

D. J. Hissink und Dr. Jac. Van Der Spek,

Groninge

IE BODENAZIDITÄT.

Mit der Theorie der Dissoziation der Elektrolyte, welche Svante Arrhenius im Jahre 1887 veröffentlichte, begann eine neue Epoche der physikalischen Chemie. Eine große Menge von Tatsachen, die der Erklärung harren, wurde mit einem Schlage der Erkenntnis zugänglich. Die große Tragweite dieser Theorie erweist sich aber vor allem darin, daß ihre Konsequenzen jetzt, nach 35 Jahren, sich immer noch vermehren und auch die Anwendung auf dem Gebiete der Bodenkunde stellt eine Reihe solcher Konsequenzen dar (1).

Einige allgemeine Begriffe mögen hier ganz kurz dargelegt werden.

Die Dissoziation des Wassers, welche außerordentlich gering ist, erfolgt nach der chemischen Gleichung:



das heißt, daß Wassermolekeln sich in Wasserstoffionen und Hydroxylionen spalten.

In einem Wasser sind bei 20° Celsius, sowohl H-Ionen wie die OH-Ionen in einer Konzentration von 10^{-7} (ein Zehnmillionstel Gramm-Ion pro Liter, also ein Zehnmillionstel „normal“) vorhanden (2).

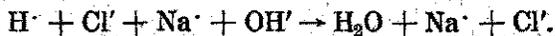
Das Zeichen $[\text{H}^+]$ bedeutet die Wasserstoff-Ionenkonzentration in Grammen pro Liter oder die Wasserstoffzahl. Der Logarithmus der Wasserstoffzahl, ohne das Minuszeichen, wird nach Sörensen der Wasserstoffexponent = pH genannt. Die Wasserstoffzahl von reinem Wasser ist 10^{-7} , der pH von Wasser also = 7.

Die Reaktion von reinem Wasser nennt man neutral. Sind mehr Wasserstoffionen anwesend, ist also $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, so ist die Reaktion sauer; bei Anwesenheit von weniger Wasserstoffionen ($[\text{H}^+] < 10^{-7}$) nennt man die Reaktion alkalisch. Die pH-Werte kleiner als 7 deuten auf saure Reaktion, die pH-Werte größer als 7 auf alkalische Reaktion.

Eine Säure ist ein Stoff, welcher in wässriger Lösung Wasser-

stoffionen bildet; ein Stoff, deren Molekeln also den Drang haben, Wasserstoffionen in wässriger Lösung abzuspalten. Zwischen den verschiedenen Säuren bestehen nun große Unterschiede in Bezug auf diesen Spaltungsdrang. Die Molekeln der starken Säuren sind in verdünnten Lösungen nahezu völlig gespalten, völlig ionisiert; der pH einer zehntelnormal HCl-Lösung ist ungefähr gleich 1. In einer zehntelnormal Borsäure-Lösung, mit ebensoviel abspaltbaren Wasserstoffionen wie in einer zehntelnormal HCl-Lösung, ist jedoch pro ungefähr 10.000 Molekeln nur ein Molekel ionisiert; $[H^+] = 10^{-5}$ oder $pH = 5$. Salzsäure ist eine starke Säure; Borsäure eine sehr schwache Säure.

Wenn zu einer starken Säure eine starke Base hinzugefügt wird, so bildet sich Wasser:



Beim Sättigungspunkt sind in der Lösung also ebensoviel Wasserstoffionen wie in reinem Wasser enthalten; beim Sättigungspunkt reagiert die Lösung neutral. Neutralisationspunkt und Sättigungspunkt fallen also beim Titrieren einer starken Säure mit einer starken Base zusammen.

Beim Sättigen der Borsäure mit Natronlauge bekommt man, der hydrolytischen Dissoziation wegen, eine stark alkalische Lösung ($pH =$ ungefähr 10.5). Eine neutrale Borsäure-Lösung ($pH = 7$) bekommt man schon nach Hinzufügen der zehntel Menge der NaOH, welche zur Sättigung nötig ist. Eine neutrale Borsäure-Lösung ist also stark ungesättigt. Der Sättigungswert der neutralen Borsäure-Lösung ist ungefähr = 10, das heißt daß der pH-Wert der Borsäure-Lösung gleich 7 wird, wenn 10% der zur völligen Sättigung nötigen Menge NaOH hinzugefügt worden ist. Neutralisationspunkt und Sättigungspunkt fallen hier also nicht zusammen.

Es gibt zahlreiche Reaktionen, welche durch die Anwesenheit von H-Ionen (oder natürlich auch von OH-Ionen) beschleunigt werden; z. B. die Hydrolyse der Di- und Polysaccharide, der Fette, u. a. Der Prototyp dieser Reaktionen ist die „Inversion“ der Saccharose durch Säuren (1).

Es ist weiter schon seit sehr langer Zeit bekannt, daß die Azidität (oder die Alkalität) der Lösung einen hervorragenden Einfluß auf die Wirkung der Fermente hat. So wirkt z. B. Pepsin nur in stark saurer Lösung; Wassersuperoxyd (H_2O_2) wird bei kaum saurer, fast neutraler Reaktion durch die Leberkatalase gespalten, u. s. w.

Bei diesen Reaktionen tritt nun ein Optimumgebiet der Azidität der Lösung auf, bald ein ziemlich breites Optimum (Wirkung der Hefe-Invertase bei 50° Celsius auf Saccharose bei wechselnder Wasserstoffzahl), bald ein ziemlich schmales Optimum (Wirkung der Leberkatalase auf H_2O_2) (3).

In allen diesen Fällen muß die Azidität der Lösung durch die Wasserstoffionenkonzentration (die Wasserstoffzahl) gemessen werden.

Es liegt nun auf der Hand, daß der Bodenkundige sich die Frage stellen muß, ob die Azidität des Bodens von Einfluß ist auf die Bodenprozesse, sowohl von chemischer, wie von bakteriologischer und von pflanzenphysiologischer Art. Die Hauptfrage dabei ist, ob bei diesen Prozessen ein Optimumgebiet der Bodenazidität auftritt und vor allem ob dieses Optimumgebiet breit oder schmal ist (4).

Um jedoch die Frage nach dem Einfluß der Bodenazidität beantworten zu können, ist in erster Linie eine gute Einsicht in die Faktoren, welche die Bodenazidität beherrschen, nötig und weiter eine einwandfreie Methode zur Bestimmung der Bodenazidität.

*

Die Bodenbestandteile, welche die Azidität des Bodens beherrschen sind:

1. Die Kohlensäure,
2. der kohlen saure Kalk,
3. die Tonsubstanz,
4. die Humussubstanz.

Ausnahmsweise können weiter noch saure Sulfate vorkommen (5), welche dem Boden eine stark saure Reaktion verleihen (pH-Werte bis 2).

1. Die Kohlensäure (H_2CO_3).

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure. Die Wasserstoffionenbildung der ersten Kohlensäure:



ist ziemlich stark; Dissoziationskonstante (dies ist die scheinbare Dissoziationskonstante) $= 3 \times 10^{-7}$. Eine gesättigte, wässrige Lösung von CO_2 besitzt einen pH-Wert von ungefähr 4. Bei Behandlung dieser Lösung mit Natronlauge sinkt die Wasserstoffzahl schnell. Die Natriumbicarbonat-Lösung reagiert schon alkalisch (pH = ungefähr 8). Bei vollkommener Sättigung der Kohlensäure bis zum Natriumcarbonat (Na_2CO_3), wird die Lösung stark alkalisch (pH = ungefähr 11).

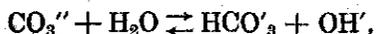
Die geringen Mengen CO_2 in der Bodenlösung werden den pH nur wenig beeinflussen.

2. Der kohlensaure Kalk (CaCO_3).

Die Löslichkeit von CaCO_3 beträgt bei 16° Celsius 14 mg im Liter. Diese Lösung ist stark hydrolysiert ungefähr zu der Hälfte (57%). Das folgende Gleichgewicht stellt sich ein:



Die CO_3 -Ionen vereinigen sich zum Teil mit den H-Ionen des Wassers zu HCO_3 -Ionen, wodurch neue Wassermolekeln Gelegenheit bekommen, sich zu spalten. Das folgende Gleichgewicht stellt sich ein:



die Lösung wird also alkalisch.

Die Konzentration der Ca-Ionen der gesättigten CaCO_3 -Lösung beträgt in Gramm pro Liter (100 g CaCO_3 pro Liter würde eine Konzentration = 1 sein):

$$[\text{Ca}^{++}] = 14 \times 10^{-5};$$

die $[\text{OH}^-]$ ist also $= 0.57 \times 14 \times 10^{-5} = 8 \times 10^{-5}$.

$$\text{pOH} = 4.1 \text{ oder } \text{pH} = 9.9 = \text{nahezu } 10.$$

Eine gesättigte Lösung von CaCO_3 reagiert also ziemlich stark alkalisch (6).

In CaCO_3 -haltigen Böden handelt es sich nun um das System Calciumcarbonat-Calciumbicarbonat-freie Kohlensäure, resp. Calciumcarbonat-Calciumhumat-freie Humussäure. Die Wasserstoffzahl der Bodenlösung hängt von den Konzentrationen der Komponenten dieser Systeme ab. Es würde also rechnerisch sehr schwierig sein, die Gleichgewichtskonzentrationen zu berechnen, auch wenn alle für diese Berechnungen nötigen Daten bekannt wären, was für die Humussäuren nicht der Fall ist. Man muß sich also begnügen mit der Bemerkung, daß wässrige Suspensionen von CaCO_3 -haltigen Böden schwach alkalisch reagieren müssen. Nur in einzelnen Fällen, bei Anwesenheit von geringen Mengen CaCO_3 in stark humushaltigen Böden haben wir eine schwach saure Reaktion (6.2) beobachtet (7).

Die Ton- und Humussubstanz. Wir stehen auf dem Standpunkte,

daß es Ton- und Humussäuren gibt und denken uns die Sache folgendermaßen.

Es ist eine Tatsache, daß der Boden imstande ist, Basen zu binden. Die Ursache dieser Basenadsorption suchen wir in der chemischen Anziehung zwischen den adsorbierten Basen und den Ton- und Humussäuren des Bodens. Die adsorptiv-gebundenen Basen befinden sich an den Oberflächen der Ton- und Humusteilchen. Manche Erscheinungen, auch von kolloidchemischer Art, machen es wahrscheinlich, daß die adsorptiv-gebundenen Basen wenigstens zum Teil in Ionenform vorkommen. Um die Oberfläche der adsorbierenden Ton- und Humusteilchen herum muß man sich eine elektrische Doppelschicht denken, an deren äußeren Seite (Flüssigkeitsseite) sich die Kationen und an deren inneren Seite (Teilchenseite) sich die korrespondierenden Anionen befinden, welche dann wohl aus dem Säurerest der Bodensäuren werden bestehen müssen. Die sich an der äußeren Seite der Bodenteilchen befindenden 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. Die Böden sind aber nicht mit Basen gesättigt. An den Oberflächen der adsorbierenden Ton- und Humusteilchen müssen sich also auch Bodensäuren (Ton- und Humussäuren) befinden, und auch die Molekeln dieser Bodensäuren müssen zum Teil ionisiert sein. An der Flüssigkeitsseite der elektrischen Doppelschicht befinden sich also, neben K-, Na-, Ca- und Mg-Ionen, auch H-Ionen. Diese Wasserstoffionen in der elektrischen Doppelschicht der Ton- und Humusteilchen sind es, welche der wässrigen Bodensuspension einen sauren Charakter verleihen. Der pH-Wert der Bodensuspension wird von der Anzahl der adsorptiv-gebundenen Wasserstoffionen, welche pro Kolloidteilchen anwesend sind, also von dem Dissoziationsgrade und dem Sättigungszustand der Bodensäuren, abhängen. Welches sind nun die Bodensäuren und was ist von ihrer Stärke bekannt?

Am besten ist es die Bodensäuren in zwei Abteilungen zu trennen, nämlich in die Säuren der Tonsubstanz und der Humussubstanz oder kurzweg: in Tonsäuren und Humussäuren.

3. Die Tonsäuren.

Tonsäuren müssen eine Art von Aluminiumkieselsäuren sein (8). Über ihre Stärke ist noch wenig mit Sicherheit bekannt. Bei der Aziditätsbestimmung von holländischen Tonböden, welche keinen CaCO_3 und keinen Humus enthielten, haben wir immer eine kaum saure, fast neutrale Reaktion der wässrigen Bodensuspensionen (pH ungefähr 6.4) bis sehr schwach alkalisch gefunden. Stark unter

sättigte Tonböden, deren Tonsubstanz noch eine große Menge Basen binden konnte, also reich an ungesättigten Tonsäuren war, reagierten sehr schwach sauer ($\text{pH} = 6.4 \text{ \AA } 6.5$). Auf Grund dieser Tatsachen meinen wir berechtigt zu sein, die Tonsäuren der untersuchten holländischen Tonböden als außerordentlich schwache Säuren zu betrachten, welche nur sehr wenig H^+ abspalten.

Es ist natürlich möglich, daß fortgesetzte Forschung das Bestehen von stärkeren Tonsäuren ans Licht bringt. Mehrere Versuche mit humusfreien Tonböden von verschiedener Herkunft und auch mit den Permutiten von Ganßen sind dazu nötig. Um den Gehalt an freien Tonsäuren künstlich zu erhöhen, kann man die Böden und die Permutite z. B. mit CO_2 -haltigem Wasser auslaugen.

4. Die Humussäuren.

Auf Grund der Ergebnisse einiger vorläufigen Untersuchungen kann unter Vorbehalt mitgeteilt werden, daß unter den Humussäuren neben *sehr* schwachen Säuren, auch Säuren von mäßiger Stärke vorkommen, deren Dissoziationskonstante ungefähr zwischen der Essigsäure und der ersten Kohlensäure liegt. Bei Anwesenheit von Humusstoffen kann der Wert der wässerigen Bodensuspension also ziemlich saure Werte, bis 4 ungefähr, erreichen.

Zwischen Ton- und Humussäuren besteht also ein sehr großer Unterschied. Die Tonsäuren sind äußerst schwache Säuren; unter den Humussäuren kommen ziemlich starke Säuren vor. Diesen Unterschied ersieht man auch z. B. aus dem verschiedenen Verhalten von humushaltigen Böden einerseits und Tonböden andererseits in Bezug auf den kohlensauren Kalk. Bereits in der Kälte zersetzt der genügend ungesättigte humushaltige Boden den kohlensauren Kalk. (Methode Tacke-Stücking) Tonboden tut dies nicht. Nach unseren Untersuchungen sind die stark untersättigten, humusfreien Tonböden in Holland selbst bei Kochhitze nicht imstande, wägbare Mengen Kohlensäure aus den CaCO_3 auszutreiben (9).

Die Ton- und Humussäuren sind im Boden mehr oder wenig mit Basen gesättigt. Völlig mit Basen gesättigte Böden würden wegen der hydrolytischen Spaltung stark alkalisch reagieren. In humiden Klimaten kommen nur mehr oder wenig stark ungesättigte Böden vor. Ob im ariden Klima völlige Sättigung erreicht wird, muß dahingestellt bleiben, scheint uns aber nicht wahrscheinlich.

Unter den Basen, welche die Bodensäuren adsorptiv sättigen, spielt der Kalk die Hauptrolle (10). Es kommt hier nur der adsorptiv gebundene oder austauschfähige Kalk in Betracht. Je weniger adsorptiv gebundenen Kalk der Boden besitzt (im Vergleich mit der totalen Menge T,

welche der Boden binden kann, siehe auch Seite 14) je ungesättigter der Boden also ist, desto saurer reagieren die wässrigen Bodensuspensionen.

Der Sättigungszustand der *Tonsubstanz* der untersuchten holländischen Tonböden hat nur wenig Einfluß auf die Azidität der wässrigen Bodensuspension, eben weil die Tonsäuren solche äußerst schwache Säuren sind. Die untersuchten, humusfreien Tonböden reagieren, auch wenn sie stark untersättigt sind, nur sehr schwach sauer. Enthält die Tonsubstanz genügend Kalk, so wird die Reaktion neutral bis schwach alkalisch. Der Einfluß des Kalkgehaltes auf die Wasserstoffzahl ist jedoch sehr gering.

	pH	
Die Tonsubstanz ent-	{ 1.0 7.2 }	Tonböden, frei von
hält CaO in Prozenten	{ 0.4 6.4 }	Humus und CaCO ₃

Bei humushaltigen Böden liegt die Sache in quantitativer Hinsicht anders. Bei geringem Kalkgehalt der Humussubstanz reagieren die Böden ziemlich sauer. Je mehr Kalk der Humus enthält, je gesättigter die Humussubstanz also wird, desto weniger sauer wird die Bodenreaktion.

	pH	
	ungefähr	
Die Humussubstanz	{ 1.4—1.9 5 }	Humushaltige Böden, frei
enthält CaO in	{ 2.4—3.0 6 }	
Prozenten (Siehe-	{ 4.6—4.7 7.5 }	
Tabelle I).		Mischungen von Sand und Hochmoorhumus).

Eine ziemlich saure Reaktion von 6 oder geringerem pH-Wert rührt also in normalen holländischen Böden, die frei von z. B. sauren Sulfaten sind, von Humussäuren und deren Verbindungen (mit Eisenoxyd, Tonerde) her.

An der Groninger Versuchsstation (Abteilung für Bodenuntersuchung) ist eine große Zahl der meist verschiedenartigen holländischen Bodenarten auf ihre Wasserstoffzahl untersucht. Die Bestimmung fand auf potentiometrischen Wege, also mittels der Gaskettenmethode, statt. Entsprechend der obenmitgeteilten theoretischen Erörterungen ist die Wasserstoffzahl der wässrigen Bodensuspensionen gemessen.

Der Exponent der Filtrate (11) ist immer weniger sauer z. B. (7. 59—7. 74; 5. 54—6. 2. 3; 6. 09—7. 39; 7. 09—7. 52.) Auf Einzelheiten der Methode soll hier nicht näher eingegangen werden. Nur möchten wir auf folgende Punkte die Aufmerksamkeit lenken.

1. *Konzentration.* Die pH-Werte wurden bestimmt bei Anwendung von 60 g. Boden auf 200 ccm H₂O. Je mehr Boden zur Anwendung kommt, um so geringere Zahlen für den pH-Wert bekommt man, vor allem bei nassen und humusreichen Böden.

2. *Das Trocknen des Bodens.* Die in der Tabelle I. mitgeteilten pH-Werte sind gefunden bei Anwendung von luftrocknem Boden. Bei Anwendung des frischen, feuchten Bodens werden, vor allen bei humushaltigen Böden, immer sauerere Werte gefunden als nach dem Eintrocknen (feucht 5·40—trocken 6·16; 5·55—6·87; 5·00—5·32; 5·03—5·59). Bisweilen sind die Unterschiede ziemlich groß.

Aus obenstehendem geht schon deutlich hervor, daß es auch in Hinsicht auf die Methode zur Bestimmung der Bodenazidität nötig sein wird, Vereinbarungen zu treffen.

Eine Auswahl der untersuchten Böden ist in untenstehender Tabelle I. mitgeteilt. Die Tabelle enthält:

Die Nummern und näheren Angaben der Bodenproben, den Gehalt der Böden an Humus und CaCO₃, den Gehalt der organischen Substanz an Kalk und schließlich den Wasserstoffexponenten (den pH-Wert). Die Zahlen der fünften Reihe (austauschfähiger Kalk der organischen Substanz) geben nur bei den tonfreien Böden der ersten vier Rubriken (Bodenproben B 1006—B 968) den Gehalt der organischen Substanz an CaO wieder. Bei den humusreichen Tonböden (Rubrik 5, Bodenproben B 800—908) ist der Kalk teilweise in der Tonsubstanz, teilweise in der Humussubstanz gebunden. Die Zahlen der fünften Reihe geben hier also nur annäherungsweise den Gehalt der organischen Substanz an Kalk wieder. Bei der sechsten Rubrik (Tonböden mit wenig und sehr wenig Humus) ist statt des Humusgehaltes der Gehalt an Tonsubstanz (Partikel kleiner als 0·02 mm, also Fraktion I + II nach Atterberg) angegeben und dementsprechend in der fünften Reihe der Gehalt der Tonsubstanz an austauschfähigem Kalk.

BESPRECHUNG DER RESULTATE.

Rubrik I. Hochmoorhumus. Der nahezu reine Hochmoorhumus (Aschengehalt der Trockensubstanz 0%) reagiert stark sauer (pH=4).

Rubrik II. Die Talböden (Mischungen von Sand mit Hochmoorhumus) reagieren je nach dem Kalkgehalt der organischen Substanz von sauer (pH=5) bis schwach alkalisch (pH=7·5).

Rubrik III. Flachmoorböden. Die CaCO₃-Bestimmungen in den stark-humushaltigen Böden geben vielleicht etwas zu hohe Werte. Darum sind die CaCO₃-Gehalte von 0·8% und 0·7% in Klammern gesetzt. Die

TABELLE I.

Azidität von holländischen Böden.

Bodenprobe B. No	Nähere Angaben der Bodenproben	Gehalte in Pro- zenten des luft- trocknen Bodens an		Austausch- fähiger Kalk (Ca O) auf 100 g Humus.	Wasserstoff- exponent (p. H.) für wässrigen Bodenextrakt	Boden- probe B. No
		Humus (annä- hernd)	CaCO ₃			
1006	<i>I. Hochmoorhumus</i>	100	0	Spuren	± 4	1006
	<i>II. Hochmoorböden:</i>					
700—701	(Talböden), Sand mit Hochmoor- humus (mehr oder weniger mit Kalk gedüngt).	19—27	0	1.4—1.9	± 5	700—701
479—481		7—8	0	2.4—3.0	± 6	479—481
480—702		7—16	0	4.6—4.7	± 7.5	480—702
898	<i>III. Flachmoorböden</i> (Flachmoorhumus und Sand und ein wenig Ton beigemischt).	69	(0.7)	2.3	4.5	898
156		63	(0.8)	n. b.	5.2	156
179		88	2.2	n. b.	6.2	179
255		20	24.6	n. b.	7.1	255
964	<i>IV. Dünenböden</i> (Bester Boden für die Kultur von Blumen- zwiebeln kranker Boden gesunder Boden kranker Boden gesunder Boden gesunder Boden	4.8	0	0.5	4.0	964
993		3.4	0	3.9	6.1	993
1003		3.7	0.1	5.5	6.7	1003
966		2.34	1.65	6.88	7.27	966
968		2.35	1.62	6.72	7.27	968
997		1.5	0.7	7.4	7.30	997
	<i>V. Humusreiche Tonböden.</i> (Oberkrumen)					
800	Alter Wiesenboden	n. b.	(0.2)	n. b.	5.0	800
338	Alter Wiesenboden	n. b.	(0.1)	n. b.	5.5	338
897	Tonböden mit Flachmoorhumus . .	24	0.5	3.4	5.7	897
888		20	0.7	5.2	6.4	888
885		18	1.2	7.2	7.5	885
902		23	0.7	6.2	7.6	902
908		17	2.1	7.5	7.9	908
Bodenprobe B. No	Nähere Angaben der Bodenproben	Tonsubstanz	CaCO ₃	Austausch- fähiger Kalk (Ca O) auf 100 g. Tonsubstanz	Wasserstoff- exponent (p. H.) für wässrigen Bodenextrakt	Boden- probe B. No
	<i>VI. Tonböden mit wenig und sehr wenig Humus.</i>					
825	Sehr alter Tonboden	61.0	0	0.40	6.4	825
459	Knickschicht	74.7	0	0.54	7.2	459
796	Dollardpolder (eingedeicht 1862)	66.0	8.6	0.96	7.6	796
509	Junger Seepolder	38.1	3.9	n. b.	7.5	509
457	Sehr altes Land, später mit Kalk gedüngt	53.1	1.1	0.98	7.4	457
790	Dollardpolder (eingedeicht 1665)	71.3	0.2	0.93	7.2	790
883	Sandiger Tonboden	22.9	1.1	2.18	8.0	883
787	Tonboden	52.2	0.6	1.07	7.5	787

untersuchten Flachmoorböden besitzen eine ziemlich saure ($\text{pH} = 4.5$) bis sehr schwach alkalische Reaktion ($\text{pH} = 7.1$). Bemerkenswert ist die schwach saure Reaktion ($\text{pH} = 6.2$) von B 179, welcher Boden neben 2.2% CaCO_3 88% Humus enthält.

Rubrik IV. Bei den *Dünenböden* trifft man wieder eine gewisse Art von Parallelismus zwischen Kalkgehalt in der organischen Substanz und Azidität an. Der sehr kalkarme Boden B 964 (0.5% CaO in der organischen Substanz) reagiert stark sauer ($\text{pH} = 4.0$). Mit der Zunahme des Kalkgehaltes ($0.5 - 7.4$) steigen die pH -Werte ($4.0 - 7.3$); die Böden werden weniger sauer und schließlich sehr schwach alkalisch.

Rubrik V. Humusreiche Tonböden. In den alten Tonböden (B 338 und 800) wurde bis jetzt kein Humus bestimmt. Der Kalkgehalt ist gering und dementsprechend sind die pH -Werte ziemlich sauer ($5.0 - 5.5$). Bei den übrigen, sehr humusreichen Böden dieser Rubrik geht Zunahme der Kalkgehalte der organischen Substanz (von 3.4% — 7.5%) wiederum mit Steigung der pH -Werte (von $5.7 - 7.9$) Hand in Hand.

Rubrik VI. Humusarme Tonböden. Die Böden dieser Rubrik reagieren höchstens sehr schwach sauer, wie B 825 mit einem pH von 6.4 , ein alter Tonboden, frei von Humus und CaCO_3 und mit sehr wenig CaO in der Tonsubstanz (0.4%). Sobald die Tonsubstanz jedoch etwas mehr Kalk enthält (B 459, frei von CaCO_3 und Humus und 0.54% CaO in der Tonsubstanz), wird die Reaktion schon schwach alkalisch ($\text{pH} = 7.2$). Die übrigen Tonböden, welche reich an CaO in der Tonsubstanz sind, reagieren alle schwach alkalisch. Der sandige Tonboden B 883 ist sehr reich an Kalk und besitzt die höchste alkalische Reaktion ($\text{pH} = 8$) natürlich reagieren die CaCO_3 -haltigen Tonböden immer alkalisch.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN BODENAZIDITÄT UND PFLANZENWACHSTUM.

Wie schon oben bemerkt wurde, ist es nun eine sehr wichtige Frage, ob und inwiefern ein Zusammenhang zwischen Bodenazidität und Bodenprozessen, in letzter Instanz also zwischen Bodenazidität und Pflanzenwachstum besteht. Die Hauptfrage ist, ob bei diesen Prozessen ein Optimumgebiet der Bodenazidität auftritt, und vor allem ob dieses Optimumgebiet breit oder schmal ist. Diese Frage tritt insbesondere bei den humushaltigen Böden in den Vordergrund. Bei den untersuchten holländischen humusarmen Tonböden, welche auch bei starker Untersättigung nahezu neutral reagieren, tritt mehr der Einfluß der Untersättigung auf kolloidschemische Prozesse in den Vordergrund, wodurch

der Boden eine bedeutende Änderung seiner physischen Natur erleiden kann (Bildung von Knick).

Es ist nicht unsere Absicht, hier näher auf die Frage nach dem Einfluß der Bodenazidität auf die Bodenprozesse einzugehen. Nur möchten wir bemerken daß es eine durchaus falsche Meinung ist, als wäre für alle Böden und alle Gewächse die neutrale oder schwach-alkalische Reaktion die optimale Reaktion. Verschiedene von den untersuchten sauren Böden (pH kleiner als 7) sind ausgezeichnete Kulturböden, sowohl Ackerland wie Weide oder Wiesen. Aus einigen Mitteilungen aus der Praxis ist uns weiter, bekannt, daß es nicht nur unnötig ist, alle sauer reagierenden Böden bis zur neutralen Reaktion mit Kalk zu düngen, daß dies aber auch bisweilen sehr schädliche Folge hat. Insbesondere möchten wir die Aufmerksamkeit auf die Rubrik der Dünenböden lenken, welche für die bekannte Kultur der Blumenzwiebel (Narzissen, Tulpen und Hyazinthe) gebraucht werden. Von den untersuchten Böden war der Boden B 964 derjenige, worauf die schönsten Narzissen blühten, und eben dieser Boden reagierte stark sauer (pH=4). Kalkdüngung hatte auf diesem Boden sehr schlechte Erfolge für die Narzissenkultur. Die anderen Böden dieser Rubrik reagieren von sauer bis sehr schwach alkalisch (pH=6.1—7.3). Auf einigen dieser Böden standen die Narzissen gesund, auf anderen krank. Ein Zusammenhang zwischen den pH-Werten und dem Krankheitszustand dieser Böden war jedoch nicht festzustellen. So sind z. B. die Proben B 966 und B 968 zwei nahe bei einander geliegenden Stellen entnommen, wovon die eine krank, die andere gesund ist. In der chemischen Zusammensetzung könnte bis jetzt wie die Tabelle zeigt, kein Unterschied festgestellt worden. Doch bekommt man den Eindruck, daß die saure Reaktion für die Narzissenkultur am besten ist (12).

Die Methoden zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens (limerequirement of the soil) stimmen alle darin überein, daß ermittelt wird, wieviel Kalk (oder Base) nötig ist, um den Boden eine neutrale bis schwach-alkalische Reaktion zu geben. Von welcher Wichtigkeit diese Größe für die genaue Kenntniss des Bodens auch sein möge, so geht aus dem obengesagten doch hervor, daß die Frage nach dem Kalkbedürfnis des Bodens aufs innigste mit der Frage nach der optimalen Azidität des betr. Bodens zusammenhängt und ohne Zweifel ist die Antwort auf diese letzte Frage für verschiedene Pflanzen wiederum verschieden (12). Einzelne Forscher, vor allem in Amerika, beschäftigen sich in der letzten Zeit mit der Lösung der Frage nach der optimalen Bodenazidität. So hat sich bei den Versuchen an der Versuchsstation in New Jersey gezeigt, daß die Kartoffeln am besten

gedeihen und am wenigsten krank werden auf schwach sauren Böden. Ob dieses Resultat für alle Kartoffelböden zutrifft, wäre noch näher nachzuprüfen. Ein ausgedehntes Arbeitsfeld liegt hier offen.

DIE ÄNDERUNGEN DER BODENAZIDITÄT.

Von ebenso großer Wichtigkeit, als die Bodenazidität selbst, ist nun weiter die Frage, welche Änderungen die Bodenazidität sowohl im Laufe von Jahrhunderten als auch während einer oder einiger Vegetationsperioden erleidet.

Bei der Zersetzung der organischen Stoffe entstehen Humussäuren und schließlich Kohlensäure. Diese Säuren lösen erst den kohlensauen Kalk und nachher die Basen der Ton- und Humus-Substanz. Es ist also deutlich, daß der Boden im Laufe von Jahrhunderten in einen mehr und mehr ungesättigten Zustand übergeht, mit anderen Worten, daß die Bodenazidität zunimmt.

Im Laufe einer Vegetationsperiode wird die Bodenazidität aller Wahrscheinlichkeit nach keine nennenswerten Änderungen durch die Bildung von neuen Humussäuren und von neuer Kohlensäure erleiden. Jedenfalls können diese Änderungen nicht groß sein.

Sehr wahrscheinlich ist es, daß die Bodenazidität sich mit dem Feuchtigkeitszustande des Bodens ändert. So wird z. B. die Reaktion während einer Trockenperiode im Sommer wahrscheinlich weniger sauer (oder alkalischer) werden. Weitere Versuche werden diese Voraussetzung bestätigen müssen.

Eine weitere Frage ist es, in welcher Weise die Bodenazidität sich der Düngung gegenüber verhält und zwar in erster Linie der Düngung mit neutralen Salzen, wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , KCl , CaSO_4 , u. s. w.

Nachdem diese Salze sich im Bodenwasser gelöst haben, findet ein Austausch zwischen den Kationen der Lösung (NH_4 , Na , K , Ca) und den austauschfähigen Basen des Bodens statt. Wie schon bemerkt wurde, spielt der Bodenalk unter den austauschfähigen Basen im Boden die Hauptrolle. Bei Düngung mit KCl findet also hauptsächlich die Umsetzung (1) statt:



Weiter tauschen aber auch Kationen der Lösung gegen Wasserstoffionen des Bodens aus nach der chemischen Gleichung:



In der *Bodenlösung* erscheinen also die Mineralsäuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄). Bei diesem Austauschprozesse wird die Bodenlösung sauerer, der Boden selbst jedoch *anfangs* (13) weniger sauer. Die Wasserstoffionenkonzentration im Gleichgewichtszustand (2) hängt nun, außer von der Salzkonzentration der Bodenlösung, von dem *Sättigungszustand* von der *Stärke* der Ton- und Humussäuren ab.

So gaben z. B. die stark untersättigten, humusfreien, holländischen Tonböden, deren wässrigen Bodensuspensionen kaum saure, fast neutrale Reaktion besitzen, bei Behandlung mit KCl-Lösung sauerere Suspensionen. Bei Behandlung von stark humushaltigen, untersättigten Böden mit KCl-Lösung steigt die Wasserstoffzahl der Bodensuspension nicht unbeträchtlich und man bekommt also ziemlich saure pH-Werte. Über die Resultate dieser Untersuchungen wird bald ausführlicher berichtet werden.

Wenn Wasserstoffionen aus der Bodenlösung verschwinden, wird das Gleichgewicht



nach rechts verschoben. Dies findet z. B. statt, wenn die Salzsäure Eisenoxyd und Tonerde löst. Die Bodenazidität (pH) wird in diesen Fällen bei Behandlung mit KCl-Lösung nur wenig zunehmen. Filtriert man die Lösung jedoch ab und titriert man das Filtrat mit Natronlauge (z. B. gegen Phenolphthalein), so wird man eine ziemlich große Titrierzahl finden. Beim Titrieren scheidet sich dann Eisenoxyd und Tonerde ab.

Einige Forscher behandeln den Boden mit Salzen schwacher Säuren, z. B. mit Kaliumacetat und Calciumacetat. Das Gleichgewicht



wird natürlich wegen der geringen Ionisation der schwachen Essigsäure stärker nach rechts verschoben. Bei den potentiometrischen Messungen findet man nur sehr schwach saure pH-Werte. Filtriert man jedoch die Bodenlösung ab, so können hohe Titrierzahlen des Filtrates gefunden werden.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM SÄTTIGUNGSZUSTAND DES BODENS UND DER BODENAZIDITÄT.

Der innige Zusammenhang zwischen dem Sättigungswert des Bodens und der Bodenazidität kann aus den Zahlen von Tabelle II hervorgehen.

Es handelt sich um eine Serie von sehr humusreichen Tonböden (Mischungen von Tonböden, mit Flachmoorhumus, siehe Tabelle 1, Rubrik V), alle in den Provinzen Nord- und Süd-Holland südlich von der Linie Amsterdam-Haarlem gelegen.

In früheren Zeiten haben sich auf dem diluvialen Tonboden Flachmoore gebildet, welche in den letzten Jahrhunderten abgetorft worden sind. Die nach der Abtorfung entstandenen Meere sind trockengelegt. Von den in der Tabelle 2 mitgeteilten Zahlen braucht allein der Sättigungswert eine nähere Erklärung. Bestimmt ist, wieviel Basen der Boden in austauschfähiger Form enthält (S, ausgedrückt in Milligrammaequivalenten (mAe) pro 100 g Boden). Weiter wurde festgestellt, wieviel Basen der Boden unter bestimmten Umständen noch imstande ist zu binden (T-S, ebenfalls in mAe pro 100 g Boden ausgedrückt). Der Boden kann also total $S + T - S = T$ mAe Basen pro 100 g binden. Der Sättigungswert ist nun $V = 100 S : T$. So enthält der Boden B 891 0·480% CaO in austauschfähiger Form, also auf 100 g Boden 480 : 28 = 17·2 mAe Kalk. Weiter noch 4·2 mAe K₂O, Na₂O und MgO, also total 21·4 mAe Basen. Dieser Boden bindet nun noch (unter bestimmten Umständen) pro 100 g 96·7 mAe Base (T-S), sodann $T = 118·1$ wird und $V = 100 \times 21·4 : 118·1 = 18·1$.

Deutlich tritt in der Tabelle II der Zusammenhang zwischen Sättigungswert und Bodenazidität und Kalkgehalt in der organischen Substanz zu Tage.

Es ist schließlich noch von Wichtigkeit die Aufmerksamkeit auf folgendes zu lenken. Zum besseren Verständnis möge ein bekanntes Beispiel vorangehen. Eine 0·1 normale Essigsäurelösung besitzt einen pH-Wert von ungefähr 3. Wir denken uns nun z. B. 100 ccm dieser Lösung allmählich mit Natronlauge gesättigt, aber so, daß das Volumen von 100 ccm sich nicht ändert, und bestimmen nun die verschiedenen pH-Werte. Wir zeichnen dann die Kurve $\text{pH} = f(V)$, wobei also der pH-Wert als eine Funktion des Sättigungswertes zum Ausdruck kommen soll (Abszisse = Sättigungswert und Ordinate = pH.

TABELLE II.

Zusammenhang Sättigungswert und Bodenaridität.
Mischungen von Ton und Flachmoorhumus (Oberkrumen).

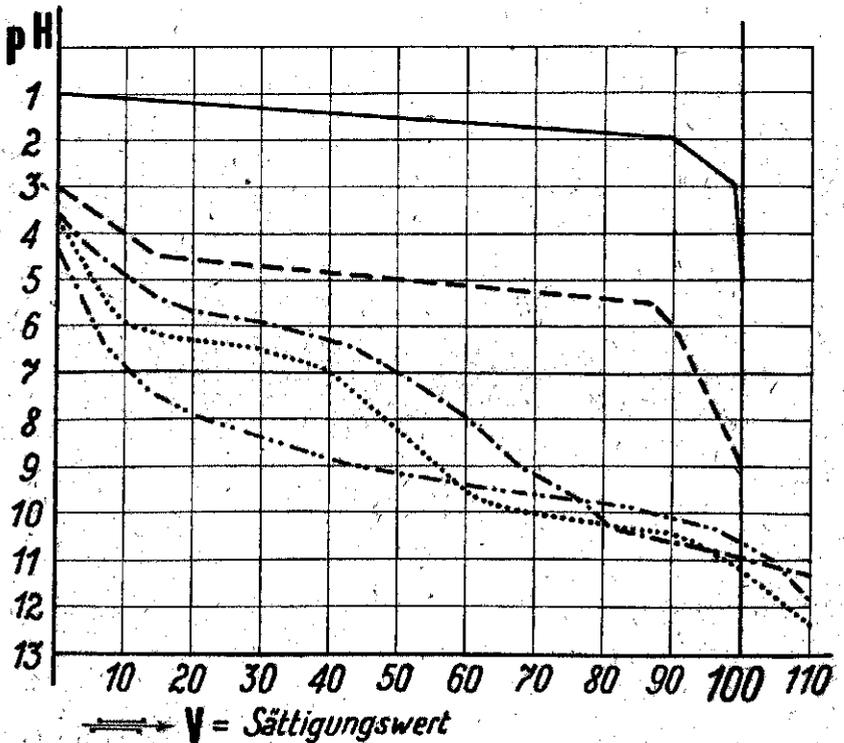
Bodenprobe No. B	Nähere Besonderheiten	Tiefe in cm unter Oberfläche	Gehalt der Trockensub- stanz in Prozenten an			Auf 100 g orga- nische Substanz sind anwendb. CaO	pH Wert der wässrigen Suspension	V = Sättigungs- wert	Reaktion gegen Lackmuspapier	Bodenprobe No. B
			CaCO ₃	organi- scher Substanz (an- nähernd)	aus- tausch- fähigen Kalk (CaO)					
891	Ackerland, schlechtes Stück	0—24	0.34	17.57	0.480	2.73	4.86	18.1	sauer	891
812	Grasland	2—22	0.46	34.02	0.983	2.89	5.21	20.2	stark sauer	812
897	Weideland mit sauren Gräsern	5—15	0.51	23.55	0.801	3.40	5.66	26.7	schwach sauer	897
805	Sehr gutes Grasland	2—10	0.35	16.21	0.833	5.14	6.01	38.0	sehr schw. sauer	805
888	Ackerland	0—30	0.72	19.54	1.007	5.15	6.44	37.3	neutral	888
905	Ackerland	0—15	0.59	15.55	1.034	6.65	7.18	48.4	neutral	905
902	Weideland	5—28	0.70	23.22	1.439	6.20	7.59	49.9	neutral	902
885	Ackerland	0—30	1.23	18.34	1.314	7.16	7.47	53.5	alkalisch	885
908	Grasland	5—35	2.05	16.94	1.275	7.53	7.85	57.0	alkalisch	908

Wert). Da die Dissoziationskonstante von der Essigsäure bekannt ist ($=1.8 \times 10^{-5}$), können die pH-Werte bei bekannter Sättigung (V) auch berechnet werden, z. B.

V	pH
0	3
10	4
50	5
90	6
100	9

KURVEN pH=F(V)

	Dissoziationskonstante
—	Salzsäure
- - -	Essigsäure 1.8×10^{-5}
- · - · -	Humussäure
· · · · ·	Kohlensäure I 3×10^{-7}
· · · · ·	Kohlensäure II 1.3×10^{-11}
- · - · -	Borsäure 6.4×10^{-10}



Bei Zusatz von Natronlauge findet anfangs schnelles Sinken der Kurve statt. In der Mitte verläuft die Kurve nahezu horizontal, am Ende sinkt sie wieder schnell.

Beim Sättigungswert von ungefähr 30 bis 70 ändert sich der pH-Wert nur sehr wenig, von ungefähr 4·8 nur bis 5·2. Der Wert $\frac{d \text{ pH}}{d V}$ ist hier klein, besonders beim Sättigungswert 50.

Der Sättigungszustand ist hier also ein derartiger, daß sich die Azidität der Lösung, beim Zusatz kleiner Mengen sowohl von Säure wie von Base, nur wenig ändert, daß also Änderungen in dem Sättigungswert nur äußerst kleine Änderungen in der Azidität herbeiführen. Hier befindet sich die Lösung im Pufferzustand. Den zu diesem Pufferzustand gehörigen Wasserstoffexponenten pH kann man den Pufferwert nennen. In dem Falle der Essigsäure ist er ungefähr = 5. Man bekommt diesen Pufferzustand bei Zusatz von 50 cc 0·1 normal Essigsäure zu 50 cc 0·1 normal Natriumazetat.

Es scheint nun wichtig zu sein nachzuforschen, ob dieser Pufferzustand auch bei den Böden auftritt, ob also der Sättigungswert des Bodens ein derartiger sein kann, daß Änderungen dieses Sättigungswertes nur äußerst kleine Änderungen in der Bodenazidität herbeiführen werden. Dazu ist es nötig, die pH-Kurven zu verfolgen als Funktion des Sättigungswertes V. Auch hier wird es sich empfehlen, die drei Bodenkomponenten, welche die Bodenazidität beeinflussen, also die Tonsubstanz, die Humussubstanz und den kohlensäuren Kalk einzeln zu untersuchen. Bei einer Untersuchung einer künstlich hergestellten Humussäure traten nun zwei Puffergebiete, wenn auch un deutlich, auf und zwar bei einem Pufferwert von pH ungefähr 6 und von ungefähr = 10 bis 11. Dies würde auf das Vorhandensein einer ziemlich starken Humussäure (Dissoziationskonstante ungefähr = 10^{-7}) und einer schwachen Humussäure hinweisen.

ANMERKUNGEN.

1. Seite 1. Siehe auch die Wasserstoffionen-Konzentration von Prof. Dr. L. Michaelis, 1914.
2. Seite 1. Diese Zahl (10^{-7}) erscheint ungeheuer klein; sie ist aber trotzdem scharf definiert. Pro Kubikmillimeter Wasser sind noch 62 Milliarden Wasserstoffionen und ebensoviel Hydroxylionen vorhanden.

3. Seite 3. In diesem Zusammenhang sei hier auf eine Arbeit von D. R. Hoagland (Chemical Abstracts, February 1921, volume 15, No. 3, 38 (from Science, 52, 562—64) hingewiesen, welcher Forscher zu der Schlußfolgerung kommt, „that if there is an optimum nutrient solution for a given plant, it is not definite, but includes wide ranges of both total concentration and ion ratios“.
4. Seite 3. Siehe die Kurven nach Sörensen bei Michaelis. Seite 59/60.
5. Seite 3. Über die Bildung und das Vorkommen von sauren Sulfaten, siehe u. a. Int. Mitt. für Bodenkunde, Band XI (1921). Seite 166—183.
6. Seite 4. Dr. Th. Sidel (Bulletin de l'Académie Roumaine, Deuxième Année, 1913/14, No 1, paru le 14 juin 1913, page 38—44) fand den pOH-Wert einer Lösung von reinem gefälltem Kalziumkarbonat = 4.89, also zu alkalisch. Diese Resultate können nicht genau sein, weil Sidel die Wasserstoffzahl auf potentiometrischem Wege bestimmte. In nahezu elektrolytfreien Flüssigkeiten können die pH-Werte jedoch nicht genau potentiometrisch bestimmt werden, wohl aber colorimetrisch.
7. Seite 4. Für die Rolle, welche die Kohlensäure und der kohlen-saure Kalk bei den Verwitterungsprozessen spielen, sei auf die sehr interessante Arbeit von Prof. Ramann hingewiesen, welche vor kurzem in der Zeitschrift für Forst- und Jagdwesen (1922, 1) erschienen ist („Pufferwirkungen der sauren kohlen-sauren Salze und ihre Bedeutung für Waldböden“).
8. Seite 5. Man sehe weiter die verschiedenen Theorien über die Zusammensetzung dieser Tonsäuren, insbesondere von Ganssen und von Sigmond.
9. Seite 6. Nachdem diese Arbeit geschrieben war, haben wir von Prof. Ganssen (Berlin) einige sehr saure Proben Flottelehm und Geschiebelehm empfangen, welche beim Kochen mit CaCO_3 Kohlen-säure entwicklung gaben. Vielleicht müssen unsere Anschauungen über die Stärke der Tonsäuren in Hinsicht auf diese Lehme und Tone abgeändert werden.
10. Seite 6. Siehe die Arbeit über die Methode zur Bestimmung der austauschfähigen Basen im Boden (Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rykslandbouwraproefstation, No. 24, 1920), auch Int. Mitt. für Bodenkunde (1922).
11. Seite 7. Man muß natürlich immer die klaren Filtrate mit den Bodensuspensionen vergleichen. Beim Gebrauch von großen Mengen Boden (z. B. 60 g auf 200 ccm H_2O) setzt sich die Bodenmasse gut

ab; die obenstehende Flüssigkeit ist klar. Siehe auch Given, Inaugural-Dissertation, Göttingen, 1915. Die potentiometrischen pH-Bestimmungen dieser elektrolytarmen Filtrate sind jedoch wenig genau.

12. Seite 11. Das steht auch mit den Erfahrungen der Praxis in Einklang. Die Tulpen dagegen verlangen einen kalkreichen Boden.
13. Seite 13. Beim Auswaschen des Bodens mit Wasser nach der KCl-Behandlung gehen die schwach gebundenen K-Ionen durch hydrolytische Abspaltung teilweise verloren, der Boden wird wieder ungesättigter. Vergleich auch die Réferate in den Int. Mitt. für Bodenkunde X (1920). Seite 16—23.

*Extrait des Comptes Rendus de la III. Conférence
agropédologique à Prague 1922.*