

## **Die kolloidalen Stoffe im Boden und ihre Bestimmung.**

Von Dr. **D. J. Hissink.**  
Wageningen, Holland.

Im Boden, welcher für den Landwirt die Grundlage seines ganzen Betriebes bildet, sind zu unterscheiden Grundkapital und Betriebskapital; und für einen gut geleiteten Betrieb ist es unbedingt notwendig, beide Kapitalien und die Veränderungen, denen sie unterliegen, kennen zu lernen.

Statt von Grundkapital und Betriebskapital, Benennungen, die einer Abhandlung von Prof. Mitscherlich über die Untersuchung des Ackerbodens entnommen sind, kann man auch mit Hilgard sprechen von der permanenten und der temporären produktiven Kapazität des Bodens. Der Begriff Grundkapital ist dann beim Boden identisch mit der permanenten produktiven Kapazität, während der Begriff Betriebskapital der temporären produktiven Kapazität entspricht, also identisch ist mit dem Düngerzustand des Bodens.

Vielfältige Versuche sind in den letzten Jahrzehnten gemacht worden, diesen Düngerzustand des Bodens zu bestimmen. Die meisten laufen auf eine Behandlung des Bodens mit verdünnten Säuren hinaus. Hierzu kommt noch die Methode König, welche beabsichtigt, durch Dämpfen des Bodens (während 5 Stunden bei 5 Atmosphären) die von den Pflanzen aufnehmbaren, also die assimilierbaren Nährstoffe zu bestimmen. Ohne jetzt weiter auf diese Seite der Bodenuntersuchung eingehen zu wollen, möchte ich doch an dieser Stelle aussprechen, dass meiner Meinung nach die Mitscherlichsche Methode der Kohlensäure-Extraktion die meiste Aussicht für die Zukunft bietet.

Auch haben sich viele Forscher bemüht, den »permanent value« Hilgards, die permanente produktive Kapazität des Bodens, also das Grundkapital zu bestimmen. Aber wie verschieden die angewendeten Methoden und die Ansichten dieser Forscher auch sein mögen, sie verfolgen doch eigentlich alle den gleichen Zweck, nämlich das zu ermitteln, was auch der praktische Landwirt andeuten will, wenn er seine Böden in Sand-, Lehm- und Tonböden unterscheidet. Es läuft immer hinaus auf die Bestimmung desjenigen Komplexes, welchen van Bemmelen den amorphen Silikat-Humat-Komplex genannt hat — also auf die Bestimmung der kolloidalen Bodenbestandteile.

In der letzten Zeit ist vielfach die grosse Bedeutung der Bodenkolloide für die Fruchtbarkeit der Ackererde hervorgehoben worden. In erster Linie sei hier hingewiesen auf die vielen Äusserungen auf der ersten, in Budapest im Jahre 1909 abgehaltenen agrogeologischen Konferenz. Auch in der Kolloid-Zeitschrift wird jetzt von vielen Forschern die Bedeutung der Kolloide im Boden besprochen.

Im Hinblick auf diese grosse Bedeutung der Bodenkolloide für unsere Kenntnis der Ackererde, sprechen manche Teilnehmer der ersten agrogeologischen Konferenz (Budapest 1909) die Notwendigkeit aus, den Bestand des Bodens an kolloidalen Substanzen zu bestimmen. Von der Konferenz wird sogar als eine der wichtigsten Fragen zur Bearbeitung für das Jahr 1909/1910 vorgeschlagen: *Die Methoden zur Bestimmung der kolloidalen Stoffe im Boden.*

Es sei mir erlaubt, die bisher angewandten Methoden kurz zu besprechen.

Erstens die alte bekannte Schlamm-Methode. Es ist sogar noch fraglich, ob diese Methode für die Bestimmung der Korngrösse der Bodenbestandteile brauchbar ist; eine Trennung in kolloidale und minerale Bestandteile ist aber mittels dieser Methode nicht möglich, denn bei der Schlämmung können sehr kleine minerale Partikelchen vom strömenden Wasser mitgeführt werden. Ich habe das im § 3 dieser Abhandlung mit einigen Zahlen, die einer von Dr. Leopold in dem Laboratorium der Versuchsstation Wageningen ausgearbeiteten Untersuchung über Geschiebelehm entlehnt sind, verdeutlicht. Dr. Leopold fand z. B. in grauem Geschiebelehm 37 % unverwitterte Mineralfragmente und Quarz, während bei der Schlämmanalyse nur 21 % »Sand« zurückblieb. — Umgekehrt hat sich bei einer Untersuchung van Bylert's von Sand in tropischen Böden ergeben, dass auch »Sand« kolloidaler Natur bei der Schlämmung zurückbleiben kann.

Von Sjollega ist vergebens versucht worden die Kolloidsubstanzen des Bodens von den Mineralfragmenten und Quarzkörnern zu trennen mittels Zentrifugierens.

Auch die Mitscherliche'sche Hygroskopizitätsmethode belehrt uns über den Gehalt des Bodens an Kolloiden; denn als Sitz des Absorptionsvermögens sind eben, wo nicht ganz, dann doch für den bei weitem grössten Teil die kolloidalen Bodenbestandteile zu betrachten. Schon bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure geht dies Absorptionsvermögen der Ackererde stark zurück, falls nach der Behandlung mit Säure die kolloidal abgeschiedene Kieselsäure durch Lauge entfernt wird. So fanden wir beim Geschiebelehm, dass das hygroskopische Wasser der lufttrockenen Erde zu 93 % im von Salzsäure zersetzbaren Silikat-Humat-Komplex gebunden ist.

Neuerdings ist die Aufmerksamkeit auf die histologischen Methoden, besonders auf die Färbungsmethode, gelenkt worden. Die Anwendung von Farbstoffen bei der Bodenanalyse ist nicht neu. Sie gründet sich auf die Tatsache, dass Farbstoffe mit Kolloidsubstanzen schwerlösliche Absorptionsverbindungen bilden. Da auch die Kolloide des Ackerbodens: Kieselsäuregel, Tonerdegel, Eisenhydroxydgel, Humussäuren, sich durchweg sehr stark und ohne weiteres anfärben lassen, ist hierdurch ein einigermaßen brauchbares Determinationsmerkmal gegeben. So kann man mittels Fuchsinfärbung einer Bodenprobe sich in Kürze überzeugen, welche ungefähren Mengen von Kolloidsubstanzen überhaupt in der Probe enthalten sind, indem fast sämtliche Bodenkolloide als stark basophile Körper eine schwarzrote Färbung annehmen<sup>1</sup>.

Während von Cornu dieser Färbungsmethode grosse Bedeutung beigelegt wird, meinen andere, dass sie für den Bodenkundigen nicht ausreichend sei; die Färbungsmethode sei nur bei feinen, einfachen Stoffen durchführbar und auch hier mehr qualitativer Natur.

Ich komme im § 3 auf diese Färbungsmethode zurück.

Es erregt einigermaßen Verwunderung, dass auf der agrogeologischen Konferenz in Budapest die von van Bemmelen angewendete chemische Methode zur Bestimmung der Menge und der Zusammensetzung des kolloidalen Silikat-Humat-Komplexes mit keinem Worte erwähnt worden ist. Trotzdem van Bemmelen seine Arbeiten in zahlreichen, in deutschen Zeitschriften erschienenen, Abhandlungen mitgeteilt hat, hat seine Methode bis vor kurzer Zeit

<sup>1</sup> Siehe auch Journal für Landwirtschaft, 1905, Jahrgang 53.

ausser in den Niederlanden noch keine Nachfolge gefunden, und, was in noch höherem Grade zu bedauern ist, sind auch seine Ansichten über den Aufbau des Verwitterungssilikats kaum durchgedrungen.

Diese Tatsachen liessen es mir wünschenswert erscheinen, die Aufmerksamkeit der Stockholmer Konferenz auf die Arbeiten und Ansichten van Bemmelen's zu lenken. Dies kann in aller Kürze geschehen, da auf die Originalarbeiten van Bemmelen's hingewiesen werden kann.

Ich möchte hier aber vorher nochmals besonders betonen, dass es nur meine Absicht ist, der Konferenz die Arbeiten und Ansichten van Bemmelen's vorzulegen. Ich gehe daher nicht näher auf den theoretischen Unterschied zwischen Kolloiden und Nicht-Kolloiden ein, und es hat mich freut, dass dieses Thema von Herrn Prof. Ramann vorher behandelt ist.

---

§ 1. Die chemische Methode van Bemmelen's zur Ermittlung der Menge und der Zusammensetzung des Verwitterungskomplexes.

Schon vor 50 Jahren wurde von Mulder in seinem leider ziemlich unbekannt gebliebenen Werk »Die Chemie der Ackerkrume« darauf hingewiesen, dass die gelatinösen Stoffe als die für die Fruchtbarkeit wichtigsten Bestandteile der Ackererde zu betrachten seien. Sie sind vorhanden in geringer Menge in armen Sandböden, in grosser Menge in fetten Tonböden. Sie bestehen aus den Humusstoffen und aus Komplexen, in gelatinösem Zustand befindlichen Tonerde-, Eisenoxydul- und Oxyd-Silikaten, welche die vier Basen (Kalk, Magnesia, Kali und Natron) und auch Phosphorsäure in ihren Komplex aufnehmen und darin gebunden halten können.

Besonders van Bemmelen hat sich mit dem Studium des kolloidalen Bodenkomplexes beschäftigt.

Die Bestandteile der Ackererde lassen sich trennen in zwei Gruppen:

- A. die nicht kolloidalen Bestandteile, wozu zu rechnen sind: Quarz, die kristallinen Fragmente von Silikaten; die einfachen Salze, wie Calciumkarbonat, Phosphate, Chlorüre und Sulphate; und

- B. die kolloidalen Bestandteile, nämlich:
- a. die Humussubstanzen;
  - b. das kolloidale Eisenoxyd;
  - c. die kolloidale Kieselsäure;
  - d. die amorphen kolloidalen Silikate.

Die Humussubstanzen bilden einen amorphen Komplex von Zersetzungsprodukten der Kohlehydrate, Eiweisssubstanzen u. s. w.; sie sind mit den kolloidalen Silikatteilchen zusammengebacken, und ausserdem haften sie noch an den kristallinischen Teilchen.

Die Zusammensetzung der amorphen Verwitterungssilikate in der Ackererde ist so gut wie unbekannt. Sie bilden einen Komplex, der schwer zu determinieren ist. Teilweise werden sie durch Salzsäure zersetzt und zwar um so mehr, je stärker die Säure und je höher die angewendete Temperatur ist. Starke Schwefelsäure zersetzt sie wohl vollständig. Bei dieser Zersetzung werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Lösung gebracht; die Kieselsäure scheidet sich kolloidal ab und kann später von verdünnter Lauge gelöst werden.

Hierauf gründet van Bemmelen seine Methode zur Ermittlung der Menge und der Zusammensetzung des Verwitterungssilikats. Es muss jedoch sogleich hervorgehoben werden, dass hierbei keine Trennung in chemische Individuen beabsichtigt wird; dass diese Trennung nicht beabsichtigt werden kann, eben weil der kolloidale Komplex wohl nicht aus einem trennbaren Gemisch von chemischen Individuen besteht. Er ist vielmehr zu betrachten als ein mechanisches Gemenge von Absorptionsverbindungen.

Die von van Bemmelen angewendete Methode lässt sich auf folgende Weise kurz zusammenfassen.

Abgesehen von den Humussubstanzen, den einfachen Salzen, dem kolloidalen Eisenoxyd und der kolloidalen Kieselsäure, unterscheidet van Bemmelen im Boden zwei Teile, das Verwitterungssilikat (abgekürzt V.S.) und das unverwitterte Silikat (U.V.S.), d. h. die unverwitterten kristallinischen Fragmente (Quarz, Feldspat, u. s. w.). Das ganze V. S. wird von dem U.V.S. getrennt mittels Schwefelsäure. Das V.S. ist in zwei Teile zu trennen, a. einen durch Salzsäure und b. einen durch Schwefelsäure zersetzbaren. Wie schon bemerkt ist, wird hier keine absolute Trennung erreicht und auch nicht beabsichtigt. Das ganze durch Salzsäure zersetzbare V.S. (kurz Silikat A genannt) bekommt man durch Kochen mit starker

Salzsäure<sup>1</sup>. Die Lösung wird abfiltriert, und die aus dem Silikat kolloidal abgeschiedene Kieselsäure wird in verdünnter Lauge gelöst. In diesen beiden Lösungen werden bestimmt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SO}_3$ . Die Summe der Prozentgehalte giebt die Menge des durch Salzsäure zersetzbaren V.S.; das Molekularverhältnis der verschiedenen Stoffe auf  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  giebt die Zusammensetzung.

Es muss bemerkt werden, dass die freie Kieselsäure und das freie hydratische Eisenoxyd damit zugleich bestimmt sind, wie auch die löslichen Chlorüre und Sulphate und auch Calciumkarbonat. Beim Vorhandensein von viel  $\text{CaCO}_3$  muss dieser Bestandteil für sich bestimmt werden.

Ganz richtig ist es nicht, hier bloss von Verwitterungssilikat zu sprechen, denn auch die Humussubstanzen halten mineralische Basen absorptiv gebunden. Wird also die Erde mit Säuren ausgezogen, so treten aus beiden — aus Silikat- und aus Humat-Komplex — alkalische Basen in Lösung. Man spricht also besser von Silikat-Humat-Komplex.

Der von Salzsäure unzersetzte Komplex wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt<sup>2</sup> und zur Auflösung der abgeschiedenen  $\text{SiO}_2$  mit Lauge geschüttelt. Der Rest wird mit Fluorwasserstoffsäure behandelt und analysiert und auch mineralogisch untersucht. In einer neuen Probe Erde wird Wasser (lose und stark gebundenes) und Humus (mit Stickstoff) in der üblichen Weise bestimmt.

Ich möchte hier einen Augenblick stehen bleiben bei der Frage nach der Stärke der Salzsäure, mit der gekocht werden muss und nach der Dauer des Kochens.

Das Kochen mit Salzsäure geschieht, wie bemerkt, zu dem Zweck, eine Trennung zwischen den Komplexen A und B zu bewirken. Dass diese Trennung auch einigermaßen so weit es möglich ist, erreicht wird, ergibt sich, wenn man den Boden nach der ersten Behandlung mit Salzsäure aufs neue mit Salzsäure kocht und diese Behandlung eventuell ein drittes Mal wiederholt; wobei natürlich nach jeder Behandlung mit Säure die kolloidal abgeschiedene Kieselsäure in Lauge gelöst werden muss. Es hat sich uns bei dem Geschiebelehm ergeben, dass bei der zweiten Behandlung mit Salzsäure nur sehr wenig Silikat zersetzt wurde, und zwar Silikat

<sup>1</sup> 10 gr. Boden kochen während 2 Stunden mit 150 cc. HCl von 1.19 S.G.

<sup>2</sup> Die Behandlung mit Schwefelsäure geschieht am besten nach der Methode von Alexander Sabeck (Die chemische Industrie, 1902, 25).

einer ganz anderen Zusammensetzung, die mehr Übereinstimmung mit der des Silikats B zeigt. Man kommt deshalb bei zweistündigem Kochen mit Salzsäure gewissermassen zu einem Endpunkt. Aus dieser Tatsache, dass nämlich bei der Behandlung mit starker Salzsäure gewissermassen ein Endpunkt erreicht wird, wonach erst wieder neue Mengen Silikat durch Schwefelsäure zersetzt werden, folgt, dass man doch wohl Grund hat, das Vorhandensein von zwei verschiedenen Boden-Komplexen anzunehmen.

Wie die Analysenergebnisse nach van Bemmelen wiedergegeben werden, kann aus den beiden Tabellen erhellen<sup>1</sup>. Die Tabelle II enthält die Ergebnisse der meisten von van Bemmelen und der Versuchsstation Wageningen untersuchten Muster.

Bei der Bestimmung der Menge der kolloidalen Bodenbestandteile handelt es sich nun um die Frage, ob das Silikat B, d.h. das durch Salzsäure unzersetzte, durch Schwefelsäure zersetzbare Silikat zu den kolloiden oder zu den kristalloiden Bodenbestandteilen zu rechnen ist. Da es in starker Salzsäure unlöslich ist, jedoch von Schwefelsäure zersetzt wird, und weiter in den von van Bemmelen untersuchten Fällen annähernd die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$  hat, nennt van Bemmelen dieses Silikat B kaolinartig. Die schwere Zersetzbarkeit macht es nach van Bemmelen wahrscheinlich, dass dieses kaolinische Silikat kristallinischem Kaolinit näher steht, und vielleicht mikrokristallinisch ist. Es bleibt dann weiter fraglich, ob es ein primäres kolloidales Verwitterungsprodukt des ursprünglichen Silikats ist, welches langsam in ein kristallinisches umgesetzt ist, oder ein primäres kristallinisches Verwitterungsprodukt.

An dieser Stelle sei noch erwähnt die Meinung Atterberg's (Comptes Rendus Budapest 1909, Seite 294) dass, was man in den Tonen und übrigen Bodenarten der kälteren gemässigten Zone bisher als Kaolin bezeichnet hat, richtiger als Glimmerstaub in feinsten Verteilung zu betrachten sei. Kaliglimmer ist ja ein sehr schwer verwitterndes Mineral, und darum müssen die aus der Verwitterung der Granite Nord-Europas entstandenen Tone selbstverständlich reich an Kaliglimmer sein.

<sup>1</sup> Siehe auch die Tabellen in der Abhandlung Dr. Leopold's.

Wichtig ist auch die Meinung Carl Benedick's, die er in seiner Untersuchung über die Umwandlung des Feldspats in Sericit (Kaliglimmer) ausgesprochen hat. Sericit ist nichts anderes als Kaliglimmer, und die Bildung aus Feldspat ist eine ganz gewöhnliche Erscheinung. Es ist klar, dass der Process, mit dem wir es bei der Sericitbildung zu tun haben, ungemein häufig in der Natur vorkommt und dass der Kaliglimmer das schliessliche stabile Produkt einer Reihe von Umwandlungen ist. Dies Mineral selbst scheint, wie Zirkel angiebt, einer Verwitterung im gewöhnlichen Sinne nicht unterworfen zu sein.

Atterberg gründet seine Meinung über das Vorhandensein des Kaliglimmers auf den grossen Gehalt des Schwefelsäure-Extrakts an Monoxyden. Die von van Bemmelen untersuchten niederländischen Tonböden haben aber im Silikat B auf 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  höchstens 0.1 Mol.  $\text{K}_2\text{O}$ , während im Kaliglimmer das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$  wie 1 : 2 : 0.33 ist.

Die Geschiebelehme, die jedenfalls nordeuropäischen Ursprungs sind (siehe die Abhandlung von Dr. Leopold) haben im Silikat B von 0.12 bis 0.25 Moleküle  $\text{K}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Es ist natürlich möglich, dass das Silikat B in der Tat kristallinisch ist. So lange aber kein positiverer Beweis als die Resultate einer chemischen Analyse dafür erbracht werden kann, erscheint es mir empfehlenswerter, es als einen Teil des amorphen Verwitterungssilikats zu betrachten. Es wird auch sehr wichtig sein zu untersuchen, inwiefern das Silikat B für die Fruchtbarkeit des Bodens von Belang ist.

Um das bisher gesagte noch einmal kurz zusammenzufassen, giebt die Menge des lose und fest gebundenen Wassers, die Menge der Humusstoffe, die Menge des Silikats A (wozu dann das kolloidale Eisenhydroxyd und die kolloidale Kieselsäure zu rechnen sind) und die Menge des Silikats B den besten Aufschluss über den Gehalt des Bodens an kolloidalen Bestandteilen.

Von besonderer Wichtigkeit ist es, das Verhalten des Silikats A zu wiederholten Extraktionen mit verdünnter Salzsäure zu ermitteln.

Denn erstens ist es wichtig zu wissen, wie stark das leichter lösliche Silikat und das Humat mit alkalischen Basen gesättigt und wie stark diese Basen gebunden sind. Ich verweise hier auf



die Auseinandersetzungen van Bemmelen's in den Landwirtsch. Versuchsstationen (Bd. 37, Seite 357 ff.).

Zweitens kann wiederholte Extraktion mit Salzsäure von steigender Stärke und Temperatur wichtige Tatsachen betreffs der Zusammensetzung des Silikats A zu Tage fördern, wenn natürlich nur nie ausser acht gelassen wird, dass das Silikat A kein Gemisch von chemischen Individuen ist. (Siehe näheres in § 2).

## § 2. Die Ansichten van Bemmelen's über die Konstitution des Verwitterungs-Komplexes.

Nachdem ich bis jetzt die technische Seite meines Themas berührt habe, also die chemische Methode van Bemmelen's zur Trennung der Komplexe A und B auseinandergesetzt habe, halte ich es für erforderlich, nunmehr die Aufmerksamkeit der Konferenz auf die Ansichten van Bemmelen's über die Konstitution des Verwitterungs-Komplexes zu lenken.

Zum rechten Verständnis der Ansichten van Bemmelen's über das Wesen des Verwitterungskomplexes in der Ackererde muss hier in Kürze dargelegt werden, was unter Absorptionsverbindungen zu verstehen ist, und welchen Gesetzen diese Körper unterliegen.<sup>1</sup>

Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Gels, dass, wenn sie aus einer Lösung sich abgeschieden haben, sie gewisse Mengen von anderen Stoffen binden, welche sich mit in Lösung befinden, und dass ebenso, wenn sie rein abgeschieden sind und nachher mit einer Lösung von anderen Stoffen geschüttelt werden, sie davon einen Teil an sich ziehen. So bindet z. B. die aus einer Wasserglaslösung durch Salzsäure ausgeschiedene Kieselsäure — also der Kieselgel — viel Wasser und Salzsäure.

<sup>1</sup> Dass es sehr notwendig ist, aufs neue die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand zu lenken, wird sich am Ende dieses Paragraphen aus einigen Beispielen ergeben. Schon jetzt sei darauf hingewiesen, dass in Budapest als eine für die Bodenanalyse besonders wichtige Untersuchung genannt wurde: das Studium der Absorptionsverhältnisse an den bisher wichtigsten Gels des Ackerbodens (Kieselgel, Tonerdegel, Humussäure, Eisen- und Manganhydroxyde), während die Arbeiten van Bemmelen's auf diesem Gebiete mit keinem einzigen Wort erwähnt wurden.

Van Bemmelen nennt solche Verbindungen Absorptionsverbindungen und äussert sich auf folgende Weise über diese interessanten Körper: »Die Absorptionsverbindungen bilden sich aus den Komponenten nach inkonstanten Molekülverhältnissen. Sie müssen von den chemischen Verbindungen getrennt werden, sie können oft in diese letzteren umgebildet werden. Die kolloidalen Substanzen bilden solche Absorptionsverbindungen mit Wasser und anderen Flüssigkeiten; mit Basen, Säuren und Salzen, wenn sie mit deren Lösungen zusammen sind. Das Absorptionsvermögen eines Kolloids ist von seinem molekularen Aggregationszustande abhängig und auch für verschiedene absorbierbare Substanzen ein verschiedenes. Die Absorptionskraft nimmt ab, je nachdem das Kolloid schon mehr Substanz absorbiert hält. Das Verhältnis zwischen der Konzentration des Kolloids und der Konzentration der Lösung im Gleichgewichtszustande ist eine komplizierte Funktion dieser Konzentration und der Temperatur. Die absorbierten Substanzen können mit anderen Substanzen in Lösung ausgewechselt werden (Substitution); Basen werden dabei äquivalentsweise gegen Basen aus Salzlösungen ausgewechselt. Kolloide können oft durch ihr Absorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen verursachen».

Der Gang der Absorption ist ein ähnlicher bei Flüssigkeiten wie bei gelösten Stoffen. Die Absorption fängt mit grösser Geschwindigkeit an und nimmt fortwährend ab, je nachdem mehr absorbiert ist. Weiter nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit ab mit abnehmender Konzentration der Lösung. Der Gang der Absorption hat Übereinstimmung mit der Formel  $\frac{dx}{dt} = K(X-x)$ , worin X den Gleichgewichtszustand und x die in jedem Augenblick (t) erhaltene Absorption ist.

Die Auslaugung der absorbierten Stoffe geht in derselben Weise vor sich. Die ersten Mengen Wasser ziehen z. B. verhältnismässig grosse Mengen Salzsäure aus dem durch Salzsäure abgeschiedenen Kieselgel; die letzten Spuren Salzsäure werden von Wasser, selbst bei tagelangem Kochen in Platingefässen, nicht entfernt.

Komplizierter werden die Absorptionsverhältnisse, wenn zwei oder mehr Gels vorhanden sind, z. B. Kieselgel und Tonerdegel. Derartige Kiesel-Tonerdegels können bereitet werden, dadurch, dass man zu einer Lösung von Kieselsäure in Natronlauge, gelöstes

Tonerdehydrat hinzuffügt und das Gemisch auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure teilweise entwässert. Man bekommt dabei ein Gemenge verschiedener Gels und nicht, wie z. B. Gans annimmt, salzartige Verbindungen, denn die Komponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sind nicht in konstantem Molekularverhältnis vorhanden<sup>1</sup>.

Von Gans sind auch künstlich Aluminatsilikate, von ihm Permutite genannt, bereitet worden, durch Zusammenschmelzung von Soda, Kaolin und Feldspat und Auslaugung des Schmelzes mit Wasser. Diese amorphen Körper haben grosse Analogie mit den obengenannten Kiesel-Tonerde-Gels. Die Kraft, mit der diese Permutite Ammoniakstickstoff binden, habe ich festgestellt. Es ergab sich, dass der Stickstoff mit zunehmenden Wassermengen in derselben Weise gelöst wird, wie das mit von den Gels aus einer Lösung absorbierten Stoffen der Fall ist. So fand ich z. B., dass für die Lösung der ersten 15 mgr. N aus 1 gr. Ammoniumpermutit (mit 5.68 % N) 50 cc.  $\text{H}_2\text{O}$  genügen, während für die letzten 15 mgr. N 80 L., d. i. 1600 × soviel nötig sind.

Der Verwitterungskomplex der Ackererde bietet nun grosse Ähnlichkeit mit den oben besprochenen Absorptionsverbindungen. Er ist zu betrachten als ein mechanisches Gemisch von leicht zersetzbaren Absorptionsverbindungen, sowohl mineralischen wie organischen, und von weniger leicht zersetzbaren kolloidalen Komplexen, von denen es noch fraglich bleibt, ob sie als Absorptionsverbindungen oder als chemische Verbindungen in kolloidalem Zustand zu betrachten sind.

Die von Säuren am leichtesten zersetzbaren Teile der Ackererde haben das grösste Absorptionsvermögen, sowohl für Wasser, wie für die wichtigsten Pflanzennährstoffe. Dies Absorptionsvermögen der Ackererde geht denn auch bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure stark zurück, falls nach der Behandlung mit Salzsäure die kolloidal abgeschiedene Kieselsäure durch Lauge entfernt wird.

Das Verwitterungssilikat ist also grösstenteils nicht zu betrachten als ein Gemisch von chemischen Verbindungen m ( $\text{SiO}_2$ ) n ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o (MO) p ( $\text{H}_2\text{O}$ ), worin m, n, o, p ganze, einfache, jedoch variable Zahlen sind, und MO bedeutet  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,

<sup>1</sup> Siehe die von Gans im Jahrbuch der Königl. Preuss. Geologischen Landesanstalt und Bergakademie veröffentlichten Abhandlungen (1905 und 1906). Auch H. Stremme, Ueber Fällungen der gemengten Gels von Tonerde und Kieselsäure, u. s. w., Zentralblatt für Min. und Geol., 1908.

$\text{Na}_2\text{O}$ . Daraus folgt, dass durch wiederholte Extraktion mit Säuren auch keine Trennung in chemische Individuen zu erwarten ist. Auch wenn man bei dieser Extraktion Lösungen von konstanter Zusammensetzung erhält, ist damit für die Zusammensetzung der zahlreichen Teile des zersetzbaren Komplexes noch nichts bewiesen.

Wohl bekommt man durch eine wiederholte Extraktion mit Salzsäure von steigender Temperatur und Stärke ein Bild von der mehr oder weniger grossen Homogenität des Verwitterungskomplexes, und je grösser die Anzahl Extraktionen ist, desto grösser ist die Aussicht, auf typische Besonderheiten zu stossen. So z. B. fand van Bemmelen im vulkanischen Ton (Deli I) im ganzen, durch starke Salzsäure zersetzbaren Silikat ein Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1.81$ , während dieses Verhältnis im leichter löslichen Teile ungefähr gleich 1 war. Dieser vulkanische Ton enthält also eine Menge stark basischen Silikats (alaunerereich), das verhältnismässig leicht durch Salzsäure und auch durch Lauge zersetzt wird.

Wie wenig nun die oben auseinandergesetzten Ansichten van Bemmelen's noch Eingang gefunden haben, möge aus Folgendem erhellen.

Von einigen Schülern Meigen's sind verschiedene Bodenarten nach der von van Bemmelen angewendeten Methode untersucht worden. Es wird aber noch gesprochen von dem Vorhandensein von Orthosilikaten in dem in Salzsäure löslichen Teil, während lediglich aus der chemischen Analyse des in Salzsäure unlöslichen, in Schwefelsäure löslichen Teiles auf das Vorhandensein von Kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) geschlossen wird.

Von Atterberg (Kalmar) sind im Jahre 1909 drei Laterite aus Brasilien untersucht worden. Die salzsäure- und natronlöslichen Bestandteile des Santa Teresa-Laterits zeigten folgende Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$  6.30 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5.91 %,  $\text{F}_2\text{O}_3$  6.68 %,  $\text{CaO}$  0.00 %,  $\text{MgO}$  0.16 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.23 %,  $\text{K}_2\text{O}$  0.64 %. Das Verhältnis zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ist also gleich 1 : 1.81. Atterberg meint nun, dass, da dieses Verhältnis fast dasselbe sei wie in Kaolin, da aber Kaolin in Salzsäure unlöslich und der Gehalt an Monoxyden unbedeutend sei, hier die salzsäurelösliche Form des Kaolins — also der Nakrit — vorhanden sein müsse. Es wäre natürlich nicht unmöglich, dass Nakrit vorhanden wäre, aber

so lange dies nicht auf mineralogischem Wege dargetan ist, darf man, lediglich aus einer chemischen Analyse, nicht auf das Vorhandensein dieses Minerals schliessen.

Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, wie sehr diese Schlüsse mit van Bemmelen's Anschauungen im Widerspruch stehen. Zufälligerweise stimmt das obengenannte Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1.81$  im Santa Teresa-Laterit ganz genau mit demselben Verhältnis der von van Bemmelen untersuchten roten Deli-Erde I überein, welche, wie oben mitgeteilt ist, bei der Analyse eine sehr grosse Menge stark basischen Silikats enthielt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Bauer bei seinen Untersuchungen der Laterite eine gewisse Menge kristallinischen Diaspor annimmt in allen Fällen, wo der Wassergehalt nicht ausreicht, um für die Alaunerde 3 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zu berechnen. Van Bemmelen meint, dass die Laterite, welche zu wenig Wasser enthalten, um für die Alaunerde 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zu berechnen, neben wenig Hydrargillit amorphe  $\text{SiO}_2$ -ärmere Alaunerde enthalten, jedoch keinen kristallinischen Diaspor.

Wie man sieht, ist bis jetzt die Auffassung noch nicht durchgedrungen, dass man die amorphen (kolloidalen) Substanzen, was ihre Zusammensetzung und Konstitution anbetrifft, von den kristallinen unterscheiden muss. Formeln, die nur für kristallinische Verbindungen und auch für Mischkristalle gelten und nur gelten können, werden noch immer angewandt auf ähnliche Substanzen, die im amorphen Zustande sich befinden und Komplexe unbestimmter Zusammensetzung darstellen.

---

§ 3. Vergleich der Schlämmmethode und der Färbungsmethode zur Bestimmung der Bodenkolloide mit der Methode van Bemmelen's.

Wie schon bemerkt ist, erfolgt mittels Schlämmen keine Trennung in kolloidale und minerale Bestandteile.

Erstens können bei der Schlämmung sehr kleine minerale Partikelchen vom strömenden Wasser mitgeführt werden.

So gelangte Dr. Leopold an der Versuchsstation Wageningen bei seinen Untersuchungen von drei Mustern Geschiebelehm zu folgenden Resultaten:

	a. Unverwitterte Mineralfragmente und Quarz.	b. Sand mittels der Schlamm-methode.
Grauer Geschiebelehm I .....	37.4 %	21.2 %
„ „ II .....	53.2 %	41.0 %
Roter „ .....	77.0 %	69.7 %

Die in Tabelle a angeführten Quantitäten sind zweifelsohne mineraler Art; bei der Schlämmung sind also sehr kleine minerale Partikelchen, nach Leopold hauptsächlich Quarz, weggeführt.

Bei einer Untersuchung van Bijlert's von Sand in tropischen Böden hat sich ergeben, dass auch »Sand« kolloidaler Natur<sup>1</sup> bei der Schlämmung zurückbleiben kann.

In Heft 5 der Kolloid-Zeitschrift, Band V (Seite 244) wird von Kurd Endell der Versuch gemacht, den Gehalt an Kolloidsubstanzen in der Ackererde mittels der Färbungsmethode festzustellen, wobei folgendermassen verfahren wird. Die fein pulverisierte trockne Substanz wurde in Kanadabalsam gekocht, nach dem Erhärten in der üblichen Weise geschliffen, zwölf Stunden in eine konzentrierte kalte Lösung von Fuchsin gebracht und schliesslich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Eine ungefähre quantitative Bestimmung wurde durch Ausschneiden und Wägen der schwarzen Teile erhalten.

Es war natürlich sehr interessant, diese neue Methode mit der von van Bemmelen angewendeten zu vergleichen. Herr K. Endell stellte mir gütigst die 2 noch vorhandenen, leider sehr kleinen Stücke der von ihm untersuchten Probe zur Verfügung. Es handelt sich um einen unter 20—30 cm Wiesenboden zu Ton verwitterten Basalt vom roten Moor in der Rhön.

In beiden Stücken befanden sich kleine und sehr kleine Steine, welche mit den Fingern, sogar bei kräftigem Druck, nicht zu zerdrücken waren. Die Steinchen wurden mit grosser Sorgfalt ausgelesen und von anhaftendem Bodenstaub gereinigt; auf 69.195 gr. Erde waren 12.198 gr. Steine vorhanden. Die Steine wurden

<sup>1</sup> »Sand« kolloidaler Natur ist gewissermassen eine *Contradictio in terminis*. Gemeint ist dasjenige, was bei der Schlämmung zurückbleibt, und gewöhnlich als Sand bezeichnet wird, hier aber kein Sand ist.

im Achatmörser zerkleinert. Das Zerkleinern war in dieser Weise bei manchen, namentlich bei den kleineren Steinchen, ziemlich leicht; diese Steinchen zeigten einen breiten, bisweilen bis zur Mitte sich erstreckenden, vom abgeschiedenen Eisenoxyd gebräunten Verwitterungsring. Die grösseren Steine (höchstens ungefähr 2 cm) liessen sich schwerer zerkleinern; sie waren alle von aussen braun, während das Innere noch die graue Basaltfarbe zeigte. Obwohl es sehr schwer ist, einigermaßen genau abzuschätzen, wieviel frischer unverwitterter und wieviel teilweise verwitterter Basalt in den Steinen vorhanden war, kann doch ohne den geringsten Zweifel angenommen werden, dass bei weitem die grösste Hälfte der 12 gr. Steinchen aus frischem, unverwittertem Basalt bestanden habe. Das Muster »Steinchen« muss daher weniger kolloidale Bestandteile enthalten als das Muster »Boden«.

Ich habe den Eindruck gewonnen, dass Herr Kurd Endell bei seiner Untersuchung Boden und Steinchen nicht getrennt hat. Sollte dies der Fall sein, so hätte er bei alleiniger Untersuchung des Bodens ohne Zweifel höhere Zahlen für den Gehalt an Kolloidsubstanzen bekommen, als jetzt bei Untersuchung des Bodens mit Steinchen.

Das Bodenmuster wurde nach van Bemmelen an der Versuchsstation Wageningen von Herrn Assistenten Technologen G. B. van Kampen analysiert und ergab die in Tabelle I mitgeteilten Resultate.<sup>1</sup>

*Prozentuale Zusammensetzung.*

Bei 105° entweichendes Wasser.....	5.40
Stark gebundenes Wasser und Humus (Glühverlust)	11.60
Verwitterungskomplex (A + B) .....	39.86
Unverwitterte Mineralfragmente .....	43.14
Summe	100.00

Wie aus der Tabelle erhellt, sind vorhanden 17 % Wasser (und organische Substanz), 39.86 % Silikat A + B, zusammen also 56.86 % aller Wahrscheinlichkeit nach kolloidale Bestandteile. Der unverwitterte Rest, ad 43.14 %, wurde von Prof. Grutterink,

<sup>1</sup> Ich hoffe später Gelegenheit zu haben, hierauf zurückzukommen und dann auch die Analyse der Steinchen mitteilen zu können.

Tabelle I.

Zusammensetzung							
	des Silikat-Komplexes					der unverwitterten Mineralfragmente in Prozenten. <sup>1</sup>	des Bodens (ohne Wasser und Humussubstanzen) nach der Bausch-analyse in Prozenten.
	A		B		A + B in Prozenten.		
	in Prozenten.	in Mol. auf 1 Mol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	in Prozenten.	in Mol. auf 1 Mol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .			
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	2.10	2.10
SiO <sub>2</sub>	11.84	2.29	4.87	2.17	16.71	37.36	54.07 <sup>2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.78	1	3.79	1	12.57	0.61	13.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.28	0.38	0.64	0.11	5.92	0.90	6.82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.008	0.02	0.004	0.12	—	0.12
CaO	0.23	0.05	0.39	0.19	0.62	0.12	0.74
MgO	0.58	0.17	0.14	0.09	0.72	0.65	1.37
K <sub>2</sub> O	0.34	0.04	1.16	0.33	1.50	0.20	1.70
Na <sub>2</sub> O	n. b.	—	n. b.	—	1.70	1.20	2.90
Summe .....					39.86	43.14	83.00

Delft, gütigst untersucht, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Der Rest bestand hauptsächlich aus Quarz, weiter aus Augit, Feldspat, u. s. w., was mit den Ergebnissen der chemischen Analyse ziemlich gut übereinstimmt. Endell fand für den ungefähren Kolloidprozentgehalt ca. 60 %. Diese Zahl weicht nicht viel ab von den von mir gefundenen 56 %. Nur darf nicht ausser acht gelassen werden, dass von mir ein Muster Boden, ohne Steinchen, untersucht wurde.<sup>3</sup>

Es scheint mir empfehlenswert, bei so geringem Zahlenmaterial keine weiteren Schlüsse zu ziehen und nur zu betonen,

<sup>1</sup> Die Zahlen sind berechnet aus der Differenz der Bauschanalyse und A + B; sie stimmen gut überein mit den Ergebnissen der mineralogischen und chemischen Analyse.

<sup>2</sup> Berechnet.

<sup>3</sup> Es ist mir nicht recht deutlich, ob Endell das Wasser und die alkalischen Basen zu den kolloidalen Bestandteilen rechnet. Es sei bemerkt, dass ich nur 39.86 % wasserfreie kolloidale Bestandteile fand (unter Vernachlässigung des sehr geringen Gehalts an Humussubstanzen).



wie sehr es erwünscht ist, die Methode van Bemmelen's und die Färbungsmethode miteinander zu vergleichen.

Dass mit der Färbungsmethode noch nicht alles ist, wie es sein sollte, erhellt zur Genüge aus der Kritik, die von Kurd Endell in der Kolloidzeitschrift an der Untersuchung von Ashley über »die kolloide Substanz von Tonen und ihre Messung«, geübt worden ist. (Siehe Kolloid-Zeitschrift, Bd. 6, Seite 322).

---

Es war meine Absicht, die Aufmerksamkeit der agrogeologischen Konferenz auf die Untersuchungen und Ansichten van Bemmelen's zu lenken. Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, sie von der Notwendigkeit zu überzeugen, dass jeder Forscher auf dem Gebiete der Bodenkunde gut daran tun wird, die Arbeiten dieses jetzt achtzigjährigen niederländischen Gelehrten zu studieren.

---

*Wageningen*, Reichslandwirtschaftliche Versuchsstation.

---

Der Redner endete seinen Vortrag mit dem Vorschlag: eine Kommission zu ernennen, welche den Auftrag erhält, die typischen Bodenarten nach den verschiedenen Methoden auf ihren Gehalt an Kolloidsubstanz zu prüfen; also miteinander zu vergleichen die Schlammethode, die Methode von van Bemmelen, die Färbungsmethode, die Hygroskopizitätsmethode.

---

Tabella II.

Menge und Zusammensetzung der Komplexe A. und B. (Ohne Wasser und ohne Humus-Substanzen.)

1	Namen und Fundort. (N. = Niederland.)	Prozentualer Gehalt der Erde (Schwefelsäure trocken oder bei 105° C.) an den Kom- plexen A. und B.	Molekulare Zusammensetzung der Komplexe A. und B. auf $Al_2O_3 = 1$ .										Analysiert an der Versuchsstation Wageningen
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Analysiert und mitgeteilt von J. M. van Bemmelen.		
1	Schwerer Meereston aus dem Y. (N.)	A.	25.9	1	3.1	0.48	0.06	0.5	0.16	0.03	0.03	0.019	
		B.	12.9	1	2.2	0.08	0.046	0.04	0.14	0.055	—	—	
2	Leichterer Meereston aus der Zuiderzee zwischen Medemblik und der Insel Wieringen. (N.)	A.	13.3	1	4.8	0.49	0.24	0.85	0.16	0.1	0.032	—	
		B.	7.9	1	2.4	0.04	0.03	0.085	0.094	0.03	—	—	
3	Alluvialer Tonboden, Java (Asien), Residenz Rembang bei der Kenig.	A.	26.6	1	3.0	0.44	0.22	0.20	0.08	0.07	0.014	—	
		B.	10.0	1	2.0	0.03	0.05	0.04	0.05	0.08	—	—	
4	Fetter Flusston, Surinam (Süd-Amerika), an der Küste.	A.	41.8	1	2.7	0.2	0.06	0.24	0.09	0.02	0.006	—	
		B.	21.5	1	2.0	0.03	0.005	0.06	0.17	0.02	—	—	
5	Löss. (Gelderland.) (N.)	A.	9.0	1	3.3	0.44	0.22	0.12	0.06	0.08	0.016	—	
		B.	1.6	1	2.5	0.06	—	—	—	—	—	—	
6	Löss. (Limburg.) (N.)	A.	18.0	1	3.5	0.53	0.18	0.06	0.09	0.08	0.014	—	
		B.	3.9	1	2.0	0.07	—	—	—	—	—	—	
7	Grauer Geschiebelehm I, Winterswijk. (N.)	A.	36.5	1	3.6	0.40	0.025	0.18	0.13	0.015	0.003	—	
		B.	17.7	1	2.1	0.043	0.016	0.17	0.17	0.013	—	—	
8	Grauer Geschiebelehm II, Winterswijk (unter Wald). (N.)	A.	24.3	1	3.8	0.70	0.017	0.19	0.14	0.006	0.004	—	
		B.	15.1	1	2.45	0.048	0.012	0.10	0.12	0.021	—	—	
9	Roter Geschiebelehm, Drente. (N.)	A.	12.9	1	3.3	0.49	0.05	0.20	0.15	0.009	0.007	—	
		B.	6.0	1	2.8	0.067	0.030	0.21	0.25	0.063	—	—	