungszustand des Bodens im Gesamthaushalt des Bodens spielt.

#### § 11. Das gegenseitige Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen zueinander.

Ich habe bereits darauf hingewiesen, daß der Kalk in den in Tabelle 8 aufgeführten Tonböden unter den adsorptiv gebundenen Basen den ersten Platz einnimmt. Im Mittel enthalten die untersuchten Tonböden auf 100 austauschfähige Basen 79 CaO, 13 MgO, 2 K<sub>2</sub>O und 6 Na<sub>2</sub>O, oder — da es besonders auf das Verhältnis zwischen ein- und zweiwertigen Basen ankommt — auf 100 adsorptiv gebundene Basen kommen im Mittel 92 zweiwertige und 8 einwertige Basen vor. Einige der untersuchten Böden geben Zahlen, die ziemlich stark von diesem Verhältnis abweichen. In erster Linie fällt die Aufmerksamkeit auf die Böden B 428 und B 429, die aus einem jungen Polder (Reiderwolderpolder, Groningen, eingedeicht 1862) entstammen. Auf die Ursache dieser Abweichung komme ich am Schlusse dieses Paragraphen zurück (siehe Nachschrift). Mit Ausschluß dieser jungen Polderböden enthielt B 343 den höchsten Gehalt an einwertigen Basen (15 gegen 85 zweiwertige). In den

Böden aus der Betuwe und im Waalschlick und weiter in B 66 ist der Gehalt an einwertigen Basen nur 2 bis 3 gegenüber 97 bis 98 CaO + MgO. Es treten also Unterschiede von beträchtlicher Größe auf, aber selbst in den natronreichen Böden B 428 und 429 nehmen die zweiwertigen Basen die herrschende Stellung unter den adsorptiv gebundenen Basen ein.

In einigen vorläufigen Mitteilungen (37) habe ich schon darauf hingewiesen, daß es für das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden nicht gleichgültig ist, welche Basen der adsorbierende Ton-Humus-Komplex gebunden enthält. In der Praxis führt der Einfluß des gegenseitigen Verhältnisses der adsorbierten Basen zu der jedem Landwirt wohl bekannten Tatsache, daß die Kalkverbindungen einen günstigen Einfluß auf die Struktur des Bodens ausüben, während Düngungen mit Natriumverbindungen (z. B. Chilisalpeter) in entgegengesetzter Richtung wirken und den Boden verschlämmen. Düngung mit Kalk führt den Böden in Krümelstruktur, Düngung mit Natronsalzen in Einzelkornstruktur über. Durch eine Kalkdüngung wird die Bodenstruktur verbessert; die schweren, zähen Tonböden werden porös, sie lassen dann das Wasser gut durch, sie trocknen schnell ab, was den Eintritt von Bodenluft und Bodenwärme begünstigt. Durch andauernde Düngung mit Chilisalpeter werden die Tonböden dagegen in eine schlammige Masse verwandelt, die lange naß bleibt, das Wasser schlecht durchläßt und daher langsamer abtrocknet und Luft und Wärme weniger gut eindringen läßt. Es ist klar, daß in derart physikalisch verschiedenen Bodentypen auch verschiedene Prozesse von chemischer wie bakteriologischer Art auftreten.

Theoretisch ist der Unterschied in der Wirkung auf die Bodenstruktur durch Düngung mit Kalksalzen einerseits und mit Natronsalzen andererseits auf die Tatsache zurückzuführen, daß die erste die Bildung von Gelen, die zweite die Bildung von Suspensions und Solen im Boden begünstigt. Die Ursache dieser Tatsache ist in dem Umstand zu suchen, daß die Teilchen einer wässrigen Tonsuspension und eines Humussoles eine negativ elektrische Ladung haben. Ich stelle mir in Bezug auf die Tonteilchen vor, daß diese negative Ladung dadurch entsteht (siehe auch Seite 82/83), daß die schwach diffundierbaren Silikat-Ionen an den Oberflächen der Tonteilchen verbleiben, während die H-Ionen und die Ca-, Mg-, K- und Na-Ionen das Bestreben haben in die flüssige Phase einzutreten. Infolge dieses verschiedenen Bestrebens der Ionen bildet sich um die Tonteilchen eine elektrische Doppelschicht, an deren Innenseite sich die negativ geladenen Silikat-Ionen befinden, welche die negative Ladung der festen Teilchen ergeben, während an der Außenseite der elektrischen Doppelschicht sich die positiv geladenen

Ionen, hauptsächlich K-, Na- und H-Ionen, befinden. In gleicher Weise bildet sich um die Humusteilchen eine elektrische Doppelschicht; an der Innenseite befinden sich die Anionen der Humussäuren, an der Außenseite die Kationen (hauptsächlich K, Na, H). Die Elektroadsorption ist also als eine rein chemische Erscheinung zu betrachten. Die Stabilität dieser dispersen Systeme wird durch die elektrische Ladung der Teilchen beherrscht. Sinkt die Ladung der Teilchen auf einen bestimmten Wert (kritisches Potential) herab, so flocken die Teilchen aus. Wie bekannt, findet diese Entladung — und die damit zusammengehende Ausflockung — bei Hinzufügen von Elektrolyten statt. Unter Einfluß von den ausflockenden Ionen des Ausflockungselektrolyten vermindert sich die Anzahl der stabilisierenden Silikat- und Humationen in der Grenzschicht. Diese Verminderung kann von verschiedenen Ursachen herrühren und in verschiedener Weise zustande kommen. Die zwei- und dreiwertigen Ionen (Ca, Ba, Al, usw.) bilden schwer lösliche Verbindungen mit den komplexen Silikat- und Humationen. Bei den Alkalimetallen ist der Ausflockungswert viel größer, weil sich die Alkalisilikate und humate besser lösen und in der Grenzschicht ionisieren. Auf diese Weise wird es erkenntlich, warum die Wertigkeit der ausflockenden Ionen eine so große Rolle bei den Ausflockungsvorgängen spielt (38). In alkalischer Lösung bilden sich eben die komplexen, stabilisierenden Silikat- und Humationen; so wirkt z. B. NaOH peptisierend. Wasserstoffionen in der Lösung drängen die Ionisation der Ton- und Humussäuren in der Grenzschicht zurück und Säuren wirken deshalb ausflockend.

Bei einer Tonsuspension fand ich das Verhältnis der Konzentration, wobei die Ionen Al, Ca, K (und Na) die gleich starke Ausflockung gaben, ungefähr wie 1:8:500 (39). Die Na- und K-Verbindungen flockten die Tonsuspension erst bei sehr starker Konzentration aus. Die Säuren ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) wirkten ebenfalls stark ausflockend; verdünnte Natronlauge dagegen peptisierte die Tonteilchen, d. h. zerteilte die vorhandenen Tonflocken (Konglomerate selbständiger Teilchen) in Einzelteilchen. Die Folgen dieser peptisierenden Wirkung kleiner Mengen von Natriumverbindungen stehen also der koagulierenden Wirkung der Kalkverbindungen gegenüber. Weiter weise ich auf eine Arbeit von I. M. Kolthoff (Utrecht) in der Kolloid-Zeitschrift (Band 30, Seite 35—44) hin.

Zum richtigen Verständnis dieser Vorgänge ist es nützlich, zu bedenken, daß es nicht im Bodenwasser aufgelöste Elektrolyten sind, welche die Bodenteilchen ausflocken oder peptisieren, sondern daß diese Bodenprozesse durch die an der Oberfläche der Bodenteilchen adsorbierten Teilchen beherrscht werden. Das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden hängt von dem gegenseitigen

Verhältnis zwischen den von den Bodenteilchen adsorbierten zweiwertigen und einwertigen Teilchen ab. Eine Änderung in diesem Verhältnisse gibt zu einer Änderung dieses Gleichgewichtes Veranlassung, die sich wieder durch eine Änderung der Bodenstruktur offenbart.

Das gegenseitige Verhalten der adsorptiv gebundenen Basen unterliegt in erster Linie dem Einfluß der Düngung, was sehr einfach zu zeigen ist. Bei Düngung z. B. mit KCl löst sich dieses Salz zuerst in der Bodenflüssigkeit auf, wobei die K-Ionen der Bodenlösung mit den adsorptiv gebundenen Ionen des Bodens in Wechselwirkung treten. Na-, Mg-, und auch H-Ionen, aber hauptsächlich Ca-Ionen treten aus dem adsorbierenden Ton-Humus-Komplex in die Bodenlösung über, während die Oberfläche der Bodenteilchen von K-Ionen besetzt wird. Durch jahrelange Düngung mit Chilisalpeter ( $\text{NaNO}_3$ ) wird der adsorbierende Bodenkomplex also reicher an adsorptiv gebundenen Na-Ionen (40). Besonders nach einer Ueberflutung mit Seewasser wird eine Änderung in dem Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen eintreten, bei dem der Gehalt an CaO sinkt und jener an Na<sub>2</sub>O ansteigt. Daß dies wirklich der Fall ist, ersieht man aus folgender Untersuchung.

Im Anfang des Jahres 1916 wurde das Anna Paulowna-Polder (Nord-Holland) überschwemmt und stand einige Zeit unter Salzwasser. Im Sommer 1918 — also ungefähr  $2\frac{1}{2}$  Jahre später — wurden an verschiedenen Stellen von diesem Polder Bodenproben genommen und auf adsorptiv gebundene Basen untersucht. In Tabelle 14 (s. S. 128) sind nähere Einzelheiten dieser Proben aufgenommen, so wie der Gehalt an schwach gebundenem Wasser, kohlensaurem Kalk, Ton und Sand. Unter „Ton“ wird in dieser Tabelle die Summe von Fraktion I (Teilchen kleiner als 0.002 mm.) und Fraktion II (Teilchen zwischen 0.02—0.002 mm.) verstanden; unter „Sand“ die Teilchen von 0.02—2 mm. Die mechanische Zusammensetzung des Bodens (Gehalt an den vier Fraktionen) ist nach Behandlung des Bodens mit verdünnter Salzsäure und Abschlammung mit verdünntem Ammoniak (41) bestimmt. Weiter sind in Tabelle 15 (s. S. 129) die Gehalte an austauschfähigen Basen sowohl in Prozenten als in Milligramm-Aequivalenten (m. Aeq.) aufgeführt. Aus diesen letzten Zahlen sind die gegenseitigen Verhältnisse der adsorptiv gebundenen Basen berechnet (auf 100 adsorptiv gebundene Ionen). In dieser Tabelle sind weiter zwei Böden aus Zeeland aufgenommen, welche aus dem nördlichen Bathpolder (Kavel 88) in Zeeland entnommen sind. Ein Teil dieser „Kavel“ wurde im März 1906 vor der Ueberflutung gepflügt (Parzelle Q), ein Teil war mit Wintergetreide (Parzelle S) bestellt. Als damals im Jahre 1916 beiden Stücken

Proben entnommen wurden, war der Unterschied in der Bodenstruktur deutlich zu sehen. Es hatte am Freitag, den 3. März, reichlich geregnet; am Montag, den 6. März 1916, war das Land der Parzelle S schon gut abgetrocknet, während auf G noch Wasser zwischen den Furchen stand (42). B 382 stammt von dem nahezu gesunden Land S, B 383 von dem noch kranken Land G. Im März 1917 wurden an beiden Stellen noch einmal Proben genommen (B 445 und B 446). Die Proben B 382 und B 445 stammen von dem nahezu gesunden Land S; B 383 und B 446 von dem kranken Boden G.

Man kann die Bemerkung machen, daß der wirkliche Beweis für die Änderung des gegenseitigen Verhaltens der adsorptiv gebundenen Basen infolge einer Ueberflutung mit Seewasser nicht geführt ist, weil der Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen der in der Tabelle 15 aufgenommenen Bodenproben vor der Ueberflutung nicht bekannt ist. Jedoch gibt ein einziger Blick auf die Tabelle 15 deutlich die großen Unterschiede zwischen diesen durch Seewasser beschädigten Tonböden und den normalen Tonböden der Tabelle 9 an. Im Mittel enthalten die ersten auf 100 adsorptiv gebundene Basen nur 56.9 CaO und 20.2 MgO, zusammen 77 zweiwertige Basen gegen 3.7 K<sub>2</sub>O und 19.2 Na<sub>2</sub>O, zusammen 23 einwertige Basen, während in normalen Tonböden im Mittel den 92 zweiwertigen nur 8 einwertige Basen gegenüber stehen.

Einige Zahlen der Tabelle 15 liefern nach meiner Meinung den direkten Beweis für den Zusammenhang zwischen der Bodenstruktur und dem gegenseitigen Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen. Hierbei erinnere ich daran, daß Reinders (43) bereits im Jahre 1876 darauf hinwies, daß der Boden, der vor der Ueberflutung gepflügt war, am stärksten dicht geschlämmt wurde. Auch Stoppelland wurde dicht geschlämmt, aber nicht so stark; man sieht, sagt Reinders, im Stoppelfeld die Stoppeln scheinbar über den Grund hochgehoben. Die Gras- und Kleeländer sind weniger dicht geschlämmt. Reinders gibt auch eine Erklärung für diese Verschiedenheiten. Er nimmt an, daß die Wurzeln des Wintergetreides und des Rasens den Boden wie mit einem Netzwerk festhalten und dadurch dem Dichtschlämmen entgegenwirken. Dieselben Erscheinungen habe ich im Anna Paulowna-Polder kennen gelernt. So z. B. ist Stelle 525—526 (zr. Zt. der Ueberflutung gepflügt) ungünstiger als Stelle 529 (während der Ueberflutung unter Luzerne) und wie bereits bemerkt wurde, ist Stelle 383—446 ungünstiger als Stelle 382—445 (Bathpolder).

Tabelle 14

Boden- probe No. B	Landbesitz der Herren (P = z. Zt. Versuchsfeld)	Gehalt des lufttrocknen Bodens in %									
		Während der Über- fütting (Anfang 1916)					Unter: schwer sandiger Ton Tonböden				
		Teilchen- größe		Teilchen- größe		Teilchen- größe		Ton (I + II) (Teilchen kleiner als 0.02 mm)		Sand (III + IV) Teilchen von 2—0.02 mm	
		Frakt. I	Frakt. II	Frakt. I	Frakt. II	Frakt. III	Frakt. IV	Frakt. I + II zwischen 0.02 u. 0.2 mm	Frakt. III + IV zwischen 0.2 u. 2 mm		
520 525, 526	A. C. Geertsma (P)	3.1	6.2	19.0	11.7	30.7	58.3	1.7	60.0		
529	J. A. Walboer (P)	4.4	5.2	29.4	19.0	48.4	41.0	1.0	42.0		
535		2.6	4.8	22.0	18.1	35.1	55.5	2.0	57.5		
541	J. C. Geerlings (P)	2.2	6.4	17.4	9.6	27.0	63.0	1.4	64.4		
547		2.1	6.1	17.4	9.1	26.5	63.5	1.8	65.3		
553		2.2	6.2	17.7	9.4	27.1	62.4	2.1	64.5		
610	V. Kaan (P)	2.4	5.6	17.2	9.3	26.5	63.6	1.9	65.5		
		2.9	3.8	28.3	18.6	46.9	43.4	3.0	46.4		
		4.2	6.3	22.5	13.0	35.5	n.b.	54.0			

B 525 und 526, zwei Proben von der gleichen Stelle. n. b. = nicht bestimmt.

Tabelle 15.

Boden- probe No. B	Gehalt an austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen des lufttrocknen Bodens						Von 100 adsorptiv gebundenen Basen sind:						
	in Prozenten			in Milligramm-Aequiv. auf 100 gr. Boden			Ca	Na	Summe	Ca	Mg	K	Na
	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K <sub>2</sub> O)	Natron (Na <sub>2</sub> O)	Ca	Mg	K	Na	Summe	Ca	Mg	K	Na
520	0.302	0.098	0.033	0.125	10.8	4.9	0.7	1.0	20.4	53.0	24.0	3.4	19.6
525 u. 526	0.321	0.136	0.083	0.223	11.5	6.8	1.8	7.2	27.3	42.1	25.0	6.5	26.4
529	0.367	0.070	0.037	0.078	13.1	3.5	0.8	2.5	19.9	65.8	17.6	4.0	12.6
535	0.29	0.07	0.022	0.085	10.4	3.5	0.5	2.7	17.1	60.8	20.5	2.7	16.0
541	0.31	0.07	0.027	0.110	11.1	3.5	0.6	3.6	18.8	59.2	18.7	3.1	19.0
547	0.253	0.082	0.037	0.084	9.0	4.1	0.7	2.7	16.5	64.5	24.7	4.5	16.3
553	0.34	0.05	0.025	0.050	12.1	2.5	0.5	1.6	16.7	72.3	14.9	3.2	9.6
565	0.391	0.160	0.057	0.205	14.0	8.0	1.2	6.6	29.8	47.0	26.8	4.0	22.2
610	0.336	0.075	0.042	0.143	12.0	3.8	0.9	4.6	21.3	56.4	17.8	4.2	21.6
382 u. 445	0.68	0.10	0.045	0.230	24.3	5.0	1.0	7.4	37.7	64.5	13.2	2.7	19.6
383 u. 446	0.52	0.14	0.040	0.315	18.5	7.0	0.9	10.2	36.6	50.5	19.1	2.5	27.9

Es ist nun eine Tatsache, daß schlechte Bodenstruktur Hand in Hand mit höherem Gehalte an einwertigen Basen im adsorbierten Bodenkomplex geht, wie man das an folgender Uebersicht sehen kann (Tabelle 16).

Tabelle 16

Bodenprobe No. B	Zustand	Ca + Mg	K + Na
Anna Paulowna- polder 525-526	weniger günstig	67.1	32.9
529	ziemlich günstig	83.4	16.6
Bathpolder 338-446	noch krank	69.6	30.4
382-445	ziemlich gesund	77.7	22.3

Der Zusammenhang zwischen Bodenstruktur und dem gegenseitigen Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen kann nicht bestritten werden. Sobald die adsorptiv gebundenen Natrium-Teilchen einen weniger bescheidenen Anteil im Ton-Humus-Komplex einnehmen, wird die Struktur des Bodens ungünstiger.

Man kann sich nur noch die Frage stellen, auf welche Weise die festgestellte Verschiedenheit in dem gegenseitigen Verhältnis der Basen nach der Ueberflutung zu stande kommt. Die Möglichkeit besteht, daß der Boden der gepflügten Fläche höheren Salzgehalt hatte und von vornherein reicher an adsorptiv gebundenem Natron gewesen ist. Es ist aber auch möglich, daß der Vorgang der Wechselwirkung zwischen den Kationen des Seewassers und den adsorptiv gebundenen Basen des Bodens in beiden Böden gleichen Verlauf genommen hat, mit anderen Worten, daß zwei Böden, die im übrigen vollkommen gleich waren, und von denen der eine zur Zeit der Ueberflutung gepflügt war, der andere unter Kleestoppeln lag, unmittelbar nach der Ueberflutung noch dasselbe gegenseitige Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen besaßen. Ist dies der Fall, dann würden die Na-Teilchen nach meinen Untersuchungen in den Stoppel- und Kleeländern schneller durch Ca-Teilchen ersetzt sein als in gepflügten Böden. Die Erklärung hierfür ist, wie mir scheint, in folgender Weise zu geben: Ein Boden, der während der Ueberflutung viel Wurzelwerk enthielt, wird — Reinhard bemerkte dies bereits — poröser bleiben. Die Luft kann in diesen Boden leichter eindringen und die organischen Bestandteile zersetzen. Dies macht den Boden noch poröser, wobei nicht übersehen werden darf, daß sich hierbei Kohlensäure bildet. Vielleicht lauft das kohlensäurehaltige Bodenwasser die adsorptiv gebundenen Na-Ionen leicht aus, vielleicht vermindert es die peptisierende Wirkung der Na-Ionen. Namentlich aber scheint mir die Tatsache von Bedeutung, daß kohlensäurehaltiges Bodenwasser den kohlensäuren Kalk als Kalziumbikarbonat in Lösung bringt. Die Kalzium-Ionen dieser Lösung verdrängen teilweise die Na-Ionen aus dem Boden. Ueberdies kann der Boden aus einer Lösung von

Kalziumkarbonat den Kalk ohne Austausch durch freie Adsorption (siehe Anmerkung 10) binden. Beide Vorgänge wirken günstig auf das Verhältnis der zweiwertigen zu den einwertigen Basen im Ton-Humus-Komplex. Die günstige Wirkung dieser Kohlensäure-Entwicklung wird besonders bei Klee- und Luzerneländereien auftreten. In Verbindung hiermit weise ich zum Schluß noch auf die Felder des Herrn J. C. Geerligs, die nahe aneinanderliegen und die gleiche mechanische Zusammensetzung haben. Der letzte von diesen vier Böden (B 553, während der Ueberflutung Kleeland) enthielt im Jahre 1918 z. Zt. der Probenahme nur 12.8 einwertige Basen adsorbiert gegen im Mittel 20.5 (auf im ganzen 100) der drei anderen.

Ich will diesen Gegenstand nicht abschließen, ohne darauf hingewiesen zu haben, daß die Salze des Seewassers bei einer Ueberflutung nicht nur auf die mineralisch adsorbierenden Bodenkomplexe einwirken, sondern ebenso auf die Humusstoffe. Die Hauptfolge davon ist, daß die Kalziumhumate teilweise in Natriumhumate umgesetzt werden, was kolloidchemisch darauf hinauskommt, daß die Humusgele in Humussole übergehen. Humussole sind dunkel gefärbte Lösungen, wobei es dahingestellt bleiben kann, ob diese Lösungen als wahre oder als kolloide Lösungen zu betrachten sind (44). Ich erinnere daran, daß diese Humussole der Ausflockung der Tonteilchen entgegenwirken (Schutz-Kolloide) und infolge dessen einen ungünstigen Einfluß auf die Bodenstruktur ausüben. Man kann sich leicht von der Anwesenheit von erheblichen Mengen dieser Humussole in den durch Meerwasser beeinflußten Böden überzeugen, indem man die Farbe der Auszüge dieser Böden mit denen normaler Tonböden vergleicht. Hierzu rotierte ich 200 Gramm lufttrocknen Böden mit 500 ccm Wasser in Literkolben (ich benutzte die Rotiervorrichtung zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphat) während zweier Tage, jedesmal einige Stunden am Tage, ließ dann absetzen und filtrierte die Lösung mittels Absaugen durch Bougies. Hierbei wirkte eine Einrichtung, wie sie *Mitscherlich* gebraucht (siehe Landw. Jahrbücher 1907), sehr vorteilhaft. Das Filtrieren durch Bougies geht zumeist bei schweren und schlammigen Tonböden sehr langsam. Die dunkelfarbigen Filtrate gaben zwei Tonböden, B 565 und B 566, der gleichen Abeitung (s. Tabelle 14). Die Farbe dieser Filtrate war stark braun. Um die Färbung der Filtrate miteinander zu vergleichen, habe ich festgestellt, wie stark das dunkelste Filtrat (von B 565 und B 566) ungefähr verdünnt werden muß, um die Farbe des Auszuges von der untersuchten Bodenprobe zu geben. Diese Zahlen sind in Tabelle 17 aufgenommen.

Es mußte z. B. das Filtrat von B 565 und B 566  $2\frac{1}{2}$ -fach verdünnt werden, um die gelbe Farbe wie das Filtrat von B 519, auf mehr als das zwanzigfache um die Färbung des Auszuges von B 343 zu geben.

In Tabelle 17 ist zunächst eine Sammlung von Bodenproben aus dem Anna Paulowna-Polder aufgenommen, von denen bereits in Tabelle 14 einige Einzelheiten aufgeführt sind. Auf einem Teil dieser Böden, welchem im Jahre 1918 Proben entnommen wurden, sind in diesem Jahre Versuchsfelder angelegt, bei denen als Düngstoffe Kalkmergel, Kalk und Gips miteinander verglichen sind. Im September 1919 sind drei von diesen Flächen aufs neue Proben entnommen worden (B710—B 721) und ebenso einem anderen im Jahre 1918 angelegten Versuchsfelde im September 1919 (B 722 und B 724). Endlich sind in Tabelle 17 noch eine Reihe von Böden (B 343—B 601) verschiedener Herkunft aufgenommen.

Tabelle 17  
Färbung der wässrigen Bodenauszüge

Bodenprobe No., B	Herkunft und nähere Angaben (P = Versuchsfeld)	Färbung
519/520	A. C. Geertsema	P. 2 bis 3
525/526	J. A. Waiboer	gepflegt P. 2
529/530	" "	Luzern 5
535/536	J. C. Geerligs	Kümmel 2 bis 3
541/542	" "	Weizen 2 bis 3
547/548	" "	gepflegt P. 3
553/554	" "	Klee 5 bis 6
559/560	C. Geerligs	3 bis 4
563/566	V. Kaan	1
610/611	" "	P. 8 bis 9
710		ungedüngt. 7
711	als 525/526	Mergel 5
712		Kalk 8
713		Gips 20
714		ungedüngt 15
715	als 610/611	Mergel 10
716		Kalk 10
717		Gips 25
718		ungedüngt 10
719	als 519/520	Mergel 14
720		Kalk 15
721		Gips 20
722	Zweites Versuchsfeld	ungedüngt 12
723		halbe Menge Gips 20
724	J. C. Geerligs	Gips 30
343	Schwerer Tonboden, Utrecht (Tabelle 8)	✓ 20
382	Bathpolder, ziemlich gesund (Tabelle 15)	✓ 20
383	" ziemlich krank (Tabelle 15)	✓ 15
426	Quellergroden Munnikeveen (Groningen)	✓ 15
428	Reiderwolderpolder (Tabelle 8)	✓ 20
510	Uitwierda Ackerland	✓ 20
513	Umgepflügtes Grasland	✓ 20
569	Kampereiland (Kampen), Umgepflügtes Grasland	✓ 20
600/601	Dollardschllick	✓ 17 bis 18

△ bedeutet: mehr als

Es fällt zunächst der große Unterschied zwischen den im Jahre 1918 aus dem Anna Paulowna-Polder genommenen Bodenproben (B 519—B 611) einerseits und den Bodenproben der letzten Serie (B 343—B 601) in die Augen. Die ersten geben alle gelbe bis braunfarbige Auszüge; selbst die Farbe des Auszuges von Probe 610/611, die vier Monate später genommen wurde als die übrigen, ist noch gelb. Die Farbe der Auszüge der letzten Serie ist hellstrohgelb bis fast farblos. Die einigermaßen gelb gefärbten Auszüge dieser Serie entstammen freilich noch Böden, die kurz vorher noch in Be- rührung mit Meerwasser gewesen sind (B 382, 383, 426 und 600/601) (45). Die normalen Tonböden 343, 428, 510, 513, 569 geben aber fast farblose Auszüge, trotzdem sie mindestens ebensoviel Humusstoffe als die Böden des Anna Paulowna-Polders enthielten. Besonders B 513 und B 569 (umgebrochenes Grasland) ist reich an organischen Bestandteilen. Im Vergleich hierzu weise ich darauf hin, daß die wässerigen Auszüge typischer russischer Schwarzerden (Ukraine) von hellstrohgelber Farbe bis nahezu farblos sind, trotz des enormen Reichtums dieser Böden an Humus. Kaum  $\frac{1}{150}$  bis  $\frac{1}{200}$  Teil der gesamten Humusmenge dieser Böden ist in Wasser löslich und diese geringe Löslichkeit der Humusverbindungen findet ihre Erklärung in dem Reichtum an Basen, unter denen Kalk und Magnesia vorherrschen. Das Verhältnis der Äquivalente CaO, MgO, K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O in dem Verwitterungskomplex ist 40:44:11:1.

Die Untersuchung der Böden der zweiten Serie von Tabelle 17 (die Proben B 710—724), die im September 1919 dem Anna Paulowna-Polder entnommen sind, zeigt, daß die Farbe der Auszüge im Vergleich mit jener der Proben von 1918 abgenommen hat. B 710 (7) ist mit B 525/526 (2), B 714 (15) mit B 610/611 (8 à 9) und B 718 (10) mit B 519/520 (2 à 3) zu vergleichen. Ohne Zweifel findet eine Auswaschung von Humussolen statt. Die Bewegung dieser Humussole im Boden ist sehr gut wahrnehmbar. In Trockenzeiten überzieht sich der kranke Boden mit einer braunfarbigen Schicht, die man im gesunden Boden nicht wahrnimmt. Auch wird sich unter dem Einfluß des kohlensauren Kalkes des Bodens allmählich etwas Kalziumhumat bilden. Zweitens hat die Gipsdüngung offenbar sehr stark gewirkt. Die Auszüge aller mit Gips gedüngten Parzellen sind nahezu farblos. Hier hat sich augenscheinlich aus Natriumhumat und Gips Kalziumhumat und Natriumsulfat gebildet. Auch nach anderer Richtung läßt sich die Wirkung der Gipsdüngung feststellen. Nach Schütteln von 200 Gramm Boden mit 500 ccm. Wasser setzten sich die Böden 713, 717, 721, 724 und in etwas geringerem Maße auch B 723, wesentlich besser ab als die übrigen. Bereits nach einigen Stunden war der Unterschied zu merken. Nach etwa 40 Stunden war die überstehende Flüssigkeit in diesen fünf Proben schon ziemlich klar, während in den übrigen 10 Flaschen noch eine tieftrübe, undurchsichtige Flüssigkeitssäule über der abgesetzten Tonmasse

stand. Ich glaube bemerkt zu haben, daß von den letzten 10 Proben die Nummern B 712, 716, 720, die von mit Kalk gedüngten Feldern stammen, etwas weniger getrübt waren, als die übrigen.

An der Hand der Zahlen von Tabelle 9 sind noch mehr Bemerkungen zu machen. Es liegt auf der Hand, daß ein Unterschied bestehen muß zwischen dem Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen von Schlickablagerungen in Salz- und Süßwassergebieten. Die Untersuchung einiger Schlickablagerungen aus dem Dollard (Groningen) sowie von einem dort gelegenen Kwelderboden (Kwelder Munlikeveen, beim Reiderwolderpolder) ist noch im Gange. Als vorläufiges Ergebnis teile ich nur mit, daß beide Formationen sich durch einen relativ hohen Gehalt an austauschfähigem Natron bei einem relativ niederen Gehalt an austauschfähigem Kalk kennzeichnen. Der Boden des Kwelders mag etwa 50 einwertige gegen 50 zweiwertige Basen enthalten, im ausgesprochenen Gegensatz mit dem Waalschlick (B 577) mit 97 zweiwertigen gegen nur drei einwertige adsorptiv gebundene Basen. Wie schon bemerkt, wird die Armut des Waalschlickes an einwertigen Basen möglicherweise durch die auslaugende Wirkung des Flüßwassers verursacht. Es wird nötig sein, die Untersuchung auf Schlickproben verschiedener Flüsse auszudehnen; namentlich wird der Schlick des Flusses Ems auf adsorptiv gebundene Basen zu untersuchen sein. Ohne Zweifel werden bei diesen Untersuchungen große Unterschiede im gegenseitigen Verhältnis adsorptiv gebundener Basen zu Tage kommen zwischen dem Schlamm des süßen Emswassers und demselben Schlamm, der sich an der Groninger Küste in Salzwasser absetzt.

Von besonderer Bedeutung ist ferner die Untersuchung der Prozesse, welche sich nach der Eindeichung unserer Kwelderböden im Boden abspielen. Sowie bekannt ist, findet die Auslaugung der Salze durch Regenwasser bald nach der Eindeichung statt; innerhalb weniger Jahre ist das Salz praktisch aus dem jungen Polderboden verschwunden. Dieser Boden wird dann im Vergleich mit normalem Tonboden noch reich an adsorptiv gebundenem Natron und arm an adsorptiv gebundenem Kalk sein (46). Aus der Untersuchung der Böden des Reiderwolderpolders (B 428 und B 429, Tabelle 8 und 9) sehen wir, daß aus dem Kwelderboden mit seinem hohen Gehalt an austauschfähigem Natron ungefähr 50 bis 60 Jahre nach der Eindeichung sich ein Polderboden gebildet hat, in dem das gegenseitige Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen bereits mehr mit denen gewöhnlicher Tonböden übereinstimmt. Während im Kwelderboden ungefähr 50 zweiwertige gegenüber nicht weniger als 50 einwertige adsorptiv gebundene Basen vorhanden sind, kommen im Boden des Reiderwolderpolders (im Mittel von B 428 Oberkrume und B 429 Untergrund, siehe Tabelle 9) bereits auf 80 zweiwertige

(67 Ca + 13 Mg) nur noch 20 einwertige (2 K + 18 Na) adsorptiv gebundene Basen vor. Nach Tabelle 9 sind die Mittelzahlen für normale Tonböden 92 (79+13) gegen 8 (2+6). Eine Erklärung der Art und Weise, in welcher die Umbildung des, wie wir ihn nennen können, „Natron-Tones“ des Kwelderbodens in dem „Kalkton“ des Polderbodens stattfindet, ist leicht zu geben, wenn wir die Zahlen der Tabelle 18 vergleichen.

Tabelle 18

Boden- probe No. B	Quellergroden Munnikeveen außerhalb des Deiches; Reider- wolderpolder (eingedeicht 1852). Von beiden Probenahme im November 1916	Gehalt des lufttrocknen Bodens ( $\%$ ) an CaO in Form von:		
		Kohlen- saurer Kalk	adsorptiv gebundener Kalk	Gesamt
426	Oberkrume außerhalb des Deiches	5.29	0.49	5.78
428	im Polder	4.99	0.88	5.87
427	Untergrund außerhalb des Deiches	5.60	0.50	6.10
429	im Polder	5.24	0.87	6.11

Beim Uebergang von Kwelderboden zum Polderboden nimmt der Gehalt an kohlensaurem Kalk ab, eine Tatsache, die aus den Untersuchungen von van Beemelen über die Gehalte der zu verschiedenen Zeiten eingedeichten Dollard-Polder an kohlensaurem Kalk (47) zu erwarten war. Dagegen steigt der Gehalt an austauschfähigem Kalk, worauf bisher die Aufmerksamkeit noch nicht hingelenkt wurde. Zwischen diesen beiden Tatsachen müssen Beziehungen vorhanden sein. Offenbar ist der kohlensaure Kalk nach der Einpolderung durch das kohlensäurehaltige Bodenwasser in Lösung gebracht worden und in dieser Form hat der Kalk einen Teil des austauschfähigen Natrons und wahrscheinlich auch einen Teil der austauschfähigen Magnesia (und des Kalis) verdrängt. Ein anderer Teil des austauschfähigen Natrons ist einfach durch das Regenwasser ausgewaschen worden und zwar um so mehr, je stärker dieses kohlensäurehaltig ist. Wie schon bemerkt wurde (Anmerkung 10), ist der Kwelderboden reicher an adsorptiv gebundenen Basen als der Polderboden (48). Beim Uebergang von Kwelderboden zum Polderboden sinkt der Sättigungszustand (s. § 10) des Bodens stark. Es ist natürlich ganz zufällig, daß der Gehalt an CaO in der Form von  $\text{CaCO}_3$  und in adsorptiv gebundener Form im untersuchten Polder- und Kwelderboden nahezu gleich ist. In einigen Jahren werden sich hier wohl Unterschiede zeigen.

Sehr interessant scheint es mir, die Gehalte an adsorptiv gebundenen Basen bei fortschreitender Verwitterung zu verfolgen, wobei die Frage in den Vordergrund tritt, wie weit die Verdrängung des adsorptiv gebundenen Natrons durch Kalk stattfindet. In Ver-

bindung mit dieser Frage teile ich hier die Ergebnisse der Untersuchung eines alten Groninger Tonbodens B 143 (s. Tabelle 19) mit.

Tabelle 19

Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen (auf lufttrocknen Boden).

No. B 143	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Gesamt
in Prozenten	0.345	0.114	0.04	0.17	—
in Milligramm-Aequiv. (m. Aeq.)	12.3	5.7	0.9	5.5	21.4
	50.4	23.3	3.7	22.6	100.0

Der Gehalt an zweiwertigen Basen beträgt also 73.7 gegen 26.3 einwertige. Beim Vergleich des alten Groninger Tonbodens B 143 mit dem jungen Polderboden (B 428/B 429, Tabelle 8, enthalten im Mittel in Prozenten 0.875 CaO, 0.12 MgO, 0.04 K<sub>2</sub>O, 0.25 Na<sub>2</sub>O) sehen wir einen etwas geringeren Gehalt an Na<sub>2</sub>O (0.17% gegen 0.25%), jedoch einen ansehnlich geringeren CaO-Gehalt (0.345% gegen 0.875%). Ob man diese Böden untereinander vergleichen kann, weiß ich nicht, da mir die Stelle, von der der Groninger Tonboden B 143 stammt, nicht bekannt ist. Es würde voreilig sein, aus den Zahlen zu schließen, daß der Unterschied in den Süßwasser- und Salzwasser-Ablagerungen, der zunächst zweifellos vorhanden ist, auch bei fortschreitender Verwitterung bestehen bleibt; mit anderen Worten, ob der Süßwasserton sich durch sehr niedrigen, der Salzwasserton durch weniger geringen Gehalt an austauschfähigem Natron auszeichnet (49). (Siehe Nachschrift). Das einzige Mittel, die hier oben angedeuteten Verwitterungsprozesse durch eine große Anzahl Jahre zu verfolgen, wäre gleichartige Ablagerungen von verschiedenem Alter zu untersuchen. Ein ausgezeichnetes Material hierzu liefern die in verschiedenen Zeiten eingedeichten Dollard-Polder. Wie ich schon bemerkte, stellte van Bemmel eine Beziehung zwischen dem Gehalt an CaCO<sub>3</sub> und dem Alter dieser Polder fest (47). Von so großem Wert auch die Untersuchungen von van Bemmel sind, von noch größerer Bedeutung erscheint mir die systematische Untersuchung des Bodens dieser Dollardpolder auf ihren Gehalt an austauschfähigen Basen, an säurelöslichen Basen und auf ihren Sättigungszustand.

Ich lenke hier noch die Aufmerksamkeit auf mehrere Fragen, die auf diesem Gebiet hervortreten. Wie ist die Zusammensetzung des Waalschlammes und anderer Schlammablagerungen im Anfangszustande, wenn er sich erst kurze Zeit im Flußwasser befindet? Auch ist von Belang der Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen in den verschiedenen Fraktionen des Bodens (Staub, Ton, Sand). Aber alles dieses kostet enorme Zeit, zumal die Untersuchung der adsorptiv gebundenen Basen sehr zeitraubend ist.

## § 12. Die Assimilierbarkeit der adsorptiv gebundenen Basen.

Die Aufnahme von Stoffen in die Pflanze findet grundsätzlich in derselben Weise statt, sowohl wenn die aufnehmenden Organe sich im Wasser oder in dem mit Wasser durchtränkten Boden befinden, denn nur Wasser und die in Wasser gelösten Stoffe können in die Pflanzen eintreten. Es ist eine Tatsache, daß die wässrigen Auszüge der meisten Böden arm und selbst sehr arm an Pflanzen ernährenden Bestandteilen sind. Der Widerspruch, der auf den ersten Blick zwischen diesen beiden Tatsachen zu bestehen scheint, hat im Anfang der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu einem heftigen Streit über die Frage Veranlassung gegeben, ob die Pflanzenwurzeln die Stoffe aus dem Boden in gelöster Form aufnehmen (50). Gegenwärtig steht man auf dem Standpunkte, daß die Pflanzennährstoffe vom Boden gebunden werden und zwar in einer für Wasser wenig löslichen Form, sodaß keine Gefahr besteht, daß sie ausgewaschen werden oder daß eine zu hohe Konzentration der Bodenlösung entsteht (51), jedoch in einer derartigen Form, daß Wasser, und besonders kohlensaures Bodenwasser, immer wieder kleine Mengen auflösen kann (52). Nimmt die Pflanze aus diesen verdünnten Bodenlösungen Stoffe auf, so können sie immer wieder aus dem Verwitterungs-Silikat-Humate gelöst werden (53).

Es ist bemerkenswert, daß man durch diese Erklärung der Nährstoffaufnahme aus dem Boden den Umsetzungen, die sich zwischen den im Boden befindlichen adsorptiv gebundenen und im Wasser gelösten Stoffen abspielen, gar keinen Platz mehr einräumt. J. G. M u l d e r (54) hat bereits in seiner Gegnerschaft gegen L e b i g's Auffassungen die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gelenkt. Ich erinnere hier an einen Ausspruch von M u l d e r: „Die Pflanzen empfangen in einem guten, fruchtbaren Ackerboden vorwiegend ausgetauschte Bestandteile, denn man düngt in einem guten Boden, der ausreichend Zeolith enthält, nicht die Pflanzen, sondern den Boden“. Eine bedeutungsvolle Untersuchung von P r i a n i s c h n i k o w (55) lenkte kürzlich wieder die Aufmerksamkeit auf diese Umsetzungen. Dieser russische Forscher hat im Jahre 1912 die Assimilation des Kalis aus Kalium-Permutit nachgewiesen, in ganz derselben Weise, wie der Verfasser dieser Arbeit im Jahre 1909/10 die Assimilation des Ammoniaks aus Ammonium-Permutit gezeigt hat. P r i a n i s c h n i k o w stellte fest, daß kein Unterschied im Düngerwert zwischen Kaliumchlorid und Kalium-Permutit besteht. Zu ganz anderen Ergebnissen kam P r i a n i s c h n i k o w, als er den Versuch so einrichtete, daß die Pflanzenwurzeln sich teilweise in mit Sand vermischt Kalium-Permutit und teilweise in Sand, der mit den gebräuchlichen Düngstoffen (Stickstoff, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia) aber ohne Kali gemengt war, befanden.

Das Ergebnis der Versuche war, daß die Pflanzenwurzeln das Kalium des Kalium-Permutits nahezu nicht mehr assimilieren können, wenn es ohne ein anderes Salz in den Sand des inneren Topfes eingebracht wurde; unter gleichen Umständen wurde das Kali aus Kaliumchlorid sehr gut aufgenommen (56).

Aus den Untersuchungen von Prianischnikow folgt allein, daß die adsorptiv im Permutit gebundenen Basen ohne Wechselwirkung mit den Salzen der Bodenlösung nicht für die Pflanzen zugänglich sind. Tritt diese Wechselwirkung jedoch ein, dann sind die adsorptiv gebundenen Basen ebenso für die Pflanzen aufnehmbar als die im Wasser löslichen Salze. Es geht dies aus den Untersuchungen von Prianischnikow (55) und denen des Verfassers (57) hervor. Bei diesen Untersuchungen war nicht die Frage gestellt, ob nur die adsorptiv gebundenen Basen aufnehmbar seien, oder ob auch die säurelöslichen Basen dabei zu berücksichtigen sind. Bereits im Jahre 1887 veröffentlichte Kellner und seine Mitarbeiter (14) die folgende Untersuchung über diesen Gegenstand. In einer kleinen Menge Boden (369 Gramm) zog Kellner so viel Pflanzen (Erbsen) als möglich war. Während ihres Wachstums wurden sie mit einer Lösung von Ammoniumnitrat begossen. Die geernteten Pflanzen wurden getrocknet, verascht und die Asche auf Kalk, Magnesia und Kali untersucht. Die gleiche Untersuchung fand mit einer ebenso großen Anzahl gekeimter Samen statt. Weiter wurde der ursprüngliche Boden und der beerntete auf adsorptiv gebundene Basen untersucht.

Die folgende Tabelle 20 enthält die Resultate dieser Untersuchung.

Tabelle 20

		Gramm		
		CaO	MgO	K <sub>2</sub> O
In 22 geernteten Pflanzen		0.0417	0.0371	0.1041
In 22 gekeimten Samen		0.0060	0.0100	0.0449
Zunahme		0.0357	0.0271	0.0592
Adsorptiv geb. Basen in 369,15 gr	ursprünglichen Boden	1.1235	0.4146	0.2208
	Boden nach der Ernte	1.0887	0.3948	0.1612
	Abnahme	0.0348	0.0198	0.0566

Kellner zog aus den Ergebnissen den Schluß, daß „Kali und Kalk nur in gelöstem oder adsorptiv gebundenem Zustande zur Ernährung der Erbsenpflanzen beitragen können, aus schwerer löslichen Verbindungen von den Wurzeln jedoch nicht aufgenommen werden“. Es befremdet, daß die Erbsen mehr Magnesia aufnehmen (27.1 mg.) als adsorptiv gebundene Magnesia verschwindet (19.8 mg.) und daß trotzdem genügend adsorptiv gebundene Magnesia (414.6 mg.) vorhanden ist. Die säurelösliche Magnesia vor und nach der

Ernte ist aber nicht bekannt, so daß es fraglich bleibt, ob die Differenz von 7.3 mg. (27.1—19.8) von der säurelöslichen Magnesia herrührt. Man soll aber auch berücksichtigen, daß es sich hier um die sehr geringe Größe von 0.002% MgO (7.3mg. MgO auf 369 g. Boden) handelt.

Ich möchte nicht gerne nur auf Grund dieser Untersuchung von Kellner behaupten, daß allein die adsorptiv gebundenen Stoffe assimilierbar seien. Dies scheint mir selbst nicht wahrscheinlich; soweit schließe ich mich Adolf Mayer's Auffassung an (58), daß „die im adsorptiven Zustande befindlichen Stoffe sicherlich nicht die allein verfügbaren sind“. Das gilt z. B. für die Phosphorsäure, die — soweit ich es verfolgen konnte (59) — nicht in adsorptiv gebundener Form im Tonboden vorkommt. Man muß hier wohl an die lösende Wirkung des kohlensäurehaltigen Bodenwassers denken (60). Aber dies erscheint mir doch wohl sicher, daß die Ergebnisse der Untersuchungen von Kellner, Pranischnikow und mir ein Hinweis dafür sind, daß für die Assimilation der Pflanzen in erster Linie die adsorptiv gebundenen Basen in Betracht kommen. Diese Modifikation von Mayer's oben angeführten Satz erscheint mir richtiger. Aus der Untersuchung von Pranischnikow folgt weiter, daß diese adsorptiv gebundenen Basen nur assimilierbar sind, wenn im Bodenwasser Salze vorkommen, die mit den im Boden adsorptiv gebundenen Basen in Wechselwirkung treten. Ob im übrigen auf die Dauer auch säurelösliche Basen für die Pflanzenernährung in Betracht kommen, bleibt eine noch offene Frage. Es scheint mir nicht gewagt, anzunehmen, daß diese letzteren jedenfalls schwieriger assimiliert werden können, als die adsorptiv gebundenen Basen.

In Verbindung mit diesen Betrachtungen ist es wohl von Belang, der Kalidüngung auf Tonböden einige Worte zu widmen. Im allgemeinen gelten die Tonböden als undankbar für Kalidüngung. Nach meinen Untersuchungen besitzen die Tonböden jedoch, neben einem hohen Gehalt an säurelöslichem Kalk, einen niederen Gehalt an adsorptiv gebundenem Kali. Ich fand (siehe Tabelle 8) Werte von höchstens 0.06%. Nun weiß ich wohl, daß 0.01% K<sub>2</sub>O für das Hektar — die Ackerkrume zu 25 cm genommen — noch einen Betrag von ungefähr 400 Kilo Kali ausmacht. Wenn aber nur das adsorptiv gebundene Kali leicht für die Pflanzen aufnehmbar ist, dann würden die Tonböden doch im allgemeinen für eine Kalidüngung dankbar sein müssen. Das stimmt jedoch nicht mit den Erfahrungen der Praxis überein. Die guten Resultate einer Kalidüngung auf schweren Tonböden stehen vereinzelt da. So las ich, um ein Beispiel zu geben, in der Zeitschrift „Kali“ (61) als Ergebnis eines achtjährigen Versuches „daß sich der Kalidünger auf schwerem Marschboden am besten bezahlt macht“. Auch beim

Durchblättern der Berichte der Reichsversuchsfelder in Holland (62) bin ich ab und zu auf Versuche gestoßen, die günstige Ergebnisse einer Kaligabe auf Tonböden zeigen. Siehe weiter die Deutsche landwirtschaftliche Presse vom 18. Februar 1920, worin Adolf Mayer (Seite 108) eine Besprechung des bekannten Werkes von Ehrenberg, „das Kalk-Kali-Gesetz“, gibt. Hier wird gesagt, daß „das Kali so häufig ins Minimum gerät, daß sein Fehlen Ertragsrückschläge zur Folge hat“. In allen Fällen lenkt das Kalk-Kali-Gesetz von Ehrenberg unsere Aufmerksamkeit in gesteigertem Maße auf den großen Unterschied zwischen den Gehalten an adsorptiv gebundenem Kalk und Kali in Tonböden und im allgemeinen auf das gegenseitige Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen zueinander.

Weiter ist folgende Anmerkung von Belang. Wenn die austauschfähigen Basen in der Tat eine überwiegende Rolle bei den Ernährungsvorgängen spielen, dann liegt auf der Hand, daß eine Verschiebung des Verhältnisses der austauschfähigen Basen im Ton-Humus-Komplex von Einfluß auf das Verhältnis sein wird, in dem die Pflanzen die Basen aufnehmen und daß dementsprechende Verschiebungen des Verhältnisses der Basen auch im Aschengehalt hervortreten werden. Nun findet in unserm Kewelerboden ein Auswechseln der austauschfähigen Basen in hohem Maße statt. Der austauschfähige Kalk in diesen Böden wird in einem beträchtlichen Teil durch austauschfähiges Natron verdrängt. Sind meine Anschauungen richtig, so muß Kewelerheu im Vergleich mit Heu von normalen Tonböden mehr Natron und weniger Kalk enthalten. Man könnte hier von einem Kalk-Natron-Gesetz sprechen.\*

Am Schluß dieses Paragraphen möchte ich anregen, Untersuchungen, wie sie von Kellner und Pranischnikow ausgeführt wurden, über zahlreichere Bodenarten auszudehnen und dies um so mehr, als wir jetzt eine Methode haben, die adsorptiv gebundenen Basen zu bestimmen. Namentlich scheint es mir von Bedeutung — und dies sowohl vom praktischen wie vom wissenschaftlichen Standpunkte aus — hierbei dem Bedarf der Tonböden für Kalidüngung in Verbindung mit ihrem Gehalte an adsorptiv gebundenem Kali nachzugehen.

### § 13. Gehensäurelösliche Basen in adsorptiv gebundene Basen über und umgekehrt?

Bei meinen Betrachtungen bin ich von der Vorstellung ausgegangen, daß die austauschfähigen Basen in adsorptiv gebundener Form, d. h. an der Oberfläche adsorbierender Bodenteilchen, vorhanden sind, mit anderen Worten, daß die austauschfähigen Ca-,

\*) Im holländischen Text steht irrtümlich Kali-Natron-Gesetz.

Mg-, K- und Na-Teilchen sich in der Grenzschicht zwischen der festen Phase und der umgebenden flüssigen Phase befinden (und zwar teilweise in Ionenform). Die säurelöslichen Basen denke ich mir im Gegensatz zu den adsorptiv gebundenen Basen im Innern der Bodenteilchen vorhanden. Das Verhältnis zwischen den Mengen, die eine Bodenprobe von den zwei Formen dieser Basen enthält, wird von der spezifischen Oberfläche, die die Bodenprobe enthält, abhängen. Je größer die Bodenteilchen sind, um so mehr treten die säurelöslichen Basen in den Vordergrund. Dies ist der Fall bei den Tonteilchen, weil diese Teilchen im Mittel doch immer noch einige tausendmal größer sind als mittelgroße Moleküle. Bei den Humussolen, jedoch, die an der Grenze von kolloiddispersen und molekulardispersen Systemen stehen, treten die säurelöslichen Basen mehr in den Hintergrund, wie ich in Abschnitt V zeigen werde (63).

Die Frage ist nun, ob eine Wechselwirkung zwischen adsorptiv gebundenen Basen und den säurelöslichen Basen besteht. Einige Forscher nehmen Uebertritt von adsorptiv an der Oberfläche der adsorbierenden Teilchen gebundenen Stoffen in das Innere dieser Teilchen und zwar aus folgenden Gründen an: Die Adsorption ist eine Oberflächenwirkung und es ist klar, daß das Gleichgewicht sich bei diesem Prozeß mit sehr großer Schnelligkeit einstellen muß. Man hat jedoch bei einer Zahl von Adsorptionsprozessen den folgenden Verlauf festgestellt, von denen ich ein Beispiel aus bodenkundlichem Gebiete vorführe. 10 Gramm eines schweren Tonbodens (B 343) wurden mit 200 ccm Kalklösung, enthaltend 200 mg. CaO, geschüttelt. Der Boden nahm am ersten Tag 166 mg., am zweiten Tag 173 mg. und nach vier Tagen 175 mg. CaO auf. Von der nach vier Tagen aufgenommenen Menge waren am ersten Tag 95%, am zweiten Tag 99% aufgenommen. Diese langsame Nachadsorption wollen einige einer langsamen Diffusion der adsorbierten Stoffe in das Innere der adsorbierenden Teilchen zuschreiben.

Diesbezüglich verweise ich auf die folgende Untersuchung von Kellner (a. a. O. S. 364). Kellner mischte 30 Gramm lufttrockenen Boden mit 25 ccm. einer Kalilauge (70.76 g. K<sub>2</sub>O auf das Liter), ließ dieses Gemenge 50 Tage lang feucht unter einer Glaskugel stehen und trocknete es dann in einem Exsiccator, worauf die Masse fein gepulvert und nach Kellner's Methode (siehe Seite 85) mit NH<sub>4</sub>Cl ausgezogen wurde. Die 25 g. Boden enthielten 22 mg. adsorptiv gebundenes Kali (K<sub>2</sub>O); durch 25 ccm. Lauge sind 1769 mg. zugesetzt, sodaß im ganzen 1791 mg. K<sub>2</sub>O zugegen sein müßten. Wiedergefunden wurden davon 1728 mg., d. h. 63 mg. K<sub>2</sub>O zu wenig. Auf Grund dieser Untersuchung kommt Kellner zu dem Schluß, daß „ein Teil des Kalis stärker gebunden wird, als dies sonst auf dem Wege der Absorption geschieht“. Indessen läßt Kellner unmittelbar den Satz folgen, daß „unter natürlichen

Verhältnissen ein solcher Vorgang wohl nur äußerst selten stattfinden wird“.

Es ist möglich, diese Tatsachen auch auf andere Weise als durch Diffusion der adsorbierten Ca- bzw. K-Teilchen in das Innere der Bodenteilchen zu erklären und zwar dadurch, daß man annimmt, daß während des Vorganges freie Oberfläche gebildet, bzw. freie Oberfläche verloren gegangen ist. Bei meiner eigenen Untersuchung über Adsorption von Kalk ist es möglich, daß einzelne Bodenteilchen, die zu Konglomeraten zusammengebacken waren, sich durch das Schütteln mit der Kalklösung langsam zerteilten. Bei der Untersuchung von Kellner kann das Umgekehrte stattgefunden haben, da der von Kellner mit Lauge behandelte Boden beim Eintrocknen eine feste Masse bildete. Es ist eine sehr annehmbare Vorstellung, daß bei diesem Eintrocknen Oberfläche verloren geht.

Es scheint, daß die Größe der adsorbierend wirkenden Teilchen auch Einfluß auf die Geschwindigkeit der Adsorption hat. So fand Kurt Kühn (64) bei Adsorptionsversuchen mit Brillantgrün, daß „die feineren Proben Silikat die basische Farbe augenblicklich verschluckten. Je größer die Proben wurden, desto langsamer erfolgte die Aufnahme“. Während der Adsorptionsvorgang bei den Feinteilchen innerhalb einiger Stunden abgelaufen war, „brauchte ein Würfel der Grünerde von 116 Gramm Gewicht drei Tage, bis er sehr wenig Farbstoff maximal adsorbierte“.

Aus dem Vorstehenden folgt auf jeden Fall, daß die langsame sogenannte Nach-Adsorption noch nicht mit einer Diffusion adsorbiert Stoffe in das Innere der adsorbierenden Teilchen in Verbindung zu stehen braucht. Mein Hauptbedenken gegen die Annahme einer Diffusion in das Innere und den damit zusammengehenden Übergang aus dem adsorptiv gebundenen in den säurelöslichen Zustand, ist besonders der, daß nicht einzusehen ist, warum nicht auch der umgekehrte Vorgang, d. h. der Übergang aus der säurelöslichen in die adsorptiv gebundene Form stattfinden soll. Wenn jedoch Wechselwirkungen zwischen beiden Formen bestehen, dann sind die großen Unterschiede (siehe Tabelle 10) zwischen dem Gehalt an adsorptiv gebundener Magnesia (0.08%) und Kali (0.024%) einerseits und säurelöslicher Magnesia (1.34%) und Kali (0.826%) andererseits nicht zu verstehen. Dann ist auch nicht einzusehen, warum das adsorptiv gebundene Kali, das bei einer Ernte von den Pflanzen assimiliert wird, während der Wintermonate nicht wieder aus dem großen Vorrat säurelöslichen Kalis aufgefüllt wird. In Verbindung hiermit sei hier noch folgende Untersuchung mitgeteilt: Ich habe den bereits mehrmals angeführten alten Groninger Tonboden (B 143 I) wochenlang mit Kohlensäure — gesättigtem Wasser ausgelaugt und dabei Abnahme des adsorptiv gebundenen Kalkes und der Magne-

sia feststellen können (vergl. Tabelle 1, B 143 I mit B 143 III). Die Gehalte an säurelöslichem Kalk und Magnesia unterlagen aber keiner merkbaren Aenderung (65).

Auf Grund der hier mitgeteilten Tatsachen und Anschauungen besteht für mich keine Möglichkeit, etwas anderes anzunehmen, als daß die Basen des Bodens in zwei Formen — in der der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen und der der säurelöslichen Basen, vorhanden sind, zwischen denen keine nennenswerte Wechselwirkung stattfindet, solange die Oberfläche der Teile keine Aenderung erleidet. Diese letzte Einschränkung muß notwendigerweise hinzugefügt werden. Es liegt doch auf der Hand, daß die Zertrümmerung der Bodenteilchen durch mechanische Verwitterung, welche die spezifische Bodenoberfläche vergrößert, dazu beiträgt, den Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen auf Kosten der säurelöslichen Basen zunehmen zu lassen. In einem Boden mit wenig Feinerde ist nur ein geringer Gehalt an adsorptiv gebunden Basen zu vermuten. So enthielt beispielsweise der indische „Sand“ B 280 aus Wonosari (66), der größtenteils aus größeren Bruchstücken von Andesit und Basalt bestand, auf 100 Gramm nur 1 mg. Äquivalent adsorptiv gebundener Basen gegen im Mittel 38.6 mg. Äquivalente in den untersuchten Tonböden. (s. Tabelle 9). Bei Zertrümmerung dieses Sandes — auch im Laboratorium — wird unbedingt der Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen auf Kosten der säurelöslichen Basen zunehmen. Eine derartige Zertrümmerung findet in unsern Tonböden nahezu nicht mehr statt. Auch bei der Untersuchung verschiedener Bodenfraktionen wird ein Unterschied im Verhältnis der adsorptiv gebundenen und säurelöslichen Basen hervortreten (67).

Ich gebe gerne zu, daß in vorstehenden Betrachtungen noch viel Spekulation liegt und daß uns erst weitere Untersuchungen in den Stand setzen werden, bestimmte Schlußfolgerungen zu ziehen. Es wird dabei nicht ausgeschlossen sein, daß die mitgeteilten Auffassungen Aenderungen unterliegen werden.

#### § 14. Schlußbetrachtungen. Der überwiegende Einfluß der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen in den Tonböden.

Der vorherrschende Einfluß, den die adsorptiv gebundenen Basen in allen Bodenprozessen ausüben, wird aus Vorstehendem klar geworden sein. Die kleine Menge adsorptiv gebundenen Kalis, die in Tonböden nach Tabelle 10 im Mittel nur 0.024% K<sub>2</sub>O beträgt, ist von größerer Bedeutung für die Pflänzenernährung als die 0.826% säurelöslichen Kalis. Der Sättigungszustand der Böden steht im Zusammenhang mit dem Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen. Mögen auch die Gehalte an adsorptiv gebundenen Basen im Laufe

der Jahre im Vergleich mit dem Gesamtgehalt an Basen nur ein wenig abnehmen, so ist diese kleine Abnahme doch von großem Einfluß auf die Vorgänge sowohl physiologischer als auch kolloid-chemischer Art, die sich im Boden abspielen. Es ist besonders das Verhältnis zwischen adsorptiv gebundenen zwei- und einwertigen Basen, welches das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden beherrscht. In gesunden Tonböden treten die einwertigen Basen ( $K_2O$  und  $Na_2O$ ) unter den adsorptiv gebundenen Basen ganz in den Hintergrund (etwa 1.6 einwertige gegen 34.3 zweiwertige); in kranken Tonböden ist dies in geringerem Grade der Fall (beispielsweise 9 einwertige gegen 26.9 zweiwertige). Das Verhältnis der säurelöslichen zweiwertigen und einwertigen Basen zueinander spielt hierbei keine Rolle.

Mögen auch künftige Arbeiten zeigen, daß ich den Einfluß der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen überschätzt und den der säurelöslichen Basen unterschätzt habe, soviel ist wohl sicher, daß die ersten von größerem Einfluß auf den Lauf der Prozesse sind, die sich im Boden abspielen, als die letzteren. Es war mein Ziel, in diesem Abschnitt die Aufmerksamkeit hierauf zu lenken, in der Hoffnung, daß Veranlassung gegeben wird, die Bestimmung der adsorptiv gebundenen Basen in die Bodenuntersuchung einzuführen.

**N a c h s c h r i f t.** Bei der Wiederholung der Untersuchung auf austauschfähiges Natron in Probe B 428 (Boden aus dem Reiderwolderpolder) wurde ein ansehnlich geringerer Gehalt gefunden, als in Tabelle 8 angegeben ist. Ich werde so bald als möglich dem Gebiet von dem Reiderwolderpolder neue Proben entnehmen und die Untersuchungen auf austauschfähiges Natron nochmals wiederholen. Ergibt sich dabei der Gehalt an austauschfähigem Natron wirklich ebenso gering als in den normalen Tonböden, dann findet offenbar die Umbildung des „Natron-Tones“ in „Kalk-Ton“ nach Einpolde rung der Kwelder rasch und vollkommen statt. Der Unterschied zwischen Süßwasser- und Salzwasser-Ablagerungen (siehe Seite 136), der anfänglich besteht, scheint dann in kurzer Zeit nach der Einpolde rung schon völlig verschwunden zu sein. Die Bestimmung des Gehaltes an austauschfähigem Natron ist dann kein Mittel, um zwischen Süß- und Salzwasser-Ablagerungen zu unterscheiden.

#### A b s c h n i t t V.

##### H u m u s h a l t i g e S a n d b ö d e n .

In diesem Abschnitt werden in erster Linie die Ergebnisse der Untersuchungen einzelner humushaltiger Sandböden mitgeteilt. Es sind alle sog. „Talböden“ („daigronden“), die aus einem Gemenge von Sand und Hochmoorhumus bestehen. Tonbestandteile fehlen

ganz oder kommen nur in sehr geringen Mengen vor. Die Auffassungen welche im vierten Abschnitt über die Rolle der adsorptiv gebundenen Basen im Bodenhaushalt gegeben wurden, sind auch auf die humushaltigen Sandböden zum großen Teil übertragbar. Auf einzelne Punkte wird noch in § 20 die Aufmerksamkeit gelenkt.

### § 15. Ort des Vorkommens und Humusgehalt der untersuchten Böden.

B 482/485 ist eine gemengte Probe der Oberkrume bis zu einer Tiefe von 15 cm. (Sappemeer 1917). B 700 ist derselbe Boden bis zu etwa 18 cm. (Sappemeer 1919). Der Boden ist sehr alter, humushaltiger Boden (Talboden). B 479, 480 und 481 sind drei Muster eines Versuchsfeldes (Odoornerveen). Der Boden ist junger, humushaltiger Boden (Talboden). B 479 stammt von Feld I, welches bei der Urbarmachung 40 Doppelztr. gelöschten Kalk auf das Hektar erhielt, B 480 stammt von Feld II, welches ebenso bei der Urbarmachung 40 Doppelzentner und dann jährlich 10 Doppelzentner Kalk auf das Hektar empfing. B 481 stammt von Feld III; dieses wurde nicht extra mit Kalk gedüngt. Alle drei Felder erhielten die gebräuchliche Düngung mit Thomasmehl.

Die Proben wurden im Laboratorium in gewohnter Weise an der Luft getrocknet und durch ein 2 mm-Sieb geschlagen. Hierbei entmischtete sich der Sand und die organische Substanz. Bei den Proben B 482/485 und B 700 war die Entmischung nicht so stark. Bei den übrigen drei Proben (479, 480, 481) fand jedoch Entmischung in hohem Grade statt. Bei der Bestimmung der organischen Stoffe wurden z. B. beim Glühen von 5 Gramm von B 480 Werte von 6.8%—8.3% gefunden, während im Mittel der Gehalt an organischen Stoffen (bei Veraschung von 70 Gramm) 7.44% beträgt. Es ist selbstverständlich, daß sich die ungleiche Zusammensetzung der Proben auch in den übrigen Zahlen (Gehalt an austauschfähigen Basen) widerspiegelt. So würde z. B. von B 480 nicht weniger als 12mal 25 Gramm Boden mit einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung ausgezogen, wobei sich Gehalte von 0.3% bis 0.4%, im Mittel 0.347%  $\text{CaO}$ , auf Trockensubstanz berechnet, ergaben. Es erscheint mir günstiger, derartige Bodenproben im Laboratorium mäßig zu trocknen, und so gut als möglich ohne Anwendung von Sieben zu mischen und von Wurzelresten zu befreien.

Die lufttrockenen Proben wurden auf Trockensubstanz (bei 105° Celsius) und organische Stoffe untersucht. Da Ton höchstens im Gehalt von einigen Prozenten vorkommt, gibt der Glühverlust ausreichend den Gehalt an organischen Stoffen wieder (68). Die Gehalte an organischer Substanz in der trockenen Probe betragen in Prozenten:

B 482/85	—	700	—	479	—	480	—	481
% 27.96	—	26.45	—	8.27	—	7.62	—	7.47

Als Eigentümlichkeit teile ich mit, daß diese humushaltigen Sandböden sehr große Wassermengen aufnehmen können. So enthielt beispielsweise die ursprüngliche Probe B 482/485 nicht weniger als beinahe 33% Wasser bei etwa ungefähr 19% organischer Stoffe und 48% Sand. Der organische Stoff der ursprünglichen Probe enthielt also ungefähr 174% Wasser und doch war diese ursprüngliche Probe eine sehr krümelige, für das Gefühl nur etwas feuchte Masse. Wieviel Wasser dieser Boden überhaupt aufnehmen kann, ist noch nicht bestimmt.

### § 16. Die austauschfähigen Basen.

Der Boden wurde in der gleichen Weise — wie auf Seite 104 angegeben ist — mit einer Normallösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaCl}$  ausgezogen. 25 Gramm, zuweilen 50 Gramm Boden wurden mit 100 ccm. kochender Auslaugeflüssigkeit durchtränkt und nach ungefähr 18 Stunden abfiltriert und weiter auf dem Filter ausgelaugt. Die Farbe des Filtrates ist anfänglich hellstrohgelb; wenn ungefähr  $\frac{1}{4}$  Liter durchgegangen ist, wird die Flüssigkeit farblos. Bei der Einwirkung von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf die Humate entstehen Natron- und Ammonium-Humate, das sind Verbindungen, deren wässrige Lösungen (siehe Anmerkung 6) je nach der Konzentration hellbraun-gelb, dunkelbraun, bis fast schwarz gefärbt sind. Durch die Anwesenheit der starken  $\text{NaCl}$ - und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen findet gleichwohl keine Lösung dieser Humate statt. Die auslaugende Flüssigkeit wird in Mengen von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Liter aufgefangen. Zur Auslaugung wurden zuweilen bis zu 2 Litern verwendet. In einem Falle wurde heiß ausgelaugt. Die Analysen sind in den ersten beiden Proben (B 482/485 und 700) doppelt ausgeführt, wobei gut stimmende Zahlen erhalten wurden. Bei den Proben 479, 480 und 481 war es der Heterogenität der Substanz wegen notwendig mehrere Analysen der gleichen Probe auszuführen. Von den untersuchten Böden enthielt keiner im Wasser lösliche Salze oder kohlensauren Kalk. Es ist also nur die Trennung in austauschfähige oder adsorptiv gebundene und im säurelösliche Basen notwendig.

Die Untersuchung erstreckte sich in erster Linie auf die Bestimmung der Menge des löslichen Kalkes ( $\text{CaO}$ ).

I. B 482/485. 25 Gramm lufttrockner Boden (7.4% Feuchtigkeit, also 23.5 Gramm Trockensubstanz) wurden mit kalter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - (a), mit heißer  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (b) und mit kalter  $\text{NaCl}$ -Lösung (c) bis zu drei Viertelliter Filtratmenge ausgelaugt. In Lösung gingen folgende Kalkmengen in Prozenten des lufttrocknen Bodens (Tabelle 21). —

Tabelle 21

	% CaO im		
	1. Viertelliter	2. Viertelliter	3. Viertelliter
a., kalt NH <sub>4</sub> Cl	0.308	0.027	0.010
b., warm NH <sub>4</sub> Cl	0.320	0.025	0.009
c., kalt NaCl im Mittel	0.315	0.023	0.008
	0.314	0.025	0.009

Im ersten halben Liter wurden im ganzen im Mittel 0.339% (auf Trockensubstanz 0.366%) Kalk ausgelaugt; im dritten Viertelliter waren nur noch geringe Spuren Kalk in Lösung gegangen.

Bei einer anderen Untersuchung (mit heißer NaCl ausgelaugt) wurde durch  $\frac{1}{2}$  Liter auf Trockensubstanz 0.358% CaO, im Mittel also 0.362% CaO, ausgelaugt, während bei weiterer Auslaugung nur Spuren Kalk in Lösung gingen.

II. B 700.- 25 Gramm der lufttrockenen Probe B 700. (mit 14.15% Feuchtigkeit) wurden mit kalter NaCl-Lösung zu vier halben Litern ausgelaugt. Gefunden wurden im ersten halben Liter 0.399%, im zweiten 0.004% und im dritten und vierten nur Spuren Kalk (die zusammen nur einige Tausendstel Prozente ausmachen). Auf Trockensubstanz berechnet, war im ersten halben Liter 0.464% CaO gelöst worden, während bei weiterem Ausziehen nur noch Spuren Kalk in Lösung gingen.

Bei einer späteren Untersuchung wurden 25 Gramm lufttrockenen Bodens von B 700 (14.68% Feuchtigkeit) mit kalter NaCl- und kalter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zu  $\frac{1}{2}$  Liter ausgelaugt, wobei in Lösung gingen je 0.440% und je 0.423%, im Mittel 0.432% CaO, das sind, auf Trockensubstanz berechnet, 0.506% CaO. Im Mittel wurden im ersten halben Liter 0.485% CaO, auf Trockensubstanz bezogen, gelöst.

III. B 479/481.- Die Untersuchung der Böden aus Odoorne-veen ist in Tabelle 22 zusammengestellt. Die Extraktion wurde mit 25 oder 50 Gramm lufttrockenem Boden mit kalter NaCl- oder NH<sub>4</sub>Cl-Lösung bis zum zweiten, dritten oder vierten Halbliter ausgeführt. Die großen Unterschiede sind der Heterogenität der Proben zuzuschreiben.

Bei den Proben B 479 und 481 gingen im zweiten und den folgenden halben Litern nur Spuren Kalk in Lösung. Der zweite halbe Liter enthielt bei B 480 noch größere Mengen Kalk (einige Hundertstel Prozente). Im Mittel löste der erste Liter 0.246% (B 479); 0.347% (B 480) und 0.176% (B 481), also 0.252%—0.355%—

Tabelle 22  
Austauschfähiger Kalk in humushaltigen Sandböden (Drente)

Boden- probe No. (und Feuchtig- keits- gehalte)	aus- gelaugt wurden gr. Boden	mit Normal- lösung von	Zahl der Bestim- mungen	Mittlere an CaO auf lufttrocknen Boden ausgelaugt im	prozentischer Gehalte			
					1. Halb- liter	2. Halb- liter	3. Halb- liter	4. Halb- liter
B 479 2,4%	25	NaCl	2	0.226	0.002	0.001	0.001	
	25	"	3	0.247	0.011	n. b.	n. b.	
B 480 2,4%	50	NH <sub>4</sub> Cl	1	0.350	0.048	n. b.	n. b.	
	50	NaCl	1	0.310	0.044	n. b.	n. b.	
	25	"	1	0.263	0.033	0.02	Sp.	
B 481 2,1%	25	"	6	0.311	0.036	0.01	Sp.	
	25	NaCl	2	0.163	Sp.	0.00	0.00	
	50	"	1	0.180	0.005	n. b.	n. b.	
B 482/485 2,1%	50	NH <sub>4</sub> Cl	1	0.180	0.005	n. b.	n. b.	
	25	NaCl	3	0.174	nichts	n. b.	n. b.	

0.180% CaO, auf Trockensubstanz bezogen. Im zweiten Liter waren nur noch geringe Spuren Kalk.

Ich werde diese Ergebnisse gleich einer näheren Betrachtung unterziehen, will aber schon darauf aufmerksam machen, daß B 480 sich insofern anders verhalten hat als die anderen Bodenproben, als bei B 480 im zweiten Halbliter noch merkbare Mengen Kalk in Lösung gingen. Die Unterschiede zwischen B 480 einerseits und 479 und 481 andererseits liegen in dem hohen Kalkgehalt von B 480, offenbar eine Folge der regelmäßigen Kalkdüngung dieses Feldes der Versuchsfäche. Aber auch im Vergleich mit den Proben B 482/485 und B 700, die mehr Kalk als B 480 enthielten, wird der Kalk aus diesem letzten Boden langsamer ausgelaugt. Nun gehört B 480 zu den jungen Talböden, deren organische Bestandteile noch wenig humifiziert sind, während B 482/485 und B 700 zu den gut humifizierten älteren Talböden zu rechnen sind. Ob dieser letzte Umstand von Einfluß auf die Schnelligkeit des Austauschprozesses ist, bedarf noch einer näheren Untersuchung.

**A n m e r k u n g.** Bei Untersuchung der Proben B 482/485 und B 700 trat die folgende Erscheinung auf. In den auslaugenden Flüssigkeiten, sowohl mit NaCl als mit NH<sub>4</sub>Cl, entstand nach Zufügen einiger Tropfen Ammoniak ein schwacher Niederschlag von Aluminium- und Eisenoxyhydrat. Dieser Niederschlag wurde vor dem Präzipitieren mit Ammoniumoxalat abfiltriert. Bei der Untersuchung reagierten die auslaugenden Flüssigkeiten sehr schwach auf Eisenoxydul aber nicht auf Eisenoxyd. Die Menge dieses Nie-

derschlages betrug höchstens 0.01%. Der wäßrige Auszug dieser alten Talböden ist frei von Eisen. Ich gebe die folgende Erklärung des Vorkommens von Al und Fe. Der alte Talboden ist stark ungesättigt (siehe Tabelle 26). Der stark saure Humus dieses Bodens setzt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine Spur HCl in Freiheit, die etwas Al und Fe in Lösung bringt (71).

### Magnesia, Kali und Natron.

Für die Bestimmung der drei anderen Basen: Magnesia, Kali und Natron ist unsere Untersuchung weniger umfangreich gewesen. Bei Probe 482/485 ist mit kalter und warmer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ausgelaugt und zwar 25 Gramm des lufttrockenen Bodens (7.4% Feuchtigkeit) je bis zu drei Viertelliter, wobei die folgenden mittleren Gehalte erhalten wurden. (Gehalte in Prozenten des lufttrockenen Bodens, siehe Tabelle 23).

Tabelle 23  
Gehalte an austauschfähiger Magnesia, Kali und Natron in B 482/485

	1. Viertel- liter	2. Viertel- liter	3. Viertel- liter	Gesamt per Halb- liter	auf Trocken- boden
MgO	0.034	0.006	sp.	0.040	0.043 %
K <sub>2</sub> O	0.028	0.004	sp.	0.032	0.034 %
Na <sub>2</sub> O	0.033	0.022	sp.	0.055	0.059 %

Bei einer anderen Analyse wurde (auf Trockensubstanz) beim Ausziehen bis zu  $\frac{1}{2}$  Liter 0.045% MgO gefunden. Das dritte Viertelliter enthielt praktisch keine Magnesia, Kali und Natron. Zu bemerken ist, daß im zweiten Viertelliter nur noch sehr geringe Spuren von Magnesia und Kali vorkamen, aber ziemlich viel Natron.

Bei der Analyse von B 700 (25 Gramm mit  $\frac{1}{2}$  Liter kalter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ausgelaugt) wurde (in Prozenten auf Trockensubstanz bezogen) gefunden 0.060% MgO, 0.016% K<sub>2</sub>O und 0.035% Na<sub>2</sub>O.

### § 17. Die säurelöslichen Basen.

Von zwei Proben B 480 und B 700 sind die Mengen Kalk, Magnesia, Kali und Natron bestimmt, die durch Kochen mit starker Salzsäure in Lösung gehen. Der Boden wurde hierbei erst schwach gebrüht, hierauf mit starker Salzsäure gekocht und mit Lauge nachbehandelt. In Bezug auf die benutzte Methode verweise ich auf Anmerkung 25. In der Salzsäure-Lösung ist der Gehalt an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ , in der Lauge nur der

Gehalt an  $\text{SiO}_2$  bestimmt. Im lufttrocknen Boden waren vorhanden in Prozenten

In	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$
B 480	0.60	0.85	0.34	0.07
B 700	1.05	1.41	0.97	0.17

Die Proben enthielten folgende Gehalte an Basen in Prozenten auf Trockensubstanz (siehe Tabelle 24).

*Tabelle 24*  
Gehalte an Basen in Prozenten auf Trockenboden

	B 480			B 700		
	Gesamtmenge in HCl löslich	aus tauschfähig	Unterschied = säure löslich	Gesamtmenge in HCl löslich	aus tauschfähig	Unterschied = säure löslich
CaO	0.543	0.347	0.196	0.651	0.485	0.166
MgO	0.13	n. b.		0.149	0.060	0.089
K <sub>2</sub> O	0.11	n. b.		0.134	0.016	0.118
Na <sub>2</sub> O	0.08	n. b.		0.103	0.035	0.068

Beim Vergleich der Tabelle 24 mit der damit übereinstimmenden Tabelle 10 der Tonböden fällt auf, daß der Kalk in den humushaltigen Sandböden unter den säurelöslichen Basen die erste Stelle einnimmt, während diese Base in den Tonböden unter den säurelöslichen Basen in den Hintergrund tritt. Außerdem müssen wir noch berücksichtigen, daß auf Grund der Gegenwart in HCl löslicher kleiner Mengen von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ , die Möglichkeit besteht, daß der humushaltige Sandboden B 700 kleine Mengen Ton enthält (69). In diesem Falle entstammen die säurelöslichen Basen zum Teil dem mineralischen Verwitterungskomplex (70) und da gerade der mineralische Verwitterungskomplex arm an säurelöslichem Kalk ist, wird der Kalk im organischen Verwitterungskomplex (im Humat) desto mehr vorherrschen.

Weiter fällt noch folgender Unterschied zwischen den Tonböden und den humushaltigen Sandböden auf. Bei Tonböden sind die Basen, mit Ausnahme des Kalkes, größtenteils in säurelöslicher Form zugegen (Tabelle 11); bei den humushaltigen Böden ist gerade das Umgekehrte der Fall (Tabelle 24). Zum richtigen Vergleich muß die Summe der Gesamtbasen und der adsorptiv gebundenen Basen je miteinander verglichen werden. Nach Tabelle 24 ist zu berechnen, daß der humushaltende Boden B 700 im ganzen auf 100 Gramm 36.9 m. Aeq. Gesamtbasen hat und davon 21.8 m. Aeq. adsorptiv gebundene Basen. Beinahe 60% der Gesamtbasen kom-

men in adsorptiv gebundener Form vor. Die Tonböden geben ein ganz anderes Bild. Nach Tabelle 12 enthalten 100 Gramm Tonboden im Mittel 137.7 m. Aeq. Gesamtbasen, bei 35.4 m. Aeq. Basen in adsorptiv gebundener Form. Kaum ein Viertel der Gesamtbasen ist adsorptiv gebunden, drei Viertel säurelöslich. Im Humat kommen die Basen also größtenteils in adsorptiv gebundener Form, in dem mineralischen Verwitterungskomplex (also in der Tonsubstanz) dagegen größtenteils in säurelöslicher Form vor. Es liegt nahe, die Ursache dieses Unterschiedes in der verschiedenen Größe der Teilchen des mineralischen und organischen Verwitterungskomplexes zu suchen. Die letzten sind kleiner und je kleiner die Teilchen werden und je mehr die spezifische Oberfläche also zunimmt, desto mehr gewinnen die adsorptiv gebundenen Basen selbstverständlich die Oberhand über die säurelöslichen Basen. Da nur eine Probe humushaltigen Bodens untersucht ist, sind die Ergebnisse nur vorläufige. - Unzweifelhaft steht die Tatsache, daß der analysierte Boden B 700 ein gut humifizierter alter Talboden ist, mit diesen Ergebnissen in Beziehung. Bei weniger gut humifizierten Böden werden die säurelöslichen Basen mehr in den Vordergrund treten.

#### § 18. Die Geschwindigkeit, mit der der Kalk ausgetauscht wird.

In gleicher Weise wie bei den Tonböden (§ 4) ist in zwei humushaltigen Sandböden (Talböden) B 480 und B 700 die Geschwindigkeit, mit der der Kalk ausgetauscht wird, untersucht. Für die Einzelheiten wird auf die Originalarbeit hingewiesen. Das Ergebnis der ganzen Untersuchung ist Folgendes: Wenn dem Boden Gelegenheit gegeben ist, sich vollständig mit Wasser zu tränken und hierauf mit der Ammoniumchloridlösung während 5 Minuten geschüttelt wird, dann geht in dieser kurzen Zeit bereits 90% des Kalkes in Lösung, der unter den Umständen des Versuches überhaupt gelöst werden kann. Auch bei den untersuchten humushaltigen Sandböden verläuft der Austausch des austauschfähigen Kalkes mit großer Geschwindigkeit. Sie ist aber doch etwas kleiner als bei den untersuchten Tonböden.

Auch diese Untersuchungen sollen über eine größere Anzahl humushaltiger Böden, die sowohl Hoch- als Niedermoorböden entstammen, ausgedehnt werden, wobei zugleich auch dem Verhalten der anderen Basen ( $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) nachgegangen werden muß.

#### § 19. Schlußfolgerungen.

Beim Auslaugen der untersuchten humushaltigen Sandböden (junge und alte Talböden) mit Normallösungen von  $NH_4Cl$  und  $NaCl$  wird schon innerhalb kurzer Zeit ein Endpunkt erreicht, wobei praktisch keine Basen (Kalk, Magnesia, Kali und Natron) weiter an

die auslaugende Flüssigkeit abgegeben werden. Bisher ist die Geschwindigkeit des Austauschvorganges nur für den Kalk verfolgt. Diese Geschwindigkeit erwies sich als sehr groß. Würde der organische Stoff vorher mit Wasser getränkt, dann geht von dem Kalk, der unter den Verhältnissen des Versuches ausgetauscht werden kann, in den ersten 5 Minuten bereits 90% in Lösung. Bei stark ausgetrocknetem Boden sinkt dieser Prozentsatz auf 70 bis 80%. Nach dem Auslaugen der austauschfähigen Basen enthält der Boden noch kleine Mengen Basen, die durch Kochen mit Salzsäure in Lösung gehen (säurelösliche Basen). Aus diesen Tatsachen folgt, daß die Basen, die durch Auslaugen in Lösung gehen in adsorptiv gebundener Form im Humat dieser humushaltigen Sandböden vorhanden sind. Die Begriffe adsorptiv gebundene und austauschfähige Basen sind also auch hier identisch. Die säurelöslichen Basen werden durch diese Auslaugprozesse praktisch nicht angegriffen. Die Auslaugemethode setzt uns in den Stand, die adsorptiv gebundenen von den säurelöslichen Basen zu trennen.

Der Endpunkt des Auslaugeprozesses wird für die in kleiner Menge vorhandenen Basen: Magnesia, Kali und Natron, beim Ausziehen von 25 Gramm Boden mit  $\frac{1}{2}$  Liter erreicht. Zum Auslaugen des adsorptiv gebundenen Kalkes aus 25 bis 50 Gramm Boden war  $\frac{1}{2}$  bis 1 Liter Normal- $\text{NH}_4\text{Cl}$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung nötig. Das Auslaugen mit Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaCl}$  ( $\text{KCl}$  ist nicht verwendet worden) ergibt die gleichen Endpunkte.

Die für die Tonböden vorgeschriebene Methode zur Bestimmung der adsorptiv gebundenen Basen paßt auch für die humushaltigen Sandböden. So muß z. B. der adsorptiv gebundene Kalk in kohlensauren Kalk enthaltenden Flachmoorböden (72) in derselben Weise bestimmt werden wie in kohlensauren Kalk enthaltenden Tonböden (Ausziehen mit  $\text{NaCl}$ -Lösung bis zu 2 Liter, Bestimmung der Differenz der im ersten und zweiten Liter enthaltenen Kalkmenge).

**Schlußbetrachtung.** Dieselbe Bemerkung, die in Bezug auf Tonböden (Seite 106) gemacht wurde, gilt auch hier. Selbst wenn sich bei weiteren Untersuchungen ergibt, daß auch kleine Mengen der säurelöslichen Basen, die im Humat vorkommen, durch Auslaugen in Lösung gehen, ist die vorgeschriebene Methode noch brauchbar. In diesem Falle werden diese kleinen Mengen proportional der Menge der Flüssigkeit, mit der ausgelaugt wird, sein. Die Differenz zwischen der Menge Kalk im ersten und zweiten Liter und der Menge Magnesia, Kali und Natron im ersten und zweiten halben Liter ergibt auch dann noch die Gehalte an adsorptiv gebundenen Basen.

§ 20. Gehalte von humushaltigen Sandböden an adsorptiv gebundenen Basen in Prozenten und in Milligramm-Aequivalenten. Sättigungszustand dieser Böden. Gegenseitiges Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen.

Nur von einem humushaltigen Sandboden (alter Talboden) wurde der Gehalt an adsorptiv gebundenem Kalk, Magnesia, Kali und Natron bestimmt und zwar von dem alten Talboden, auf dem das bekannte Versuchsfeld des Herrn A. G. Mulder liegt. Dem an diesem Versuchsfelde grenzenden Gelände sind zweimal an verschiedenen Stellen und in verschiedenen Jahren Proben entnommen worden (B 482/485 und B 700). Tabelle 25 enthält die Gehalte an adsorptiv gebundenen Basen in Prozenten und in Milligramm-Aequivalenten auf 100 Gramm Trockensubstanz bezogen.

Tabelle 25

Gehalte an adsorptiv gebundenen Basen in alten humushaltigen Sandböden (Talböden)

Bodenprobe No.	100 Gramm Trockenboden enthalten:			
	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
in Prozenten				
B 482/485	0.362	0.043	0.034	0.059
B 700	0.485	0.060	0.016	0.035
in Milligramm Aequivalenten				
B 482/485	12.9	2.2	0.8	1.9
B 700	17.3	3.0	0.4	1.1
Mittel	15.1	2.6	0.6	1.5
auf 100 adsorptiv gebundene Basen kommen vor:				
Mittel	76.3	13.1	3.0	7.6

Ebenso wie in den untersuchten Tonböden, nehmen die zweiwertigen Basen unter den adsorptiv gebundenen Basen dieser humushaltigen Sandböden den ersten Platz ein, wobei der Kalk vorwieg. Auf 100 adsorptiv gebundene Basen kommen 89.4 zweiwertige (76.3 Ca + 13.1 Mg) und nur 10.6 einwertige (3.0 K + 7.6 Na) vor.

Dies sind allerdings Zahlen des vorläufigen Ergebnisses. Eine weitere Untersuchung verschiedener humushaltiger Talböden wird erst bessere Mittelzahlen ergeben.

**Der Sättigungszustand der humushaltigen Sandböden.**

Ebenso wenig wie die Tonböden sind die humushaltigen Sandböden mit Basen gesättigt. Man kann sich hiervon in einfacher Weise überzeugen, wenn man diese Böden mit einer Lösung von Kalk oder Baryt schüttelt; der Boden nimmt dann Kalk oder

Baryt auf. Die humushaltigen Sandböden sind also, ebenso wie die Tönböden, adsorptiv ungesättigt. Auch bei diesen Böden definiere ich den Sättigungszustand als das in Prozenten ausgedrückte Verhältnis zwischen der Menge adsorptiv gebundener Basen, die der Boden enthält und der Menge Basen, die der Boden unter bestimmten Bedingungen aufnehmen kann, beide Werte in Äquivalenten ausgedrückt. Auch hier mußte ich vorläufig damit zufrieden sein, den Sättigungszustand durch eine Größe auszudrücken, mit der er in Beziehung stehen muß und die ich in Tabelle 26 angegeben habe. Diese Größe ist das Verhältnis zwischen der Anzahl Milligramm- Äquivalenten an Basen und dem Humusgehalte. So enthält z. B. B 482/485 auf 100 Gramm Trockensubstanz 27.96 Gramm Humus und 17.8 m. Äq. Basen; auf 100 Gramm Humus also 63.7 m. Äq. Basen. Diese letzte Größe ist, glaube ich, dem Sättigungszustande des Bodens annähernd proportional zu stellen.

In Tabelle 26 ist dieser Sättigungszustand der untersuchten Böden aufgenommen. Von B 482/485 und B 700 ist die Summe der adsorptiv gebundenen Basen bekannt (siehe Tabelle 25). Die drei jungen Talböden B 479, 480 und 481 wurden nur auf austauschfähigen Kalk untersucht. Sie enthalten davon in Prozenten der trockenen Substanz je 0.252% — 0.355% — 0.180% CaO oder in m. Äq. auf 100 Gramm Trockensubstanz also je 9.0 — 12.7 — 6.4. Die beiden ersten Böden erhielten Kalkdüngungen (B 479 einmal bei der Urbarmachung; B 480 regelmäßig); B 481 erhielt nur Kalkdüngung als Thomasmehl. Zur Berechnung des Sättigungszustandes des Bodens habe ich angenommen, daß das Verhältnis zwischen den adsorptiv gebundenen Basen von B 481 dasselbe ist wie im Mittel von B 482/485 und B 700; mit anderen Worten, daß B 481 auf 100 adsorptiv gebundene Basen 76.3 Ca enthält. B 481 enthält dann in m. Äq. auf 100 Gramm Trockensubstanz 2.0 adsorptiv gebundene Mg, K und Na. In Tabelle 26 ist ferner angenommen, daß B 479 und B 480 ebenso reich an adsorptiv gebundenen Mg-, K- und Na-Teilchen sind als B 481. Natürlich sollen diese Zahlen später durch andere genauere ersetzt werden. Aus einer vorläufigen Bestimmung glaube ich jedoch schließen zu dürfen, daß B 479, 480 und 481 wahrscheinlich etwas mehr als 2 m. Äq. Mg, K und Na enthalten. Der Sättigungszustand von diesen drei Böden würde dann etwas höher sein als in Tabelle 26 angegeben ist.

Auffallend ist der Unterschied im Sättigungszustand zwischen dem alten und dem jungen Talboden. Das Mittel von den Proben B 482/485 und 700 beträgt etwa 73 gegen 112 des nicht gekalkten jungen Talbodens B 481. Durch Kalken steigt der Sättigungsgrad dieser jungen Talböden selbst bis zu 133 und 193. Um den Sättigungsgrad der alten Talböden auf den gleichen Wert zu bringen, sind enorme Kalk-

mengen notwendig. Um beispielsweise den Sättigungszustand von B 700 von seinem gegenwärtigen auf den zweifachen Wert, also von 82.4 auf 164.8 zu bringen, ist die Verdoppelung von S (die Summe der adsorptiv gebundenen Basen) von 21.8 auf 43.6 notwendig. Um dies zu erreichen, müßte man den Kalkgehalt also um 21.8 mal 0.28 = 6.0%, steigern, was für die Baufurche auf das Hektar auf etwa 21000 Kilo CaO und auf etwa die doppelte Menge Kalkmergel hinauskommt. Selbstverständlich würde der humusärmere Talboden B 481 für die Verdoppelung seines Sättigungszustandes beträchtlich weniger Kalk fordern.

*Tabelle 26*  
Sättigungszustand der Talböden

Nähere Angaben	Alte Talböden (Sappemeer)		junge Talböden (Drente)		
	einmal gekalkt	regelmäßig gekalkt	niemals gekalkt		
No. B	482/485	700	479	480	481
Milligramm-Aeq. Basen auf 100 gr Trockenboden	Ca	12.9	17.3	9	12.7
	Mg	2.2	3.0	2.0 *	2.0 *
	K	0.8	0.4		2.0 *
	Na	1.9	1.1		
	Summe	17.8	21.8	11.0	14.7
Glühverlust (% des Trockenbodens)	27.96	26.45	8.27	7.62	7.47
Sättigungszustand	63.7	82.4	133.0	192.9	112.4

\* berechnet

Was die Bedeutung des Sättigungszustandes für die Prozesse, die sich im Boden abspielen, betrifft, verweise ich auf § 10. In diesem Paragraphen habe ich nur die Folgen der Verminderung des Sättigungszustandes der Tonböden hervorgehoben. Große Gefahr für eine zu starke Steigerung des Sättigungszustandes ist hier nicht vorhanden (73). Ueberdies tritt in Tonböden mehr der Einfluß des Sättigungszustandes auf die kolloidchemischen Bodenprozesse in den Vordergrund. Bei humushaltigen Böden ist dies anders. Hier treten die physiologischen Folgen, sowohl eines zu hohen als eines zu niederen Sättigungszustandes des Bodens, besonders hervor. Bei zu hoher Steigerung des Sättigungszustandes besteht Gefahr für eine zu stark alkalische Reaktion der Bodenlösung, bei einem zu niederen Sättigungszustande für eine zu stark saure Reaktion dieser Lösung. Die Grenzen des optimalen Säuregrades der Bodenlösung, welche ihren Ausdruck in dem bekannten Werte pH findet, scheint in den humushaltigen Böden nach beiden Grenzen rascher überschritten zu werden als in Tonböden. Der Vollständigkeit wegen weise ich darauf hin, daß — entspre-

chend der großen Rolle, die der Säuregrad bei den meisten biochemischen Prozessen spielt (74) — auch der Einfluß des Säuregrades der Bodenlösung auf die bakteriologischen Bodenprozesse zu erwarten ist. Die oben in großen Zügen dargelegten Unterschiede zwischen Tonböden und humushaltigen Böden glaube ich der Verschiedenheit in der Stärke der Tonsäuren und der Humussäuren zuschreiben zu müssen. Während die Tonsäuren bekanntlich zu den sehr schwachen Säuren gehören, enthält der Komplex, den man unter dem Namen „Humussäuren“ zusammenfaßt, Säuren von mittlerer Stärke (75).

Fragt man, ob mit Berücksichtigung der Zahlen von Tabelle 26 die Grenzen des optimalen Sättigungszustandes der untersuchten Böden nach der einen oder anderen Seite überschritten sind, so muß ich die Antwort auf diese Frage schuldig bleiben. Vorläufig kann man die Grenzen, innerhalb deren der Sättigungszustand bleiben muß, nicht anders als auf dem Erfahrungswege feststellen.

#### Das gegenseitige Verhältnis der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen in den organischen Stoffen der humushaltigen Böden.

In § 11 habe ich ausführlich die Veränderungen besprochen, die in Tonböden bei Verschiebungen des gegenseitigen Verhältnisses der adsorptiv gebundenen zwei- und einwertigen Basen auftreten. Auch bei humushaltigen Böden muß die Aufmerksamkeit auf diese Frage gelenkt werden. Ebenso wie bei Tonböden wird bei Düngung von humushaltigen Böden mit Salzen von Natrium und Kalium der Gehalt an einwertigen Basen auf Kosten der zweiwertigen zunehmen. Dies bringt auch hier eine Verschiebung des kolloidchemischen Gleichgewichtes mit sich. So führt z. B. Düngung mit Chilisalpeter zum Austausch von Natron der Bodenlösung gegen Kalk des Humates. Ein Teil des Kalziumhumates geht in Natriumhumat über, oder kolloidchemisch ausgedrückt: an Stelle von Humusgele bilden sich Humussole. Daß der Boden durch diese Änderung auch alkalischer wird, wurde schon früher (siehe Anmerkung 10) betont (76).

Mit diesen Bemerkungen glaube ich hier abschließen zu können. Sie werden genügen, um den Eindruck zu erwecken, daß die austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen auch in humushaltigen Böden große Bedeutung haben. Möchten daher auch andere Veranlassung nehmen, dieses Gebiet in ihre Untersuchung einzubeziehen.

#### Schlussbemerkung.

Ich will diese Arbeit nicht beenden, ohne folgendes hervorzuheben.

Es ist Tatsache, daß sowohl im mineralischen wie im organischen Bodenkomplex Basen vorhanden sind, die beim Behandeln

des Bodens mit der Lösung einer dieser Basen sich sehr schnell mit der Base der Lösung austauschen; der Boden enthält also im Ton-Humus-Komplex Aluminiumsilikate, sowie Humate, deren Basen austauschfähig sind. Außerdem kommen in beiden Bodenkomplexen — sowohl im Ton wie im Humus — Basen vor, die praktisch nicht austauschfähig sind. Durch Behandeln des Bodens mit heißer, starker Salzsäure geht ein Teil dieser Basen in Lösung; ich habe diesen Teil deshalb als „säurelösliche Basen“ bezeichnet. Ferner ist festgestellt, daß in normalem Ton und Humus der Kalk unter den austauschfähigen Basen vorherrscht.

Auf Grund dieser Tatsachen und entsprechend der herrschenden Auffassung war ich geneigt, dies auf die verschiedene Stärke zurückzuführen, mit denen Ton und Humus die einzelnen Basen binden. So sollte Kalk weniger fest als Kali gebunden werden, usw.

Später kam ich jedoch zu dem Schluß, daß diese Auffassung unrichtig ist und es näher liegt, zwei Formen der Aluminiumsilikate und der Humate anzunehmen, deren Basen durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  usw., entweder austauschfähig oder nicht austauschfähig sind (vergl. Vortrag Wageningen 1915, siehe Anmerkung 21; auch Chemisch Weekblad 1919, siehe Anmerkung 4). Allgemein wird anerkannt, daß der Boden Adsorptionsvermögen hat. Sowohl diese wie kolloidchemische Auffassungen führten mich zu der Annahme, daß die austauschfähigen Basen in den Grenzschichten zwischen den Bodenteilchen (der festen Phase) und der Bodenlösung (flüssige Phase) ihren Standort haben; mit anderen Worten, die austauschfähigen Basen sind als adsorbiert zu betrachten.

Mit dieser Annahme wird ein großer Teil der bekannten Tatsachen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammengefaßt. Wohl bleibe ich mir dabei bewußt, daß es sich nur um theoretische Annahmen handelt und mir sind auch die schwachen Seiten dieser Theorie nicht unbekannt. Hauptsache ist mir jedoch — und dies sei ausdrücklich hervorgehoben — daß weder die Methode der Bestimmung der austauschfähigen Basen, noch die bedeutungsvolle Rolle, welche diese Basen bei den Bodenprozessen haben, mit der ausgesprochenen Theorie stehen oder fallen, sondern daß sie Tatsachen sind.

---

### Zusammenfassung.

- 1.) Ein Teil der Basen (Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Ammoniak), die in dem Ton-Humus-Komplex A des Bodens vorhanden sein können, tauscht sich bei Behandlung des Bodens mit einer Lösung von einem Salz einer dieser Basen aus. Der Gleichgewichtszustand kommt bei diesem Austauschprozeß sehr schnell zustande. Diese Tatsache zeigt, daß

es sich hier um eine Reaktion zwischen Teilchen der Lösung und leicht zugänglichen, also an den Oberflächen des Ton-Humus-Komplexes gelegenen Teilchen im Boden handelt. Die Annahme, daß die austauschfähigen Basen in den Grenzschichten zwischen den Bodenteilchen (der festen Phase) und der Bodenlösung (flüssige Phase) ihren Standort haben, mit anderen Worten, daß die austauschfähigen Basen als adsorbiert zu betrachten sind, faßt einen großen Teil der bekannten Tatsachen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammen. Die Ursache der Basenadsorption ist in der chemischen Anziehung zwischen den adsorbierten Basen und den Ton- und Humussäuren des Bodens zu suchen. Manche Erscheinungen, auch von kolloidchemischer Art, machen es wahrscheinlich, daß die austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen wenigstens zum Teil in Ionenform vorkommen. Um die Oberfläche der adsorbierenden Ton- und Humusteilchen des Bodens herum bildet sich eine elektrische Doppelschicht, an deren Teilchenseite sich die Anionen der Ton- und Humussäuren und an deren Flüssigkeitsseite sich die Kationen befinden. Diese Kationen werden wohl hauptsächlich Na- und K-Ionen sein; die Ca- und Mg-Verbindungen der Ton- und Humussäuren sind schwer löslich und daher nur wenig ionisiert. Bei adsorptiv ungesättigten Böden müssen sich an den Oberflächen der adsorbierenden Ton- und Humusteilchen auch Bodensäuren (Ton- und Humussäuren) befinden, welche zum Teil ionisiert sind. In der Flüssigkeitsseite der Doppelschicht sind also, neben K-, Na-, Ca- und Mg-Ionen, auch H-Ionen vorhanden.

2.) Die gewöhnlichen Methoden (Knop, Pillitz, Kellner, Meyer) lassen den Gehalt an austauschfähigen Basen nicht oder wenigstens nicht genau erkennen.

3.) Es wurde eine Methode zur Bestimmung der austauschfähigen Basen im Boden (Kalk, Magnesia, Kali und Natron) ausgearbeitet, welche es ermöglicht, diese Basen von den säurelöslichen Basen und dem  $\text{CaCO}_3$  zu trennen.

4.) Eine große Zahl von Tonböden und einige humushaltige Sandböden wurden auf austauschfähige Basen untersucht. Im Durchschnitt enthalten die untersuchten Tonböden (Tabelle 9) auf 100 g. Substanz 38.3 Milligramm-Aequivalente Basen ( $30.0 \text{ Ca} + 5.0 \text{ Mg} + 0.8 \text{ K} + 2.5 \text{ Na}$ ). Auf 100 austauschfähige Basen kommen im Durchschnitt vor: 79 Ca, 13 Mg, 2 K und 6 Na. In den untersuchten Tonböden nehmen die bivalenten Basen die erste Stelle ein und unter ihnen wieder der Kalk. Im Durchschnitt enthielt das Humat der humushaltigen Sandböden auf 100 austauschfähige Basen 76.3 Ca, 13.1 Mg, 3.0 K und 7.6 Na. Auch hier dominieren die bivalenten Basen und unter diesen wiederum der Kalk.

5.) Unter säurelöslichen Basen werden die Mengen Kalk, Magnesia, Kali und Natron verstanden, die bei Behandlung des Bodens mit

starker, kochender Salzsäure in Lösung gehen, unter Abzug von den austauschfähigen Basen und den Basen, die aus den wasserlöslichen Salzen und den Karbonaten herkommen. Unter Totalbasen verstehe ich die Summe von austauschfähigen und säurelöslichen Basen. Alle untersuchten Tonböden haben einen niedrigen Gehalt an säurelöslichem Kalk und Natron (0.251% und 0.270%) gegenüber einem hohen Gehalt an säurelöslichem Kalì und Magnesia (1.340 und 0.826%). Von dem Totalkalk ist etwa 76.9% in der austauschfähigen Form anwesend; die Basen Magnesia, Kalì und Natron finden sich, verschieden vom Kalk, größtenteils in säurelöslicher Form in Tonböden. In den humushaltigen Sandböden steht der Kalk unter den säurelöslichen Basen in erster Linie. Von den Totalbasen kommen in den Tonböden etwa 25%, in den humushaltigen Sandböden etwa 59% in der austauschfähigen Form vor. Im Humat kommen die Basen also größtenteils in der austauschfähigen Form, in dem mineralischen Verwitterungskomplex (Ton) dagegen größtenteils in säurelöslicher Form vor. Die Ursache dieses Unterschieds ist vielleicht in dem Unterschied der Größe der Teilchen des mineralischen und des organischen Verwitterungskomplexes zu suchen.

6.) Die Summe der austauschfähigen Basen in m. Aeq. (S) schwankt bei den untersuchten Tonböden zwischen 23.3—48.9 und bei den humushaltigen Sandböden zwischen 8.4—21.8. Diese Summe hängt in erster Linie von dem Gehalt des Bodens an adsorbierendem Materiale (Ton-Humus) ab; weiter nimmt sie unter dem Einfluß des Pflanzenwachstums und der auslaugenden Wirkung des Regenwassers ab.

7.) Die Folgen des Verschwindens eines Teils der austauschfähigen Basen, welche teilweise von physiologischer, teilweise von kolloidchemischer Art sind, wurden besprochen (Sauerwerden des Bodens, Bildung von Knick- und Humussandstein).

8.) Es würde eine neue Größe in der Bodenkunde eingeführt, der Sättigungszustand des Bodens, welche Größe definiert wurde, als das Verhältnis der Menge adsorptiv gebundener Basen im Boden (S) zu der Menge Basen, die der Boden unter bestimmten Bedingungen binden kann (T). Eine Methode, um die Größe T genau zu bestimmen, ist bis jetzt noch nicht gefunden. Im Hinblick darauf, daß ein Zusammenhang bestehen muß zwischen der Größe T und dem Gehalt des Bodens an Ton-Humus, ist angenommen, daß T annähernd dem Gehalt an Ton-Humus proportional ist. Die auf diese Weise berechnete Größe, die also den Sättigungszustand nur annäherungsweise proportional ist, liegt bei den Tonböden (wie Tabelle 13. anzeigt) zwischen ungefähr 67 bei jüngeren Polderböden und ungefähr 20 bei sehr alten Knickböden; bei den humushaltigen Sandböden (Tabelle 26) zwischen ungefähr 193 und 64. Es treten also große Unterschiede im Sättigungszustand der Böden zu Tage.

9.) Bemerkenswert ist der niedrige Wert des Sättigungszustandes des frischen Schlammes des Flusses „De Wall“, der wahrscheinlich der Auslaugung durch Flußwasser zuzuschreiben ist. Demgegenüber steht der hohe Sättigungszustand der Kwelderböden.\*)

10.) Das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden wird nicht allein durch den Sättigungszustand des Bodens beherrscht, sondern ebensowohl durch das gegenseitige Verhältnis der austauschfähigen zweiwertigen und einwertigen Basen zueinander. In normalen Tonböden stehen durchschnittlich gegenüber 92 zweiwertigen nur 8 einwertige austauschfähige Basen, während die z. B. von Seewasser verdorbenen Tonböden im Durchschnitt 77 zweiwertige Basen gegenüber 23 einwertigen enthalten. Auch Düngung von Natronsalzen verschiebt das Basen-Verhältnis in die Natron-Richtung. Diese Änderung des Basen-Verhältnisses äußert sich in einer Verschlechterung der Struktur der Tonböden (Bildung von „Natrontonböden“ statt „Kalktonböden“).

11.) Auch der organische adsorbierende Bodenkomplex (die Humussubstanz) unterliegt dem Einfluß der Änderung des gegenseitigen Verhältnisses der austauschfähigen Basen. Bei Einwirkung z. B. von den Natronsalzen des Seewassers oder von Chilisalpeter werden hauptsächlich Calciumhumate (Gele) in Natriumhumate (Sole) umgesetzt. Die Anwesenheit dieser Humussole in durch Seewasser verdorbenen Böden zeigt sich bei deren Extraktion mit Wasser. Normale „Kalkböden“ geben, auch wenn sie reich an Humus sind, wie z. B. die Schwarzerde aus der Ukraine, nahezu farblose bis hellstrohgelb gefärbte Extrakte; die Extrakte von kranken „Natrontonböden“ sind gelb bis dunkelbraun gefärbt, trotzdem diese Poldertonböden ziemlich arm an Humus sind.

12.) Die Kwelderböden sind „Natrontonböden“, wie keine andere. Dank der porösen Struktur dieser Kwelderböden machen frisch eingedeichte Polder bei guter Behandlung keine kränkliche Periode durch, wie das mit den vom Seewasser überschwemmten alten Tonböden der Fall ist.

13.) Die mögliche Bedeutung der austauschfähigen Basen für die Pflanzenernährung wurde hervorgehoben. In besonderem Grade leitet das „Kalk-Kali-Gesetz“ von Ehrenberg die Aufmerksamkeit auf den großen Unterschied zwischen dem Gehalt an adsorptiv gebundener Kalk und Kali in Tonböden und im allgemeinen auf das gegenseitige Verhältnis der austauschfähigen Basen zu einander. Bei den Kwelderböden, welche verhältnismäßig reich an austauschfähig-

\*.) Kwelderböden sind noch nicht eingedeichte Salzwasserablagerungen, welche mit Gras bewachsen sind.

gem Natron und arm an austauschfähigem Kalk sind, wäre von einem „Kalk-Natron-Gesetz“ zu reden.

14.) Die Frage, ob eine Wechselwirkung zwischen den austauschfähigen und den säurelöslichen Basen besteht, wurde besprochen.

15.) Am Schluß wurde nochmals der überwiegende Einfluß, den die austauschfähigen Basen bei verschiedenen Prozessen im Boden ausüben, hervorgehoben.

---

#### Anmerkungen.

1.) Seite 81. Siehe für die Bedeutung des Ton-Humus-Komplexes im Boden u. a. „Die kolloidalen Stoffe im Boden und ihre Bestimmung“ von Dr. D. J. Hissink, Verhandlungen Intern. Agrogeologenkonferenz, Stockholm 1910.

2.) Seite 82. Aus dieser Definition folgt weiter, daß die Teilchen, die nicht austauschfähig sind, auch nicht als adsorptiv gebunden angesehen werden dürfen. Siehe „Bijdragen tot de kennis van de adsorptieverschijnselen in den bodem“ IV, (ferner zitiert als „Bijdragen“), Chem. Weekblad 16, 1143—1146 (1919) und „Bijdragen“ V, Cultura 31, 402 (1919).

3.) Seite 82. Die Ionendiffusion im Permutit und Natrolith von Günther Schulze, Z. f. physik. Chemie. 89, 168—178 (1915). Auch aus der Tatsache, daß die sehr kleinen Bodenteilchen eine elektrische Ladung besitzen, ist der Schluß zu ziehen, daß an der Oberfläche dieser Teilchen — also adsorptiv gebunden — Ionen vorkommen.

4.) Seite 82. „Bijdragen“ III, Chem. Weekblad 16, 1129 (1919) und „Bijdragen“ V, Cultura 31, 397—398 (1919).

5.) Seite 82. Siehe Centralblatt für Min., Geol., und Paläon., 1914, 273—279 und 299—306.

6.) Seite 82. W. Ostwald gibt in seinem Buch „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ (1916), Seite 196, in der Anmerkung 105 eine Uebersicht über die verschiedenen Meinungen über diesen Punkt. Ueber den gegenwärtigen Stand dieser Frage vergl. auch: Kolloid Zeitschrift 26, 1—10 (1920): „Ueber Lösungstheorie und Suspensionstheorie“ von R. Zsigmondy.

7.) Seite 83. Siehe Referat in Cultura, Januar 1920 und Int. Mitt. für Bodenkunde 10, 14—24 (1920).

8.) Seite 83. Ueber Literatur und Methode sei verwiesen auf das Handbuch von J. König: „Die Untersuchung landw. und gewerblich wichtiger Stoffe“, 1911, Seite 60.

9.) Seite 84. Ueber den Begriff adsorptiv ungesättigter Boden siehe R a m a n, „Bodenkunde“ und auch meinen Vortrag in der 27. Jahresversammlung der Technologischen Gesellschaft zu Delft 1917/1918.

10.) Seite 84. Freie Adsorption (Austausch gegen H-Ionen) und verdrängende Adsorption (Austausch gegen K-, Na-, NH<sub>4</sub>-, Mg-Ionen) finden gleichzeitig statt, sowohl bei Behandlung des adsorptiv ungesättigten Bodens mit einer Salzlösung, als z. B. mit einer Lösung von Ca(OH)<sub>2</sub>. Der Verlauf dieser Reaktion und der Gleichgewichtszustand, welcher eintritt, hängen von verschiedenen Faktoren ab. So findet z. B. bei Behandlung eines stark ungesättigten, an Basen armen Hochmoorbodens mit einer KCl-Lösung so gut wie keine verdrängende Adsorption statt und überwiegt die freie Adsorption (Austausch gegen H-Ionen). Bei Behandlung jedoch eines Bodens, dessen Silikat-Humat-Komplex reich an Basen ist, mit einer KCl-Lösung ist die verdrängende Adsorption (K-Ionen aus der Lösung gegen Basen aus dem Boden) die Hauptsache. Doch werden auch hier H-Ionen aus dem Boden gegen K-Ionen aus der Lösung ausgetauscht (sogenannte freie Adsorption); die Lösung wird saurer und zwar desto saurer, je adsorptiv-ungesättigter der Boden ist. Die feste Phase, der Boden selbst, wird hierbei alkalischer; erstens weil H-Ionen aus dem Boden gegen K-Ionen aus der Lösung austauschen. Beim Auslaugen des Bodens mit einer KCl-Lösung wird das Gleichgewicht



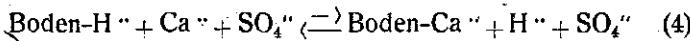
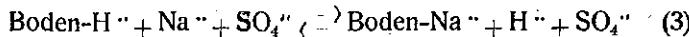
mehr und mehr nach rechts verschoben; der Boden wird weniger ungesättigt und auch weniger sauer. Zu gleicher Zeit geht ein Umtausch der Ca-, Mg- und Na-Ionen des Silikat-Humat-Komplexes des Bodens gegen K-Ionen aus der KCl-Lösung vor sich. Hauptsächlich werden dabei Calciumaluminatsilikate und Calciumhumate in die korrespondierenden Kaliumverbindungen umgesetzt. Wässrige Suspensionen derartiger „Kaliböden“ reagieren auch alkalischer als die Kalkböden, aus denen sie entstanden sind (siehe auch Anmerkung (76), weil die Kaliumaluminatsilikate und -humate löslicher sind als die Calciumsalze, wobei es dahin gestellt bleibt, ob es sich hier um wahre oder kolloide Lösungen handelt. In diesem Zustande befinden sich die Kwelderböden, welche regelmäßig vom Meerwasser ausgelaugt werden. Ich habe diese Böden dann auch sehr reich gefunden an austauschfähigen Basen und darunter an Natron. Weiter geben diese Böden wässrige Bodenextrakte, welche von Humaten dunkelgefärbt sind (siehe diese Arbeit, Seite 133).

Weil es sich hier um eine Ionenreaktion handelt, muß das Gleichgewicht von der Stärke der Säure beeinflußt werden. Bei Behandlung eines adsorptiv-ungesättigten Bodens (Boden-H<sup>·</sup>) mit z.

B. Kaliumacetat oder Ammoniumcarbonat werden mehr K oder NH<sub>4</sub> gebunden, als bei Behandlung mit Salzen von starken Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Siehe auch Anmerkung 12. Das Gleichgewicht



wird nach rechts verschoben; es wird bei (2) mehr Säure in Freiheit gesetzt als bei (1). Nach Abfiltrieren der Lösung muß beim Titrieren mehr Lauge verwendet werden. Trotzdem kann die Wasserstoffionenconcentration (PH) im Falle (1) saurer sein als im Falle (2), eben weil die Essigsäure eine schwache Säure ist. Auch die verwendete Base ist von Einfluß auf den Gleichgewichtszustand:



Das Gleichgewicht (4) wird weiter nach rechts verschoben werden als (3); bei Behandlung des Bodens mit einer CaSO<sub>4</sub>-Lösung reagiert die Lösung saurer als bei Behandlung mit einer gleich starken Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Dies ist z. B. von Bedeutung bei der Düngung mit Natronsalpeter und Kalksalpeter.

Bei Behandlung eines adsorptiv-ungesättigten Bodens mit einer Lösung z. B. von Ca(OH)<sub>2</sub> findet in erster Linie Austausch von H-Ionen aus dem Boden gegen Ca-Ionen aus der Lösung (s. g. freie Adsorption) statt. Doch wird auch hier Kalk aus der Lösung gegen Austausch anderer Basen aus dem Boden (Kali, Natron, Magnesia und, wenn anwesend, Ammoniak) gebunden (verdrängende Adsorption). Weil aber der Gehalt an adsorptiv gebundenen K-, Na-, Mg-, NH<sub>4</sub>-Teilchen in normalen Böden nur gering ist, ist die verdrängende Adsorption bei Behandlung des Bodens mit Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung nur gering. Ich habe dieselbe bei Behandeln normaler Tonböden mit Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösungen im Laboratorium nicht feststellen können. Bei den unlängst erschienenen Veröffentlichungen (The liberation of native soil potassium induced by different calcic and magnesic materials, as measured by lysimeters leachings) im Soil Science 8, 337—396 (1919), kommt W. H. Mac Intire zu dem Schluß, „It is pointed out that deductions from laboratory studies have led to the assumption that lime may be considered as a liberant of native soil potassium, to the extent of benefiting plant growth“. — Sobald jedoch der Boden größere Mengen an K-, Na-, Mg- oder NH<sub>4</sub>-Ionen enthält, wird die verdrängende Adsorption dieser Ionen gegen Ca-Ionen bei Behandeln des Bodens mit einer Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung merkbar. In Verbindung hiermit teile ich noch folgendes mit: Bei Behandlung eines Ammonium-Tones (Seite 123) mit einer Kalklösung ging eine ansehnliche Menge Ammonium in Lösung. Das führt zur Vermutung, daß auch die schwächer gebundenen Na-Ionen bei Behandlung des Bodens mit einer Kalklösung in Lösung gehen werden.

Diese Frage ist von praktischer Bedeutung für die durch Seewasser überfluteten Böden, die (siehe Seite 128 § 11) reich an adsorptiv gebundenem Natron sind und deren Besserung vom Ersatz eines Teiles der adsorptiv gebundenen Na-Ionen durch Ca-Ionen abhängt. Vergleichende Feldversuche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaSO}_4$  haben ergeben, daß  $\text{CaSO}_4$  besser wirkt. Das liegt auch auf der Hand, denn bei Behandlung mit einer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bindet der Boden in erster Linie Kalk durch freie Adsorption, während nur in geringem Maße verdrängende Adsorption der Na-Ionen aus dem Boden gegen Ca-Ionen aus der Lösung stattfindet. Die Ca-Ionen der  $\text{CaSO}_4$ -Lösung verdrängen aber hauptsächlich Na-Ionen des Bodens und nur wenig H; die verdrängende Adsorption überwiegt hier bei weitem die freie Adsorption. Dieser Unterschied zwischen der Einwirkung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und  $\text{CaSO}_4$ -Lösungen auf „Natron-Ton“ muß noch im Laboratorium untersucht werden.

Bei Einwirkung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung auf Natriumpermutit findet natürlich auch verdrängende Adsorption statt (Na-Ionen aus dem Permutit gegen Ca-Ionen aus der Lösung). Ist der Permutit adsorptiv ungesättigt, dann werden auch Ca-Ionen „frei“ vom Permutit (also gegen Austausch von H-Ionen) adsorbiert.

Es sei nachdrücklich hervorgehoben, daß vieles in Obenstehendem noch Theorie ist. Jedoch sind schon verschiedene dieser Theorien bei einer Untersuchung unter Mitwirkung von Dr. J. a. c. van der Spek, über welche bald berichtet werden kann, bestätigt worden.

11.) Seite 84. Vgl. für die Humusverbindungen van Bemmelen, „Die Adsorption“ (1910), Seite 139, und für die Tonsubstanz Hissink: „Het Bodenkalkvraagstuk“, Cultura 27, 291 (1915).

12.) Seite 84. Ueber das Adsorptionsvermögen humoser Medien von Alfred König (Bremen); Landw. Jahrbücher 11, 9 (1882). Siehe auch van Bemmelen: „Die Adsorption“, Seite 87—89.

13.) Seite 85. Studien über die Bodenadsorption von Dr. Wilhelm Pillitz; Z. f. anal. Chemie 14, 55—71 und 282—297 (1875). Auch die Polemik von Knop (Seite 241 u. w.).

14.) Seite 85. Mitteilungen aus dem Agricultur-chemischen Laboratorium Tokio von O. Kellner, IX und X; die landw. Versuchsstationen 33, 349—369 (1887).

15.) Seite 86. Die Kalkverbindungen der Ackererde und die Bestimmung des assimilierbaren Kalkes im Boden von Dr. Dietrich Meyer; Landw. Jahrbücher 29, 913—1000 (1900). Auch Chem. Weekblad 3, 77—78 (1906).

16.) Seite 87. Calcium compounds in soils by F. C. Shorey, Frey and Hazen, J. of Agric. Research 8, 57—77 (1917). Auch Int. Mitt. f. Bodenkunde 7, 251—252 (1917).

- 17.) Seite 88. Siehe die Publikation von König, Anmerkung 12.
- 18.) Seite 89. Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie II, 2 (1905), Seite 157.
- 19.) Seite 91. Aus diesem Grunde ist bei der Methode der mechanischen Bodenuntersuchung, d. i. die Methode, die das Ziel hat, die Bodenteilchen in Gruppen verschiedener Größe zusammenzufassen, so viel Wert auf die Vorbehandlung der Bodenproben zu legen. Siehe die „Methode der mechanischen Bodenuntersuchung“ von D. J. Hissink, Jaarverslag Vereeniging „Studiebelangen“ Wageningen (1915—1916, Seite 41—80); auch Int. Mitt. für Bodenkunde XI, § 1—11 (1921).
- 20.) Seite 92. Siehe Chem. Weekblad 16, 1141 (1919); auch Biedermanns Zentralblat, und diese Mitteilungen 10, 20—23 (1920).
- 21.) Seite 95. Ueber Permutite siehe u. a. Chem. Weekblad 6, 171—177 (1909) und „Jaarverslag Natuurwetenschappelijk Gezelschap“ zu Wageningen, 12. Oktober 1915. Ich meine, daß ich hier einen Kalzium-Permutit mit ungefähr 5% Gesamt-CaO benutzt habe. Die Menge austauschfähigen Kalkes ist nicht bestimmt.
- 22.) Seite 100. Die benutzte Methode siehe Anmerkung 19.
- 23.) Seite 102. Decomposition of soil carbonates by W. H. MacIntire, Tennessee Agr. Exp. Station; Journ. of Agric. Research, III (1914).
- 24.) Seite 102. The affinity of MgO for silica is such that soils — long since alkaline from excessive treatment of CaCO<sub>3</sub> — are able to dissipate the CO<sub>2</sub> of MgCO<sub>3</sub> under sterile moist conditions.
- 25.) Seite 109. Ueber die angewandte Methode siehe: „Ueber die Bedeutung und die Methode der chemischen Bodenanalyse mit starker heißer Salzsäure von D. J. Hissink, Int. Mitt. für Bodenkunde 5, 1—24 (1915). Auch Anmerkung 1.
- 26.) Seite 112. „De Bodem“ von D. J. Hissink in Dr. K. W. van Gorkom's Oost Indische Cultures I, 62—63 (1917).
- 27.) Seite 113. So enthält beispielsweise die Terra rossa von Zupanjac keine Basen; vergl. „Limburgsche Kleefgrond en Terra rossa“ door D. J. Hissink; Verhandelingen Geol. Mijnb. Genootschap voor Nederl. en Kol., Geologische Serie, II, 197—221 (1917).
- 28.) Seite 113. Vortrag in Delft (Anmerkung 9) und Cultura (Anmerkung 4).
- 29.) Seite 114. Naima Sahibom, Kapillaranalyse kolloider Lösungen, Kolloidchem. Beihefte 2, Heft 3—5 (1910).
- 30.) Seite 114. „De Bodem“ (Anmerkung 26), Seite 72.
- 31.) Seite 116. Vortrag in Delft (Anmerkung 9), Seite 137.

32.) Seite 116. Hiermit steht in Beziehung, daß Teilchen größer als 0.02mm. so gut wie nicht ausflocken. Vergl. „Dimensionen“ (Anmerkung 6), Seite 197.

33.) Seite 119. In meinem Delft'schen Vortrag (Anmerkung 9) sind einige vorläufige Zahlen der Proben B 54, 56 und 38 aufgenommen. Ich habe von diesen Proben den „Kalkfaktor“ bestimmt („Het Bodemkalkvraagstuk“, Cultura 1915), d. h. die Anzahl Gramm Kalk (CaO), die nötig ist, um bei 100 Gramm Boden und bei 250 ccm Wasser die Stärke des Bodenfiltrates auf 0.002 normal zu bringen. Bei den Proben B 54, 56 u. 38 betrug diese Anzahl Grammen je 0.9—0.7 und 1.5 (vielleicht noch etwas mehr). Es ist nun die Frage, ob der Boden dann mit Kalk gesättigt ist. Nimmt man aber an, daß dies der Fall ist, dann beträgt die Anzahl Milligramm-Aequivalente, um 100 Gramm Boden zu sättigen (T—S) je 32.2—25.0—53.5 und da S nach Tabelle 9 (Seite 108) entsprechend 40.5—43.3—13.5 ist, wird T 72.7—68.3—67.0 und V 55—63—20. Der Sättigungsstand des Süd-holländischen sauren Tones B 38 ist also sehr niedrig.

34.) Seite 120. Warum ich diese Terminologie damals vorgeschlagen habe, siehe Abhandlungen vom Geol. Mijnb. Genootsch., Geol. Serie, Deel I, Seite 274.

35.) Seite 122. Chem. Weekblad. 16, 1141 (1919).

36.) Seite 123. Het „Bodemkalkvraagstuk“, Cultura 27, 274—275 (1915).

37.) Seite 124. Für Einzelheiten wird verwiesen auf den kurzen Bericht über den Vortrag, den ich 1918 in Groningen über „Die nachteiligen Folgen bei einer Salzwasser-Ueberschwemmung von Tonböden“ gehalten habe, und von dem in Cultura (Januar 1920) und in den Int. Mitt. für Bodenkunde 10, 16 (1920), ausführliche Referate erschienen sind. Vergl. auch Anmerkung 9.

38.) Seite 125. Hierüber ist kürzlich eine Arbeit von W. Ostwald in der Kolloid-Zeitschrift erschienen (Band 26) unter dem Titel: „Ueber die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation, besonders der Suspensioide“ (Seite 28—39 und Seite 69—81). Ostwald kommt zu dem Schluß, daß „die Regel über den Einfluß der Wertigkeit auf das Fällungsvermögen nur eine grobe Ueberschlagsregel ist“ und daß „die Rolle der Wertigkeit als ausschlaggebender Faktor bei den Koagulationsvorgängen erheblich überschätzt worden ist“. Einwertige Ionen können ein größeres Ausflockungsvermögen (Fällungswert) besitzen als zweiwertige. Die Aufmerksamkeit sei auf die Antwort von Freyndlich, die in kurzem erscheinen soll, hingelenkt. Inzwischen weise ich darauf hin, daß der große Unterschied im Ausflockungsvermögen zwischen ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen für Tonaufschlammungen vorhanden ist (siehe Anmerkung 39), obwohl auch hier die Lyotropie auftritt.

39.) Seite 125. Chem. Weekblad 15, 158 (1918). Siehe auch Referat in Cultura (Januar 1920) und Int. Mitt. für Bodenkunde 10, 13 (1920).

40.) Seite 126. Ueber die Einwirkung jahrelanger Düngung mit Chilisalpeter siehe Journal of the Chemical Society, Transactions, 85, II (1904), worin auf Seite 950—964 zwei inhaltreiche Abhandlungen von A. D. Hall vorkommen. Es wäre von Wert, die Böden von Rothamsted einer Untersuchung auf adsorptiv gebundene Basen zu unterwerfen.

41.) Seite 126. Methode, siehe Anmerkung 19.

42.) Seite 127. Für weitere Einzelheiten verweise ich auf meinen Vortrag: „De inwerking van zout water op den bodem“ vom 22. März 1916 zu Berkhouwt vor den Verein zur Förderung der Landwirtschaft in Hollands Noorderkwartier (Holland).

43.) Seite 127. Landw. Versuchsstation 19 (1876), Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung des Meerwassers auf den Boden von G. Reinders.

44.) Seite 131. Siehe Anmerkung 6. Es ist hinzuzufügen, daß auch Kalziumhumat, mit Wasser geschüttelt, eine gelbgefärbte Lösung gibt.

45.) Seite 133. Der Schlamm B 600/601 ist noch reich an Salzen des Meerwassers, welche die Humate und auch die Tonteilchen aussflocken. Die Auszüge sind darum klar und nur schwach gefärbt. Nach dem Auswaschen der Salze wird die Farbe der Auszüge dunkler. Vergleiche „die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf die Durchlässigkeit des Bodens“ von D. J. Hissink, Int. Mitt. für Bodenkunde 6, 147 (1916).

46.) Seite 134. Zunächst befremdet es, daß im Kwelderboden und auch im jungen Polderboden gleich nach der Eindeichung die Na-Ionen unter den adsorptiv gebundenen Basen den Hauptplatz einnehmen, während doch die stark poröse Struktur des jungen Polderbodens bekannt ist. In meinem Groninger Vortrag vom Oktober 1918, referiert in Cultura, Februar 1920 und Int. Mitt. für Bodenkunde 10, 16 (1920), habe ich eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch gegeben.

47.) Seite 135. „Bouwstoffen tot de kennis van de kleigronden der provincie Groningen“, Scheik. Verh. en Onderz., herausgegeben von G. J. Mulder, Derde Deel, II, blz. 69. Vergl. auch Hissink, „De Bodem“ (Anmerkung 26) und „Het Bodemkalkvraagstuk“ (Anmerkung 11). Van Bemmel kam zu dem Schluß, daß der Dollard-Ton im Mittel im 23.5 Jahre 1% CaCO<sub>3</sub> verliert. Diese Zahl ist natürlich relativ. So fand Schucht in den stark sandigen Poldern im Südosten des Jadebusens eine Verminderung des CaCO<sub>3</sub>-Gehaltes von 1% in rund 5 Jahren.

48.) Seite 135. In meiner Veröffentlichung, Chem. Weekblad 15, 520 (1918) ist ein Fehler unterlaufen. Der Gehalt von 1.38% austauschfähigen Natrons im Groninger Kwelderboden (B 426) ist zu hoch angegeben. Er ist aber immerhin beträchtlich höher als der Natrongehalt des Polderbodens B 428.

49.) Seite 136. Bei Ueberflutungen von Süßwasset-Ton durch Seewasser steigt der Gehalt an austauschfähigem Natron. Aus hohem Gehalt an austauschfähigen Natron darf also noch nicht geschlossen werden, daß der Ton Salzwasserton ist, während nach meiner Theorie ein geringer Gehalt an Natron auf Süßwasserton hinweist. Dieses Resultat scheint mir nicht unbedeutend. Man vergleiche damit die Untersuchung von Dr. A. H. Blaauw „Die Kieselwiere als „Leitfossile“ für unsere alluviale Böden“, Verh. Geol. Mijnb. Genootschap, Geol. Serie, II, 183—196 (1917). Vergl. „Nachschrift“, Seite 144.

50.) Seite 137. Siehe „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoeken der Rijkslandbouwproefstations“ (ferner zitiert als „Verslagen“) 6, 27 und 28 (1909) und die dort zitierte Literatur.

51.) Seite 137. Ich habe bereits die Aufmerksamkeit („Bijdragen“ V, Cultura 1919, Seite 403—404) darauf hingelenkt, daß die regelnde Einwirkung der Bodenadsorption auf die Konzentration der Bodenlösungen sich nicht auf die im Bodenwasser gelösten Salze erstreckt, sofern nicht eine scheinbare Adsorption, wie z. B. bei der Phosphorsäure, stattfindet.

52.) Seite 137. Mehr hierüber besonders in Mayer's Lehrbuch der Agrikulturchemie, „Die Bodenkunde“ (1905), Seite 112.

53.) Seite 137. Man hat sich wiederholt die Frage gestellt, ob dieses Bindungsvermögen des Bodens nicht so stark ist, daß dadurch die Nährstoffe wenigstens zum Teil über die Dauer einer Vegetationsperiode hinaus für die Pflanzenwurzeln unzugänglich bleiben. Hierüber die „Mitteilungen des landwirtschaftlichen Institutes zu Breslau“ III und IV und auch „Verslagen“ 6, 42 (1909) und 13, 20 (1913).

54.) Seite 137. Siehe „Verslagen“ 6, 41 (1909).

55.) Seite 137. „Quantitative Bestimmung der im Boden vorhandenen adsorptiv gebundenen Basen“ von D. Prianischnikow (Moskau), die landw. Versuchsstationen 7 9/80, Seite 667—680. Auch der kurze Auszug von einem Vortrag in der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Wageningen (Jahresbericht 1914/15).

56.) Seite 138. Am Ende meines Vortrages, den ich im Januar 1915 in Wageningen über das Adsorptionsvermögen des Bodens im Zusammenhang mit den Untersuchungen von Prianischnikow (Anmerkung 55) hielt, entspann sich eine Debatte über die Frage, ob eine bestimmte Wurzel einen bestimmten Ausschnitt der Pflanze

mit anorganischen Nährstoffen versorgt, oder ob sich diese Nährstoffe durch die ganze Pflanze verteilen. Lange hatte man angenommen, daß in der Tat die Gefäßbündel voneinander isoliert sind. Später ist der Beweis geführt, daß jeder Wurzelstrang Wasser in alle oberirdischen Teile der Pflanze liefern kann. Siehe weiter auch F. J. Meyer, Prometheus 27, 391—392 (1916); vergl. auch das Referat im Bot. Centralbl., 1916, No. 41. Die vorstehenden Bemerkungen entlehne ich dankend einer Zuschrift von H.M. Qua nje r, Wageningen.

57.) Seite 138. Vergleiche „Verslagen“ 13, 1—60 (1913). Versuche nach der Art der P r i a n i s c h n i k o w 'schen Versuche mit Ammoniak-Ton, Kalk-Ton, Kali-Ton usw. verdienten ausgeführt zu werden.

58.) Seite 139. M a y e r , „Bodenkunde“ (1905), S. 115.

59.) Seite 139. „Bijdragen“ V, Cultura 31, 402 (1919).

60.) Seite 139. „De zure afscheiding der wortels“ von J. H. A b e r s o n, Mededeelingen van de Rijks H. L. T. en B. bouwschool, Wageningen, Deel I, Seite 126 (1908).

61.) Seite 139. Chem. Zentralblatt, 1919, Band I, Wissenschaftlicher Teil, S. 254 „Kaliwirkung auf schwerem Marschboden im dritten Fruchtwechselumlauf“.

62.) Seite 140. Vergl. „die Landw. Versuchsfelder in der Provinz Utrecht“, 1914 und 1915.

63.) Seite 141. Es wurde bereits darauf hingewiesen, Chem. Weekblad 16, 1129 (1919), daß dies in hohem Maße bei Permutit der Fall ist; Permutite sind also Adsorptionsverbindungen, bei denen stöchiometrische Verhältnisse auftreten.

64.) Seite 142. K u r t K ü h n , „Dispersion, Oberfläche und Adsorption“, Kolloid-Zeitschrift 19, 122—133 (1916).

65.) Seite 143. Um Mißverständnisse zu verhüten, bemerke ich, daß auf die Dauer auch die säurelöslichen Basen durch Regenwasser ausgelöst werden; siehe die Anmerkung 27 und auch meine Abhandlung „Ueber den Laterit“ in „De Indische Mercuur“ vom 15. und 22. Dezember 1916.

66.) Seite 143. „Kort Verslag van landbouwkundige onderzoeken van het Rijkslandbouwproefstation Wageningen“, lopende tot 1 Januari 1912, Seite 26.

67.) Seite 143. Zur Methode siehe den holländischen Text (Seite 210).

68.) Seite 145. Vergl. meine Arbeit über „Vechtboden“, „Verslagen“ 24, 13—140 (1920) und diese Mitteilungen, XI, 166—183; dort auch die Arbeit von E m m e r l i n g .

69.) Seite 150. Aus dem Vorkommen von kleinen Mengen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , darf noch nicht auf die Anwesenheit einer kleinen Menge von Ton geschlossen werden, da Humussole imstande sind, diese kleinen Mengen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu lösen und zu binden.

70.) Seite 150. In meinem Vortrag Stockholm (siehe Anmerkung 1) ist eine Tabelle aufgenommen, welche die molekulare Zusammensetzung der Verwitterungskomplexe A in verschiedenen Tonböden angibt. Auf ein Moleköl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kommen im Mittel ungefähr 0.15 Moleküle  $\text{K}_2\text{O}$ , d. i. auf 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ungefähr 0.07%  $\text{K}_2\text{O}$  (löslich in starker Salzsäure). Vergl. auch Tabelle 10, Seite 10.

71.) Seite 149. Vergl. van Beemelen, „Die Adsorption“, Seite 139. Ich muß jedoch hinzufügen, daß diese Umsetzung nur bei ziemlich stark ungesättigten Böden vorkommt. (Man siehe auch Anmerkung 11 und 12).

72.) Seite 152. In meinem „Vechtrapport“, „Verslagen“ 24 (1920), sind verschiedene Flachmoorböden aufgenommen, die reich an kohensaurem Kalk sind (Tabelle 10, Seite 110).

73.) Seite 155. Bei stark übersättigten Tonböden geht Kalk in die Bodenlösung über und die Bodenkohlensäure führt diesen Kalk in Kalziumkarbonat oder Kalziumbikarbonat über. Das erste Salz ist im Wasser schwer löslich, das zweite besitzt eine Wasserstoffionenkonzentration (PH) von etwa 7. Die Umsetzung von Kalk in mit Kalk stark gesättigten Tonböden in kohlensauren Kalk verläuft selbst in lufttrockenen Böden. In einem mit Kalk behandelten Boden (siehe „Het Bodenkalkvraagstuk“, Cultura, 1915, Boden G II=B 143 II) war nach einiger Zeit ein Teil des adsorptiv gebundenen Kalkes des Bodens in kohlensaurem Kalk umgesetzt.

74.) Seite 156. Die Wirkung der Enzyme hängt vom PH der Lösung ab, so bei der diastatischen Wirkung der Diastase, der gärenden Wirkung der Hefe. Pepsin hat bei einem gewissen Säuregrad des Magensaftes (PH ungefähr gleich 5) eine optimale Wirksamkeit.

75.) Seite 156. Auf Grund der Ergebnisse einiger vorläufiger Untersuchungen, an denen u. a. Dr. J. a. c. van der Spek mitgearbeitet hat, kann unter Vorbehalt mitgeteilt werden, daß unter den Humussäuren, neben sehr schwachen Säuren, auch Säure von mäßiger Stärke vorkommen, deren Dissociationskonstante ungefähr zwischen der der Essigsäure und der Kohlensäure liegt. Ich kann hier nicht unterlassen darauf aufmerksam zu machen, daß die Salze von ähnlich schwachen Säuren infolge der hydrolytischen Dissociation alkalisch reagieren. Um Mißverständnisse zu verhüten, versteh ich unter einer neutral reagierenden Flüssigkeit ohne weitere Indikation, eine Flüssigkeit mit einem PH = 7. Bei Hinzufügen einer

Base zu einer Humussäure-Lösung wird der neutrale Punkt (PH = 7) ziemlich schnell erreicht. Man muß nun nicht meinen, daß alle Humussäure bei dem neutralen Punkt schon gesättigt ist. Diesen Fehler machen z. B. Hudig und Sturm („Verslagen“ 23, 112). Auch die Auffassung, welche diese Forscher auf Seite 110 geben, ist unrichtig. Die Sättigung der Humussäure liegt beim Aequivalentpunkt. Aus den oben erwähnten Untersuchungen von Dr. van der Spek schließe ich, daß die Wasserstoffionenkonzentration bei diesem Aequivalentpunkt bei einem Werte des PH von ungefähr 9—10 liegt. Wie Söhngen und seine Mitarbeiter (siehe „Verslagen“ 21, 135 und 164) vom „neutral reagierenden Kalziumhumat“ sprechen und sagen können, daß „das Natriumsalz der Humussäure neutral reagiere“, ist mir nicht klar. Auf jeden Fall ist es unrichtig. Auch gibt der Ausspruch von Söhngen, Seite 164, daß „die ganze Menge Humussäure per Gramm Glühverlust von allen untersuchten Sand- und Moorböden ungefähr 80 Milligramm  $\text{CaCO}_3$  bindet“, Anlaß zu sehr falschen Schlußfolgerungen. Per Gramm Glühverlust kann mehr als 80 Milligramm  $\text{CaCO}_3$ , d. h. für 100 Gramm Glühverlust mehr als 160 m. Aeq. Base gebunden werden. Dies beweisen meine Zahlen des noch nicht gesättigten Bodens in Tabelle 26. Söhngen macht offenbar denselben Fehler wie Hudig, indem er meint, daß die Humussäure gesättigt ist, wenn als Indikator gebrauchtes Lackmoid sich blau färbt. In diesem Zusammenhang erlaube ich mir die Bemerkung, daß die Resultate von Söhngen von den angewendeten Indikatoren abhängen.

Daß unter den Humussäuren stärkere Säuren vorkommen als die Tonsäuren, ersieht man auch aus dem verschiedenen Verhalten von humushaltigen Böden und Tonböden in Bezug auf den kohlensauren Kalk. Bereits in der Kälte zersetzt der humushaltige Boden den kohlensauren Kalk. Tonboden tut dies nicht. Nach meinen Untersuchungen sind auch stark untersättigte Tonböden selbst bei Kochhitze nicht imstande, kohlensauren Kalk zu zersetzen. Wie bekannt, ist Borsäure noch imstande in der Kochhitze die Kohlensäure aus dem  $\text{CaCO}_3$  auszutreiben (siehe Abegg's Handbuch, III, I, S. 29).

76.) Seite 156. Die wässrigen Bodenauszüge der kranken Tonböden (siehe Tabelle 17) hatten nach einer Untersuchung von Dr. van der Spek alle ein PH von ungefähr 8—8,5.

Die vorstehende Arbeit ist eine Uebersetzung der in holländischem Text erschienenen Arbeit des Verfassers: *Bijdragen tot de kennis van de adsorptieverschijnselen in den bodem. VI. De methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen in den bodem en de beteekenis van deze basen voor de processen, die zich in den bodem afspelen.* „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoeken der Rijkslandbouwproefstations“, No. XXIV, 1920. S. 143—250.

(Siehe Inhaltsverzeichnis auf der nächsten Seite.)

# I \* N \* H \* A \* L \* T

	A b s c h n i t t I	Seite
Historische Uebersicht. Grundlagen der Methode	1. Ueber das Wesen der Basen-Adsorption des Bodens 2. Verschiedene Methoden 3. Allgemeine Bemerkungen zur Bestimmung des Gehaltes an adsorptiv gebundenen Basen	81 81 83 87
	A b s c h n i t t II	
Methode zur Bestimmung der adsorptiv gebundenen Basen in Tonböden	§ 4. Trennung von adsorptiv gebundenen Basen und säurelöslichen Basen in Tonböden, die weder wasserlösliche Salze noch Karbonate enthalten § 5. Trennung der adsorptiv gebundenen Basen von kohlen-saurem Kalk, resp. kohlensaurer Magnesia in Tonböden § 6. Uebersicht der Methode	90 90 96 104
	A b s c h n i t t III	
Der Gehalt niederländischer Tonböden an adsorptiv gebundenen und säurelöslichen Basen	§ 7. Der Gehalt niederländischer Tonböden an austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen § 8. Die säurelöslichen Basen	106 106 109
	A b s c h n i t t IV	
Die Bedeutung der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen in Tonböden	§ 9. Der Gesamtgehalt an austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen § 10. Der Sättigungszustand der Tonböden § 11. Das gegenseitige Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen zu einander § 12. Die Assimilierbarkeit der adsorptiv gebundenen Basen § 13. Gehen säurelösliche Basen in adsorptiv gebundenen Basen über und umgekehrt? § 14. Schlußbetrachtungen. Der überwiegende Einfluß der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen in den Tonböden Nachschrift	112 112 115 123 137 140 143 144
	A b s c h n i t t V	
Humushaltige Sandböden	§ 15. Ort des Vorkommens u. Humusgehalt d. untersuchten Böden 16. Die austauschfähigen Basen 17. Die säurelöslichen Basen 18. Die Geschwindigkeit, mit der Kalk austauscht 19. Schlußfolgerungen 20. Gehalte von humushaltigen Sandböden an adsorptiv gebundenen Basen in Prozenten und in Milligramm-Aequivalenten. Sättigungszustand dieser Böden. Gegen-seitiges Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen	144 145 146 149 151 151 153
Schlußbemerkung		156
Zusammenfassung		157
Anmerkungen		161

