

DIE NICHTAUSTAUSCHBARE FESTLEGUNG DES KALIS IM BODEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE LANDBOUWKUNDE
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
IR M. F. VISSER, HOOGLEERAAR IN DE LANDBOUW-
WERKTUIGEN, DE AFWATERING VAN DEN BODEM
ENDE POLDERBEMALING, TE VERDEDIGEN TEGEN
DE BEDENKINGEN VAN EEN COMMISSIE UIT DEN
SENAAT DER LANDBOUWHOOGESCHOOL TE
WAGENINGEN OP DONDERDAG 23 OCTOBER 1941
TE 15 UUR DOOR

G. F. HAUSER



H. VEENMAN & ZONEN — WAGENINGEN

STELLINGEN

behoorende bij het proefschrift van G. F. Hauser

I

Bij gronden, waarvan het actieve materiaal uitsluitend van organischen aard is, kan door middel van zuurextracties een juist inzicht in hun kalirijkdom, resp. hun kalibehoeftte verkregen worden.

II

Bij adsorptieproeven aan geoxydeerde kleien moet men rekening houden met het feit, dat door het verwijderen van de organische stoffen ook de eigenschappen van het anorganisch complex veranderd worden.

III

Bij de keuze en de bereiding van organische meststoffen moet rekening gehouden worden met de functie, die deze stoffen in den grond hebben te vervullen.

IV

De gunstige werking van het „branden” van sterk kalifixeerende kleigronden moet ten deele uit het blokkeeren van de fixeerende mineraalroosters verklaard worden.

V

Immunisatie van planten tegen een virusziekte door middel van een verzwakte stam van dat virus, is uit de chemische natuur van de viren niet te verklaren.

VI

Bij het zoeken naar aardappelrassen, die resistent zijn tegen Phytophthora, is het onderzoek naar de wijze van ontstaan van physiologische Phytophthorarassen van primair belang.

VII

Het vermogen van kaolinit om fosfaat vast te leggen, kan worden verklaard uit het amphotere karakter van het aluminium.

VIII

De vorming van grauwaarden in Midden-Java heeft plaats met het kiezelzuur, dat door grond- en bevoeiingswater wordt aangevoerd.

IX

Het onderzoek van montmorilloniet door Berger doet de vraag rijzen of de opvatting omtrent het gepolariseerde water als oorzaak van de adsorptieverschijnselen aan klei in haar algemeenheid houdbaar is.

G. Berger, Chem. Weekblad 38 42.

X

Bij de bestudeering van het verband tusschen plantenvoeding en bodemtoestand is het belangrijk, naast de concentraties van de voedingsionen ook hun activiteit te kennen.

XI

De schatting, die Kleeberger van den fosfaatvoorraad der wereld maakte, dwingt ons niet alleen met het geldrendement, maar ook met het fosfaatrendement rekening te houden.

W. Kleeberger, „Grundzüge der Pflanzenernährungslehre und Düngerlehre“. Hannover 1927, Band 2, blz. 436 e.v.

Wageningen, October 1941.

Een woord van hartelijken dank aan al diegenen, die het tot stand komen van dit proefschrift mogelijk hebben gemaakt, moge hier voorafgaan.

In de eerste plaats wend ik mij daarbij tot U hooggeleerde Hudig. Hooggeachte promotor, de belangstelling, die U steeds voor de problemen van het onderzoek toonde en Uw waardevolle raadgevingen stel ik op hoogen prijs. Onder de zeer uiteenlopende omstandigheden gedurende den tijd, dat ik Uw assistent mocht zijn, was mij Uw onveranderlijke oprechte hulpvaardigheid als vakman en mensch een groote steun. Steeds zal ik met genoegen daaraan terugdenken.

Hooggeleerde Edelman, voor menig interessant onderhoud over verschillende problemen ben ik U zeer erkentelijk.

Mijn hartelijke dank gaat ook uit naar de Handelmaatschappij „Uniphar” te Amsterdam, die mij op voorkomende wijze in de gelegenheid stelde, haar waardevolle gegevens over de kaliproefvelden te bestudeeren en, voorzover zij voor mijn onderzoek van belang waren, in het proefschrift te verwerken.

Zeer geachte Cleveringa, voor de gegevens, die U mij ter beschikking stelde, ben ik U evenzeer erkentelijk, als voor de talrijke interessante excursies, die mij — onder Uw leiding — met vele urgente praktijkproblemen in aanraking brachten.

U, zeergeleerde Schuffelen, breng ik mijn dank voor de prettige samenwerking en voor de interesse, die U naast Uw scherpe doch opbouwende critiek voor mijn onderzoek toonde en waarmede U mij ook bij de afwerking van het manuscript hielp.

De heeren J. M. J. Zeguers, J. P. J. Simons, P. Eenshuistra, M. H. Brodhaag en J. W. Lackamp, allen cand. l.i., ben ik voor hun prettige medewerking zeer erkentelijk.

Mijn dank strekt zich verder uit, tot Mej. G. van den Berg, die mij bij de uitvoering van de analyses veelvuldig behulpzaam was, tot mijn overige collega's en vrienden, die mij met raad en daad ter zijde hebben gestaan en tot het personeel van het landbouwscheikundig laboratorium, waarvan ik steeds groote hulpvaardigheid mocht ondervinden.

I N H A L T

	Seite
I. Teil. Problemstellung	9
II. Teil. Einführung in das Problem der Kalifizierung . . .	12
<i>a.</i> Ältere Wahrnehmungen	12
<i>b.</i> Über den Mechanismus der Kalifizierung. . . .	13
<i>c.</i> Kalifizierung und Pflanzenwachstum	18
III. Teil. Die untersuchten Böden	23
<i>a.</i> Allgemeine Untersuchungen	23
<i>b.</i> Charakterisierung der Böden	24
<i>c.</i> Einteilung der Böden nach ihrem Kalihauhalt .	26
IV. Teil. Voruntersuchungen über die irreversible Kalifesterung	30
<i>a.</i> Die Bestimmung der Kalifizierung	30
<i>b.</i> Das Fixiervermögen der untersuchten Böden . .	35
<i>c.</i> Das Fixiervermögen der Tonminerale	51
<i>d.</i> Das Fixiervermögen der Phosphate	53
<i>e.</i> Die Rolle des Humus	56
V. Teil. Der Bau des fixierenden Bodenkörpers	67
VI. Teil. Die Funktion des fixierenden Bodenkörpers	80
<i>a.</i> Allgemeines	80
<i>b.</i> Die Reversibilität der Kalifizierung	82
<i>c.</i> Die Sättigung des fixierenden Bodenkörpers . . .	88
<i>d.</i> Die Blockaden der Glimmergitter	102
<i>e.</i> Die Regeneration des Hydrolysefilmes	110
<i>f.</i> Die Auswirkung künstlicher Humuspräparate .	114
<i>g.</i> Das Wesen und die Wirkung der Säureextraktion	119
VII. Teil. Die Bedeutung der Kalifizierung für die Praxis . .	129
<i>a.</i> Allgemeines	129
<i>b.</i> Zwei Versuchsfelder auf kalifizierenden Böden .	132
<i>c.</i> Betrachtungen über die Anwendung von Kali in der Praxis	149
Zusammenfassung	155
Samenvatting	162
Literatur	169

I. TEIL

PROBLEMSTELLUNG

Die Reaktionen des Ackerbodens mit den, ihm anvertrauten Kunstdüngstoffen, führt in manchen Fällen zu einer so starken Festlegung der Letzteren, dass es den Pflanzenwurzeln schwer oder gar nicht mehr möglich ist, die Nährstoffe aufzunehmen.

Von den Phosphatdüngern ist es z. B. schon lange bekannt, dass sie mit bestimmten Bodenbestandteilen unlösliche Verbindungen bilden. Dadurch können in manchen Böden selbst sehr grosse Phosphatgaben soweit inaktiviert werden, dass sie für die Pflanzenproduktion praktisch vollkommen verloren sind.

Es ist klar, dass solche Reaktionen zwischen Düngung und Boden für die praktische Landwirtschaft von ausschlaggebender ökonomischer Bedeutung sind, denn von ihnen hängt es ja ab, wieviel von den gegebenen Düngstoffen an der Pflanzenproduktion mitwirken kann.

In Bezug auf das Kaliumion waren solche nachteilige Reaktionen bis vor kurzem noch nicht bekannt. Erst in 1927 veröffentlichte Houghland (63) Versuchsergebnisse, die sehr deutlich auf eine irreversible Festlegung des Kaliums im Boden hinwiesen. Sears 1930 (112) und besonders N. J. Volk 1933 (134) mit seinen, für dieses Problem bahnbrechenden Untersuchungen, konnten dann die von Houghland entdeckte Erscheinung mit Sicherheit beweisen.

Die Kalifestlegung ähnelt in ihren Auswirkungen der Phosphatfestlegung und ist somit, genau wie Letztere, eine Gefahr für die Ernährung der Kulturpflanzen und die gute Rendabilität der Düngung.

Der Kalivorrat, welcher den Pflanzen im allgemeinen im Boden zur Verfügung steht, kommt dort in vier verschiedenen Bindungsformen vor und zwar:

1. Als Bausteine der Kalimineralen im Boden. In europäischen Böden ist diese „mineralische Kalireserve“ hauptsächlich in Kaliglimmern und Kalifeldspaten vertreten.
2. Als Ion, adsorbiert an die negativ geladenen Bodenkolloide.
3. Als Ion, gelöst im Bodenwasser.
4. Als Bestandteil der lebenden Organismen im Boden.

Für die Pflanzenernährung spielt das Kalium aus der Bodenlösung und aus dem Adsorptionskomplex die Hauptrolle, da es für die Wurzeln, wie bekannt, sehr leicht aufnehmbar ist. Im weiteren Text soll dieses

Kalium mit dem Ausdruck „bewegliches Kalium“ bezeichnet werden.

In Bezug auf die Rentabilität der Kalidüngung, resp. auf Düngeverluste, ist die Verteilung des beweglichen Kalis zwischen Adsorptionskomplex und Bodenlösung, für die praktische Landwirtschaft in allen jenen Gebieten von sehr grosser Bedeutung, in welchen die durchschnittliche Niederschlagsmenge die durchschnittliche Verdunstung überwiegt. Es kann dann ja das gelöste Kalium mit dem Boden resp. Regenwasser ausgespült und damit der Pflanzenernährung entzogen werden, während das an die Bodenkolloide gebundene Kalium auch bei Auswaschung des Bodens für die Pflanzenwurzeln zugänglich bleibt. Die adsorptive Kalibindung ist also der wässrigen Lösung dieses Ions vorzuziehen. Für die weitere Arbeit von Bedeutung ist dabei, dass stark mit H-Ionen besetzte Adsorptionskörper das Kaliumion viel schwerer eintauschen, als z.B. die Kalziumkomplexe der Böden in gutem Kalkzustand.

Auch die mineralische Reserve spielt für die direkte Pflanzenernährung eine gewisse Rolle. Durch die Verwitterung der Mineraloberflächen kommen stets kleine Kaliummengen in die Bodenlösung, welche dann leicht von den Wurzeln aufgenommen werden können.

Diese Hydrolyse der Mineraloberflächen kann durch Wurzelabscheidungen noch verstärkt werden. Die Abscheidungen und damit das Vermögen, Kalium aus den Mineralen aufzunehmen, ist bei den verschiedenen Pflanzengattungen sehr verschieden. Bemerkenswert ist überdies, dass die Pflanzen, wenn sie sehr wenig bewegliches Kalium zur Verfügung haben, den Mineralen mehr Kalium entziehen, als bei Anwesenheit von viel beweglichem Kali (137).

In Bezug auf die vierte Bindungsform des Kalis im Boden, spielen die Mikroorganismen wohl die Hauptrolle. Sie decken ihren Kalibedarf genau so wie die Pflanzenwurzeln, aus dem Kalium der Bodenlösung, des Adsorptionskomplexes und der Mineralen Reserve, wodurch es auch in einer nicht ausspülbaren Form festgelegt wird (41, 132). Damit helfen die Mikroorganismen nicht nur, das Kalium aus der mineralischen Reserve zu mobilisieren, sondern es kommt auch den Pflanzen nach dem Tod der Mikroben in sehr leicht aufnehmbarer Form zur Verfügung. Eine reiche Mikroflora und -fauna hat also in Bezug auf das Kalium ebenso eine mobilisierende Wirkung, wie in Bezug auf die anderen Pflanzennährstoffe, welche in schwer löslicher Form im Boden vorliegen können. (Siehe auch 42, 43.)

Welches ist nun das Los einer Kalidüngung, die dem Boden zugegeben wird?

In grossen Zügen ist das nach den bisherigen Kenntnissen folgendes: Vorerst werden gleich nach den Auflösen des Salzes im Regen- oder Bodenwasser die Kaliumionen an den adsorbierenden Bodenkörper, unter Austausch anderer Ionen, solange festgelegt werden, bis sich ein vorübergehendes Gleichgewicht zwischen den Ionen der Lösung und

des Adsorptionskomplexes, eingestellt hat. Wie gesagt wird in kalkreichen Böden mehr Kalium adsorbiert werden, als in sauren Böden.

Weiterhin ist es dabei von Wichtigkeit, dass nicht alle adsorbierenden Bodenbestandteile dieselbe Affinität zum Kaliumion haben. So zeigen uns die Untersuchungen von Schachtschabel (107), dass dieses Ion an den Bruchflächen der Kaliminerale viel stärker adsorbiert wird, als an den Oberflächen der Humusstoffe und der Tonminerale. Umgekehrt adsorbieren die Letzteren das Kalziumion preferent gegenüber den Kaliumion.

Die Zugabe eines Kalidüngesalzes wird also auch in dieser Hinsicht Verschiebungen der Adsorptionsgleichgewichte im Boden zustande bringen, die schliesslich zu einem Zustand führen werden, der auf die neu hinzugekommene Salzmenge eingestellt ist.

Auch an der, für Milieueinflüsse so empfindlichen Mikroflora und -fauna wird diese Salzzugabe nicht ungemerkt vorübergehen. Allerdings stehen uns darüber noch nicht so zahlreiche Angaben zur Verfügung, wie über die Adsorptionsgleichgewichte.

Neben all diesen Reaktionen tritt in manchen Böden nun aber auch noch die von Houghland entdeckte Kalifestlegung auf. Das bewegliche (also adsorbierte oder gelöste) Kalium geht dabei in eine Bindungsform über, aus welcher sie mit neutralen Salzen, oder schwachen Säuren, nicht mehr freizumachen ist. Im weiteren Text soll diese Festlegung in nichtaustauschbare Form „Kalifixierung“ genannt werden.

Wie diese Kalifixierung zustande kommen kann, ist im Rahmen der obenbeschriebenen Vorgänge im Boden nicht ohne weiteres zu verstehen. Es finden hier also noch unbekannt Reaktionen zwischen Düngekali und Boden statt, welche auf die Pflanzenernährung von grosser Bedeutung sein müssen.

Die verschiedenen Untersuchungen, welche über dieses Problem im Laufe der Zeit verrichtet wurden, konnten, wie wertvoll sie auch waren, den Mechanismus der Kalifixierung einerseits und ihre Bedeutung für die praktische Landwirtschaft andererseits noch nicht befriedigend ans Licht bringen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, einen Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen nach den Mechanismus und der praktischen Bedeutung der Kalifixierung zu liefern.

II. TEIL

EINFÜHRUNG IN DAS PROBLEM DER KALIFIXIERUNG

a. Ältere Wahrnehmungen.

In der ungeheuer reichhaltigen Literatur über den Pflanzennährstoff Kali nehmen die Untersuchungen, die sich speziell mit dem obengenannten Problem beschäftigen, einen sehr bescheidenen Platz ein.

Die ältere Literatur umfasst eine Anzahl Untersuchungen, die zwar Angaben in Bezug auf Fixierung des Kalis enthalten, die aber ursprünglich auf das Studium des Kalihaushaltes in den Böden gerichtet waren. Es ist begreiflich, dass zu diesen Untersuchungen in erster Linie die Böden von Versuchsfeldern herangezogen wurden und zwar speziell von solchen, welche viele Jahre hintereinander nach demselben Plan gedüngt worden waren.

So stellte Dyer (34) in 1894 eine Kalibilanz für ein 38-jähriges Versuchsfeld in Rothamsted auf. Hierbei ergab sich, dass ein Teil des Kalis, das im Laufe der Jahre auf die Kaliparzellen gegeben war, fehlte. Die Kaliausspülung war dabei zwar nicht kontrollierbar, aber aller Wahrscheinlichkeit nach sehr gering, sodass es sehr möglich wird, dass ein Grossteil dieses Kalidefizits der nicht austauschbaren Festlegung zuzuschreiben ist.

Eine gleichartige Untersuchung führten Frear und Erb (44) in 1918 aus. Auch sie konstatierten bei einer Versuchsfeldbilanz ein Kalidefizit auf den 36 Jahre lang mit Kali gedüngten Parzellen, welches nicht anders zu erklären war, als mit einem unbeweglich werden der gegebenen Kaliumionen im Laufe der Jahre. In beiden Untersuchungen mussten jedoch für die Aufstellung der Kalibilanzen Annahmen gemacht werden, die nicht vollkommen feststanden. Sie waren aber der Anlass für weitere Untersuchungen in der Richtung.

In dieser Hinsicht besser sind die Resultate, die Page und Williams (98) in 1924 erhielten. Sie untersuchten ebenfalls den Nährstoffhaushalt eines Versuchsfeldes in Rothamsted. Das von ihnen gesammelte Zahlenmaterial, das sich auch über die tieferen Bodenschichten erstreckt, weist deutlich darauf hin, dass hier ein Teil der gegebenen Kalidüngung vom Boden nichtaustauschbar festgelegt wurde.

Im selben Sinn stellte Houghland (63) in 1927 bei seinen Lysimeterversuchen mit leichten Norfolklehm fest, dass trotz grosser Kalidüngegaben, beinahe kein Kali im Drainagewasser enthalten war. Dies konnte nicht der einfachen Adsorption durch die Bodenteilchen zugeschrieben werden. Als er nämlich den Boden im Laboratorium mit einer Kaliumchloridlösung 0,1 N durchspülte und dann, ohne die überschüssige Lösung auszuwaschen, mit verdünnter Salzsäure nachperkolierte, fand er im Perkolat nur geringe Mengen Kalium. Daraus berechnete er eine Fixierung von 97 bis 98% der gegebenen Kalimenge. Da er in seinen Versuchen je 200 g Boden mit nur 1 Liter HCl durchgewaschen hatte, ist anzunehmen, dass der Austausch der Kaliumionen aus dem Boden noch nicht vollständig war. Dadurch sind die Zahlen für die Fixierung wohl etwas zu hoch; fraglos ist aber, dass der Boden ein sehr starkes Festlegungsvermögen hatte.

Sears (112) war dann in 1930 der erste Forscher, der einen positiven Beweis für das Auftreten der Kalifixierung in oben beschriebenen Sinn liefern konnte. Ein sehr unfruchtbarer, kalkreicher Boden, ein Vertreter der „*alcalisoils*“ aus Illinois, wurde von ihm mit verschiedenen Kaligaben versetzt. Diese gedüngten Proben liess er eine Woche bei einer Wassersättigung von 60% der Wasserkapazität stehen. Danach wurden die Proben mit neutraler Bariumchloridlösung durchgewaschen und das Kalium im Filtrat bestimmt. Es stellte sich heraus, dass 26 bis 70% des zugegebenen Düngekalis im Boden nichtaustauschbar festgelegt worden waren.

All diese Befunde waren der Anlass zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet. Einerseits wurde die theoretische Lösung dieses Problems angestrebt, andererseits waren die Forschungen auf die Ausbreitung der Kenntnis über die Bedeutung dieser Bodeneigenschaft für die landwirtschaftliche Praxis gerichtet. Nach diesen Gesichtspunkten soll die weitere Besprechung der Literatur im folgenden eingeteilt werden.

b. Über den Mechanismus der Kalifixierung.

Der erste Forscher, welcher eingehende Untersuchungen über dieses Problem anstellte, war N. J. Volk (134). In seiner bekannten Arbeit brachte er vor allem ans Licht, dass das Eintrocknen eines Bodens mit einer Kaliumsalzlösung in vielen Fällen zu einer starken Festlegung des Kalis in nichtaustauschbare Form führte. Welches Kaliumsalz dabei verwendet wird, tut nichts zur Sache, da das Anion selbst nicht fixiert wird und auf die Fixierung auch keinen Einfluss hat. (Siehe auch 24).

Die beiden von N. J. Volk untersuchten Lehmböden fixierten ohne Eintrocknen, also bei einfacher Suspension in einer Kalisalzlösung kein Kalium. Nach den späteren, eigenen Analyseresultaten gehören

diese beiden Lehme also zu den sehr schwach fixierenden Böden. Beim Trocknen an der Luft trat diese Erscheinung aber bereits auf und wurde mit höherer Trockentemperatur stets stärker. Auch bei Wiederholung der Trocknung mit zwischenliegender Wiederbefeuchtung stieg die Fixierung mit steigender Anzahl der Trocknungen an.

Dieser Trockeffekt wurde später noch von vielen anderen Untersuchern gefunden. Gorbunov (50, 51) nahm diese Erscheinung als Ausgangspunkt für seine Hypothese über den Mechanismus der Kalifixierung.

Gorbunov's Hypothese.

Dieser Untersucher stellt sich die Kalifixierung so vor, dass die an den Bodenkomplex adsorbierten Kaliumionen durch die Dehydratation bei der Eintrocknung in die innere Helmholtzsche Lage gedrückt werden. Bei der Wiederbefeuchtung sei dieser Vorgang nicht mehr ganz reversibel, wodurch diese Ionen nicht wieder am Austausch teilnehmen könnten. Ausserdem fände bei der Trocknung eine starke Verkittung der Bodenteilchen statt, wodurch ein Teil der adsorbierenden Oberfläche von der Bodenlösung abgeschlossen werde. Auch diese Verkittung sei nicht reversibel.

Bei dieser Vorstellung geht Gorbunov also ganz davon aus, dass die Fixierung des Kalis nur beim Eintrocknen des Bodens mit einer Kaliumsalzlösung auftritt. Das ist nun aber durchaus nicht der Fall. Sowohl Sears (112) als Chaminade und Drouineau (25) finden bereits eine starke Fixierung nach ein-bis zweiwöchentlichen Stehen im, mit KCl-Lösung angefeuchteten, Zustand.

Eine andere Frage, die Gorbunov's Hypothese nicht beantworten kann ist die nach der Ausnahmestellung, die das Kalium- (und NH_4^-) ion unter den anderen Kationen in Bezug auf die Möglichkeit ihrer Fixierung einnehmen. Chaminade und Drouineau zeigten nämlich, dass das Kalium- und Ammoniumion stark, das Magnesiumion nur sehr schwach und Natrium und Kalzium überhaupt nicht fixiert werden. Nach Gorbunov's Vorstellung müssten aber gerade die zweiwertigen Kationen mit ihrem starken elektrischen Feld leicht in die Helmholtzsche Lage eingehen und dort stark gebunden werden. Es können also auf diese Weise die Unterschiede zwischen den Kationen in Bezug auf die Fixierung nicht erklärt werden.

Diese Tatsache, dass ausgerechnet das Kaliumion und das ihm sehr ähnliche Ammoniumion im Boden festgelegt werden, macht es sehr wahrscheinlich, dass diese Erscheinung irgendwie mit einem Kristallgitter verknüpft ist. Die starke Affinität, welche ein Kristallgitter zu seinen Bausteinen, in unserem Fall ein Kaliummineral zum Kaliumion hat, würde eine Erklärung für die einseitige Fixierung des Kaliums sein können.

Zu einem ähnlichen Schluss kommt N. J. Volk (134), jedoch auf

einem anderen Weg. Seine Untersuchungen wiesen aus, dass das Fixiervermögen eines Bodens durch die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhöht wird. Eine Durchwaschung mit Sodalösung hatte denselben Effekt. Umgekehrt führte eine pH -Erniedrigung durch eine Behandlung des Bodens mit verdünnter Salzsäure zu einer Abnahme des Fixiervermögens. Chaminade (24), Harris (58) und G. W. Volk (133) konnten später diese Befunde über den Einfluss des pH 's bestätigen. Auf Grund dieser Erscheinungen kommt N. J. Volk zu seiner Hypothese über den Mechanismus der Kalifizierung.

N. J. Volk's Hypothese.

Volk sieht die Ursache der Kalifstlegung in der Neubildung von Muskowit und nimmt also an, dass die übrigen Muskowitbausteine, Kieselsäure und Tonerde, im Boden anwesend sind und sich beim Zutritt von Kaliumionen zum Muskowitgitter zusammenschliessen.

Nach Volk würde dann eine Erhöhung des pH -Wertes die Neubildung von Muskowit dadurch begünstigen, dass dadurch die Beweglichkeit von Kieselsäure und Tonerde und damit ihre Aktivität grösser würde. Umgekehrt würde durch eine Säurebehandlung das bewegliche Aluminium weitgehend entfernt und dadurch die Muskowitbildung verhindert werden.

Um diese Hypothese zu kontrollieren, fertigte Volk von den Böden zweier Parzellen eines Versuchsfeldes Röntgendiagramme an. Die eine Parzelle war nie, die andere dagegen langjährig mit Kalisalz gedüngt worden. Nun liess sich tatsächlich an Hand dieser Diagramme feststellen, dass der ungedüngte Boden weniger Muskowit enthielt, als der gedüngte. Ausführliche mineralogische Analysen dieser beiden Bodenproben zeigten aber, dass auch ihre übrige Zusammenstellung verschieden war, sodass man also auch nicht mit Sicherheit annehmen kann, dass der Muskowitgehalt ursprünglich gleich war.

Auch ein anderes seiner Resultate spricht gegen die Neubildungshypothese. Es konnte nämlich in verschiedenen Gemischen von Quarzsand mit Kieselsäure- und Tonerdegelen, mit und ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trotz mehrmaligen Eintrocknens mit einer Kalisalzlösung keine Fixierung festgestellt werden. Dasselbe fanden später Joffe und Kolodny (69) auch.

Wie schwierig eine solche Neubildung von Mineralen und speziell von Muskowit von statten geht, zeigen die sehr aufschlussreichen Untersuchungen von W. Noll (93, 89, 91). Auch er stellte fest, dass Menggelen unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen, selbst nach jahrelangem Stehen amorph geblieben waren. Bei sehr hohen Temperaturen und hohen Wasserdampfdrücken war es ihm aber tatsächlich möglich einige Minerale zu synthetisieren. Später wird auf diese Untersuchungen noch näher eingegangen werden. Hier sei nur erwähnt, dass die neugebildeten Mineralmengen

nur gering waren und, was im vorliegenden Fall noch wichtiger ist, dass die Kristallgrösse nur submikroskopisch klein war. Wenn wir nun bedenken, dass nach Kelley und Jenny (72) in sehr fein verteilten Muskowit, der Grossteil des Kaliums austauschbar ist, dann würden auch bei einer solchen Neubildung kaum nennenswerte Kalimengen in nichtaustauschbarer Form festgelegt werden können. Da die Fixierung bei 20 g Boden in einer Nacht Stehen ohne Trocknung in unseren Versuchen bis zu 30 mg K^+ betragen hat, müsste in dem Fall also unter ganz normalen Druck- und Temperaturverhältnissen eine Menge von 360 mg Muskowit entstanden sein. Dies ist nach den Untersuchungen von Noll wohl kaum anzunehmen.

Der Einfluss des pH -Wertes auf die Kalifizierung musste also eine andere Ursache haben. Die Untersuchungen darüber wurden von G. W. Volk (133) fortgesetzt. Er kontrollierte wieder die Auswirkungen von Soda- und Säurebehandlungen auf die Kalifizierung bei sehr verschiedenen Materialien. Es zeigte sich, dass bei all diesen Substanzen und zwar feingemalenen Mineralen, Zeoliten, ein Bentonit, gemahlene Gesteine und die Kolloidfraktionen von einigen Böden, eine Behandlung mit Salzsäure das eventuell vorhandene Fixiervermögen erniedrigte. Diese Säurebehandlung brachte viel Aluminium und sehr wenig Kieselsäure in Lösung. Dies ist auch für die eigenen späteren Untersuchungen von sehr grosser Wichtigkeit.

Die Behandlung mit Sodalösungen hatte im allgemeinen die Tendenz, die Kalifizierung zu erhöhen. Sie entzog den behandelten Stoffen mehr Kieselsäure als Aluminium. Im übrigen war die Wirkung der Sodabehandlung unregelmässig.

G. W. Volk zog aus diesen Resultaten den Schluss, dass das sodaunlösliche Aluminium die Fixierung des Kalis fördert, während die säureunlösliche Kieselsäure die Fixierung hemmt.

Um hierauf die Rückprobe zu nehmen, fügte er zu den verschiedenen Stoffen einerseits kolloidale Kieselsäure, andererseits kolloidales Tonerdehydroxyd zu. Sowohl Pyrophyllit als auch die Tonfraktion verschiedener Böden reagierten darauf im erwarteten Sinn, durch stärkere Fixierung nach Aluminiumzugabe und schwächere nach Kieselsäurezugabe. Weiterhin liess sich in den Fällen auch eine durch Säurebehandlung verursachte Erniedrigung der Fixierung durch eine Zugabe von kolloidalem Aluminiumhydroxyde zum Teil wieder regenerieren.

Bei nicht vorbehandelten, natürlichen Böden hatte eine solche $Al(OH)_3$ -Zugabe aber nur ganz schwache, manchmal positive, manchmal negative Auswirkungen. Dasselbe galt auch für kolloidale Kieselsäure. Ihre Einflüsse waren auch unregelmässig, sodass man in beiden Fällen nur von einer Tendenz der Erhöhung resp. Erniedrigung sprechen kann.

G. W. Volk zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass die Kali-

fixierung auf einer Bildung von schwerlöslichen Kalium-Alluminiumsilikaten beruht, wobei er die Frage, ob die neu gebildeten Stoffe kristallinisch oder amorph sind, offen lässt. Diese Vorstellung weicht also nur im letzten Punkt von der Vorstellung N. J. Volk's etwas ab. Für beide bleibt aber die Schwierigkeit bestehen, dass solche Neubildungen sehr fein verteilt sind und also das Kalium zu einem grossen Prozentsatz austauschbar enthalten müssen.

Tonminerale und Phosphate.

Ein wichtiger Punkt in der letztbesprochenen Untersuchung ist noch der, dass Bentonit ein, alle anderen Stoffe weit überragendes Fixiervermögen hatte. Auch die Forscher Drosdoff (33), Troug und Jones (128) und Joffe und Kolodny (71) fanden diese Eigenschaft von Bentonit resp. Montmorillonit. Es wird später an Hand von eigenen Versuchen auf diese Befunde noch näher eingegangen werden. Hier sei nur erwähnt, dass die Resultate dieser Untersucher sich teilweise stark widersprechen.

Während Drosdoff nämlich feststellt, dass sich selbst durch eine starke Kalifixierung das Adsorptionsvermögen des Montmorillonites nicht verändert, zeigt Troug und Jones umgekehrt eine Abnahme des Adsorptionsvermögens und zwar äquivalent der fixierten Kalimenge. Joffe und Kolodny finden wieder, dass das Sorptionsvermögen erstens durch die Trocknung und zweitens auch durch die Kalifixierung abnimmt. Die erstgenannte Abnahme ist vielleicht seiner hohen Trockentemperatur zuzuschreiben (200° C); die letztere ist im Gegensatz zu Troug und Jones, der fixierten Kalimenge nicht äquivalent, sondern viel geringer.

Eine äquivalente Abnahme würde darauf hinweisen, dass sich das Montmorillonitgitter, unter Einbau der, zwischen den Gitterschichten adsorbierten Kaliumionen, zu einem muskowitzartigen Gitter zusammenschliesst. Dies ist im Anbetracht der neuen Struktur des Montmorillonites, welche Edelman und Favejee (36) sehr wahrscheinlich gemacht haben, nicht anzunehmen. Diese Untersucher zeigten, dass der Bau der Si_2O_5 -Schichten im Montmorillonit vermutlich ganz anders ist, als im Muskowitgitter. Im letzteren stehen nämlich die SiO_4 -Tetraeder so, dass ihre „freien“ Spitzen alle zur $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schicht weisen; beim Montmorillonit scheinen jedoch die Hälfte dieser Spitzen nach der entgegengesetzten Seite gerichtet zu sein. Ein Übergang von dem einen Gitter in das andere ist also schwer vorstellbar. Eine Erklärung der Abnahme der Adsorptionskapazität äquivalent der fixierten Kalimenge ist vorläufig nicht zu geben.

Für den Fall einer schwachen, oder gar keiner Abnahme des Adsorptionsvermögens, ist eine natürliche, wenn auch nicht bewiesene Erklärung darin zu finden, dass in den Montmorillonitplatten Stellen vorkommen, wo die Si_2O_5 -Schichten muskowitzartig gebaut sind. Diese

Muskowitregionen würden nur schwach, oder gar nicht am Kationen-austausch teilnehmen, wären aber wohl imstande Kaliumionen in ihrem Gitter nichtaustauschbar einzubauen. Das Adsorptionsvermögen würde dadurch nicht, oder nur wenig sinken.

Über die Bedeutung des Fixiervermögens von Montmorillonit in Bezug auf den Kalihaushalt der Kulturböden, wird später näher eingegangen werden.

Schliesslich sei hier vollständigkeithalber auf die Untersuchungen von Joffe und Kolodny (69, 70) über das Fixiervermögen von Phosphaten hingewiesen. Sie zeigten, dass auch Phosphate imstande sind Kalium nichtaustauschbar festzulegen. Auch auf diese, in der Literatur übrigens bisher alleinstehenden Angaben, wird später noch eingehender zurückgekommen werden.

c. Kalifizierung und Pflanzenwachstum.

Schon lange ist bekannt, dass die Pflanzen das Kali aus den verschiedenen kaliführenden Bodenmineralen verwerten können. Gedroiz (48), Prianischnikoff (100, 101), Blanck (13, 14). Für diese Verwertbarkeit ist natürlich in erster Linie die Feinheit der Verteilung dieser Minerale ausschlaggebend. Ein zweiter wichtiger Punkt ist die Art der Minerale und ihre Eigenschaften in Bezug auf die Abgabe des Kalis, ihre Verwitterung etc. Und schliesslich ist als drittes für die Pflanzenernährung ihr Kalireichtum wichtig. Im Hinblick auf diese verschiedenen Faktoren ist es begreiflich, dass sich die Literaturangaben über die Ausnutzung der Minerale durch die Pflanzen teilweise widersprechen (siehe auch Goldschmidt und Johnson (49). Besonders der Kalireichtum, welcher bei ein und demselben Mineral stark wechseln kann, wird zu solchen Widersprüchen Anlass geben können.

Es ist bekannt, dass Muskowit z.B. einen Grossteil seines Kalis verlieren kann. Er liefert den Pflanzen dann natürlich viel weniger Kali als reicher, nicht ausgelaugter Muskowit.

Das gesamte, von den Pflanzen aufgenommene Kali ist ursprünglich nur zum Teil an den Mineralbruchflächen in austauschbarer Form vorhanden gewesen. Der andere Teil war nichtaustauschbar in den Mineralgittern gebunden; und zwar nichtaustauschbar in dem Sinn, dass bei direkter Durchwaschung mit einer neutralen Salzlösung, oder einer verdünnten Säure, diese Ionen nicht freikommen.

Dass die Pflanzen das Kali dem Boden stärker entziehen können als die genannten Lösungen, geht aus den Versuchen von Wiessmann und Lehmann (137) deutlich hervor. Sie arbeiteten mit Bepflanzungen nach Neubauer und stellten fest, dass dabei dem Boden viel mehr Kali entzogen wurde, als selbst mittels extrem grosser Säuremengen. Viel später wurden diese Tatsachen von Jenny und Overstreet

(67, 68) an Hand ihrer Untersuchungen über den Kontaktein- und -austausch weitgehend erklärt. Sie fanden, dass die Pflanzenwurzeln die Rolle eines Kolloides spielen und als solche dem Boden das Kali anders entziehen, als einfache Lösungen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob auch das vom Boden fixierte Kalium von den Pflanzen aufgenommen werden kann. Derzeit steht wohl unzweifelhaft fest, dass dies wenigstens zum Teil möglich ist. Hoagland und Martin (60, 61) fanden dies z.B. bei einigen kalifornischen Böden. Sie liessen sie erst bestimmte Mengen Kalium fixieren und bepflanzen sie dann mit Gerste und Tomaten. Im Anfang nährten sich die Pflanzen hauptsächlich von dem reichlich anwesenden austauschbaren Kali. Bei manchen besonders reichen Böden führte das selbst zu einem Luxuskonsum dieser Ionen.

Je ärmer die Böden durch die wiederholte Bepflanzung an austauschbarem Kali wurden, desto mehr nahmen die Pflanzen das nichtaustauschbare, resp. das fixierte Kali auf. Überdies liess sich feststellen, dass auch beim stärkstem Kalientzug immer noch ein, wenn auch geringer Teil des Adsorptionskomplexes mit Kalium belegt war. Das fixierte Kali liess sich bei den meisten Böden nur zu einem geringen Prozentsatz von den Pflanzen wiederaufnehmen. In manchen Fällen war selbst eine elfmalige Bepflanzung nicht imstande mehr als ca. 30% des fixierten Kalis wieder frei zu machen.

Diese Befunde brachten die genannten Untersucher zu der Annahme, die vor ihnen bereits Bartholomew und Janssen (11) geäussert hatten, nämlich, dass im Boden *das nichtaustauschbare Kalium im Gleichgewicht steht mit dem austauschbaren*. Hierdurch würde bei Entzug der Kaliumionen aus dem Adsorptionskomplex, eine, wenn auch sehr langsame, Nachlieferung aus der mineralen Kaliumreserve stattfinden.

Diese Annahme wurde nicht nur durch zahlreiche spätere Untersuchungen bestätigt, sondern sie gibt auch die Erklärung für ältere und zu ihrer Zeit nicht gut verständliche Versuchsergebnissen. So hat Gedroiz (48) versucht, einen Tschernosemboden ganz mit Kalzium abzusättigen. Er fand aber bei fortlaufender Durchwaschung im Filtrat stets kleine Mengen Kalium. Dies brachte Gedroiz zu der Ansicht, dass es den Kalziumionen nicht möglich sei, die Kaliumionen vollständig aus dem Adsorptionskomplex zu verdrängen. Auch seine Pflanzen wuchsen auf diesen Kalziumtschernosem normal und entzogen ihm unschwer die, für ihr Wachstum nötige Kalimenge.

Bei der Sättigung dieses Bodens mit Kalium war es aber nicht schwer, alles Kalzium aus dem Boden zu entfernen. Da das zweiwertige Ca-ion eine viel grössere Haftfestigkeit hat als das Kaliumion, konnte Gedroiz damals für diese Erscheinung noch keine befriedigende Erklärung geben. Die Lösung liegt darin, dass das Ca-ion in diesem Boden nur in austauschbarer Form vorlag und daher leicht vom K-ion verdrängt werden konnte. Dagegen liegt das Kaliumion

nur teilweise adsorbiert, daneben aber zum grossen Teil in der mineralen Reserve vor, welche letztere dem Adsorptionskomplex im Laufe der Durchwaschung kleine Kalimengen nachliefert.

Über diese Nachlieferung stellten Wiessmann und Lehmann (137) ausführliche Versuche an und kamen dabei zu ähnlichen Resultaten wie Hoagland und Martin. Sie untersuchten bei fünf kalireichen Böden den Kalientzug durch wiederholte Bepflanzung nach Neubauer. Dazwischen wurde das jeweils anwesende austauschbare Kalium bestimmt. Ein Teil dieser Resultate wurde in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1.

*Kalientzug durch wiederholte Bepflanzungen nach Neubauer und dadurch verursachte Abnahme der adsorbierten Kalimenge im Boden.
(Nach Wiessmann und Lehmann (137))*

Werte in mg aeq.

Boden	erst adsorb. K	Entzug 1. Bepf.	danach adsorb. K	Entzug 2. Bepf.	danach adsorb. K	Entzug 3. Bepf.	danach adsorb. K
1	1,24	1,93	0,46	0,66	0,29	0,45	0,20
2	0,31	0,91	0,28	0,44	0,25	0,41	0,19
3	0,25	0,84	0,23	0,41	0,20	0,33	0,19
4	0,30	1,16	0,28	0,52	0,20	0,42	0,16
5	0,32	1,09	0,32	0,68	0,22	0,43	0,19

Daraus ist zu sehen, dass bereits die erste Bepflanzung ihren Kalibedarf nur zum Teil aus dem Adsorptionskomplex aufnahm und zwar bei den 5 Böden nur 39,4 - 3,3 - 2,4 - 1,7 - 0% der Gesamtaufnahme. Das übrige Kalium lag ursprünglich in nichtaustauschbarer Form vor. Auch durch die weiteren Bepflanzungen wurde stets mehr Kalium aufgenommen, als im Komplex und in der Bodenlösung anwesend war. Total haben diese 3 Bepflanzungen den Böden folgende Kalimengen entzogen: (in mg aeq)

Boden	1	2	3	4	5
Totalentzug	3,04	1,76	1,58	2,10	2,20
Totale Verarmung Komplex	1,04	0,12	0,06	0,14	0,13
Entzug aus den Mineralen	2,00	1,64	1,52	1,96	2,07

Der Grossteil des aufgenommenen Kalis lag also ursprünglich in nichtaustauschbarer Form vor. Da die Pflanzen selbst natürlich nicht mit ihren Wurzeln in das Innere der Minerale eindringen können und sie auf alle Fälle auf einen Austausch der Ionen an den Teilchenoberflächen angewiesen sind, besagen diese Befunde, dass die Nachliefe-

rung von anfänglich nichtaustauschbaren Kali so rasch war, dass nach der Vegetationsperiode das ursprüngliche Kaliniveau in den Adsorptionskomplexen dieser Böden weitgehend, (nach der ersten Bepflanzung des Boden 5 selbst ganz) wiederhergestellt war. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass diese beiden Forscher mit Böden arbeiteten, die viel kalireiche Minerale enthielten, sodass die Nachlieferung in diesen Fällen besonders stark zum Ausdruck kam.

Auch Wiessmann und Lehmann konnten ihre Resultate nicht befriedigend erklären und nahmen deshalb an, dass das Kalium zwar austauschbar vorliegt, dass aber die Wurzeln nicht all diese Adsorptionsstellen im Boden erreichen konnten. Obwohl in der Praxis solche unvollkommene Durchwurzelungen, besonders durch schlechte Bodenstrukturen, häufig vorkommen, befriedigt diese Erklärung bei Neubauversuchen, mit ihren bekannt guten Durchwurzelungen nicht. Übrigens wäre ja auch bei unvollkommener Durchwurzelung zu erwarten, dass die adsorbierte Kalimenge um den, von den Pflanzen aufgenommenen Betrag abgenommen hätte. Die Erklärung liegt hier darum auch wieder in der Nachlieferung durch die minerale Reserve.

Zwischen dem adsorbierten und dem mineralen Kali scheint also eine Art Gleichgewichtszustand zu herrschen. Es ist damit auch zu erwarten, dass sich dieses Gleichgewicht nach beiden Richtungen verschieben kann. Ausser der Nachlieferung, die beim Kalientzug aus dem Adsorptionskomplex eintritt, muss es auch möglich sein, dass die Mineralgitter wieder Kaliumionen aufnehmen und zwar beim Erhöhen der Kaliumaussenkonzentration. Dabei kommt das Kalium in eine nichtaustauschbare Bindungsform, es wird *fixiert*.

Diese Auslegung des Fixiervorganges entspricht weder der Hypothese von Gorbonov, noch der von N. J. Volk, oder G. W. Volk. Sie wurde zuerst genauer von Chaminade (24) ausgesprochen und danach von Schachtschabel (105) bekräftigt. Auch diese beiden Forscher arbeiteten nach der Methode Neubauer.

Schachtschabel wiederholte die Versuche von Wiessmann und Lehmann und konnte die Resultate der Letzteren vollkommen bestätigen. Auch er konnte durch wiederholte Bepflanzungen nach Neubauer seinen Böden nicht das ganze austauschbare Kali entziehen. In jedem blieb das Kaliniveau des Komplexes auf einer ganz bestimmten Höhe stehen.

Durch den starken Kalientzug aus der nachlieferbaren Reserve, bekamen jedoch die Böden eine gewisse Fähigkeit, die Kaliumionen zu fixieren. Einer der Böden wurde durch die funfmalige Bepflanzung so verarmt, dass er ca. die Hälfte des ihm entzogenen Kalis nach den Bepflanzungen wieder in nichtaustauschbarer Form festlegen konnte, obwohl er ursprünglich gar nicht fixierte.

Chaminade erweiterte den Einblick in diese Vorgänge noch mehr. Er untersuchte eine Anzahl sehr verschiedener Böden auf ihr Kali-

fixiervermögen. Die Böden zeigten dieses Vermögen gar nicht bis sehr stark. Dabei stellte es sich heraus, dass nur die Böden mit wenig adsorbiertem Kali fixierten, während die an adsorbiertem Kali reicheren Böden dies nicht konnten. Die Grenze fand Chaminade bei einer Komplexbelegung von 4 bis $4\frac{1}{2}\%$ Kali, berechnet auf die totale Sorptionskapazität. Er nannte diese Grenze den Schwellenwert. Durch wiederholte, starke Kaligaben konnten arme, fixierende Böden über diesen Schwellenwert mit Kali gesättigt werden, wodurch ihr Fixiervermögen tatsächlich verschwand. Umgekehrt konnten reiche Böden durch Bepflanzungen so weit erschöpft werden, dass ihre Kalisättigung unter den Schwellenwert sank und dadurch ein Fixiervermögen auftrat.

Hierzu muss bemerkt werden, dass der Schwellenwert eines bestimmten Bodens keine absolute Grösse ist, denn er hängt ganz von der angewendeten Methode zur Bestimmung der Kalifixierung ab. Das Aufhören der Fixierung bei einer Sättigung über dem Schwellenwert besagt ja nur, dass unter den geschaffenen Laboratoriumumständen kein Kali mehr in das Mineralinnere einwandert. Dies ist also abhängig von der Kaliumkonzentration, in welche der Boden für die Fixierbestimmung gebracht wird. Chaminade versetzte die Böden mit einer KCl-Lösung, die 1 mg K^+ per cm^3 enthielt. Ein Boden der gerade zum Schwellenwert mit Kalium gesättigt ist, kann aus dieser Konzentration gerade kein Kalium mehr festlegen. Aus einer höheren Konzentration wird er das aber schon können und es wird daher bei Anwendung einer höheren Kaliumkonzentration zur Fixierbestimmung auch ein höherer Schwellenwert gefunden werden, — und umgekehrt.

Die Entdeckung des Schwellenwertes ist daher der richtigen Wahl der Bestimmungsmethode zu danken. Wäre eine viel stärkere KCl-Lösung zur Anwendung gekommen, oder wäre gar der Boden mit der Lösung einige Male bei hoher Temperatur nach N. J. Volk getrocknet worden, dann würde der Schwellenwert bei einer Kaliumsättigung gelegen sein, die für ein normales Pflanzenwachstum wohl zu hoch gewesen wäre und daher für den normalen Ackerboden keine Bedeutung hätte.

Obwohl der Schwellenwert also ein mehr oder weniger willkürlicher Punkt ist, zeigen diese Versuche auch wieder sehr schön, dass nicht nur die Pflanzen den Boden mineralisches Kali entziehen können, sondern auch, dass der Boden die Tendenz hat dieses Kali wieder aufzunehmen und es in nichtaustauschbarer Form festzulegen.

III. TEIL

DIE UNTERSUCHTEN BÖDEN

a. Allgemeine Untersuchungen.

Die untersuchten Proben sind Mischproben. Sie wurden stets so genommen, dass aus dem zu untersuchenden Feld, meist in diagonaler Richtung, hintereinander 8 oder mehr gleichgrosse Teilproben aus der Ackerkrumme von 0 bis 20 cm Tiefe gezogen wurden. Nach gründlicher Mischung wurde dieser Boden an der Luft getrocknet und, zur Entfernung von Steinen und Wurzelresten, durch ein 2 mm Sieb gesiebt.

Die nähere Charakterisierung dieser Feinerden geschah an Hand folgender Untersuchungen. Es wurde bestimmt: Der Wassergehalt, der p_H -Wert, der Karbonatgehalt, der Humusgehalt, die mechanische Zusammenstellung und in manchen Proben auch der Totalgehalt an Kali.

Dabei kamen die folgenden Methoden zur Verwendung:

Der Wassergehalt.

Er wurde durch Trocknen des Bodens bei 105° C bestimmt.

Der p_H -Wert.

Eine Aufschlämmung von 10 g Boden in 25 cm³ destilliertem Wasser wurde eine Nacht bei 25° C weggesetzt und danach mit der Glaselektrode das p_H im Bodenschlamm gemessen.

Der Karbonatgehalt.

Er wurde nach der Methode Scheibler (108) bestimmt, wobei jedoch nicht Essigsäure, sondern 10-prozentige Salzsäure zur Verwendung kam. Das gemessene und auf Barometerstand und Temperatur korrigierte CO₂-Volumen gab also die *totale* Menge freier Karbonate im Boden an.

Der Humusgehalt.

Er wurde nach der Methode von Allison (3) bestimmt. Sie zeichnet sich gegenüber anderen Methoden durch sehr hohe Genauigkeit und grosse Schnelligkeit aus. Bei manchen Böden war es nötig, die Methode etwas abzuändern. Sie soll deshalb hier kurz beschrieben werden.

Für jede Bestimmung wurde von 500 mg Boden ausgegangen. Bei extrem humusreichen Böden wurde manchmal weniger genommen. Für so kleine Einwagen war aber die gewöhnliche Feinerde noch zu grobkörnig, sodass sehr schlecht Parallelwerte erhalten wurden. Diese Schwierigkeit liess sich dadurch beheben, dass 3 bis 4 g der Feinerde unter stetigem Zerreiben in einem Mörser, durch ein 250 μ -Sieb gesiebt wurde. Nach gründlicher Mischung dieser feinen Substanz war eine sehr homogene Einwage möglich.

Der Vorschlag Allison's, um in eine Pyrexröhre die nötige Kaliumbichromatmenge in

wässriger Lösung einzupipettieren, (um die Zeit des individuellen Abwägens zu ersparen), erwies sich bei so wenig Bestimmungen als unpraktisch. Das Eindampfen der Lösung bei 80 bis 85° C war meistens nach einer Nacht noch nicht beendet. Überdies war bei Böden mit mehr als 4% Humus auch mehr Lösung nötig, was die Trockenzeit wieder verlängerte. (1% Humus verbraucht bei einer Einwage von 500 mg Boden 41,2 mg $K_2Cr_2O_7$).

Sowohl Boden wie Kaliumbichromat wurden also in die Pyrexröhre eingewogen, durch Schütteln etwas durchgemischt und mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Bei sehr humusreichen Böden, die viel Bichromat zu ihrer Oxydation benötigten, erwies es sich als günstig, 15 bis 20 cm³ Schwefelsäure zu verwenden, da sich darin mehr Bichromat löste und die Oxydation dadurch gleichmässiger verlief. Das äusserte sich in sehr guten Parallelbestimmungen. Im übrigen konnte kein Einfluss der Schwefelsäuremenge auf die absoluten Werte gefunden werden.

Dann erfolgte das Erwärmen des Gemisches auf 175° C in 90 Sekunden, unter stetigem Umrühren mit einem Thermometer. Es ist mit einiger Übung leicht möglich diese Zeit sehr genau einzuhalten, was wieder den Resultaten zugute kommt.

Nach 5 Minuten Stehen wurde dann mit Wasser abgekühlt, der Inhalt der Röhre mit destilliertem Wasser vorsichtig, quantitativ in einen Erlenmeyerkolben (300 cm³ Inhalt) gespült, mit Wasser zu ca. 150 cm³ verdünnt und darin ca. 5 g Natriumfluoride gelöst.

Die Titration des überschüssigen Bichromates, mit Diphenylamine als Indikator, wird nach Vorschrift mit 0,2 N Ferrosulfatlösung ausgeführt. Da letztere nicht sehr stabil ist und ihr Titer trotz des Bewahrens der Lösung unter Wasserstoffdruck, etwas zurückläuft, muss die Lösung täglich ein bis zwei Mal durch einen Blindversuch mit etwa 100 mg Kaliumbichromat gestellt, resp. kontrolliert werden.

Bei den Untersuchungen von der Humussäure Merck, hat sich erwiesen, dass der von Allison gegebene Umrechnungsfaktor von 0,138 (1 cm³ Ferrolösung ist bei normaler Einwage 0,138% C) genau zu dem erwarteten Kohlenstoffgehalt des Humus von 58% führt. Bei allen Umrechnungen wurde dieser und nicht der theoretische Faktor 0,12 verwendet.

Die mechanische Zusammenstellung.

Sie wurde nach der von Hudig und Biewenga modifizierten Methode von Olmstead, Alexander und Middleton bestimmt. Sie ist sehr ausführlich von Roborgh (103) beschrieben worden.

Der totale Kaligehalt.

Er wurde nach der sehr einfachen und genauen Methode von L. Smith (120) bestimmt. Als Mengenverhältnis wurde dabei 1 g Boden, 1 g ganz reines Ammonchlorid und 8 g ganz reines Kalziumkarbonat genommen. Nach der Auswaschung des Glührestes wurden die Kalziumionen mit Ammonkarbonatlösung gefällt und abfiltriert. Der dabei zurückbleibende, kleine Rest Kalzium störte für die nun folgende Kaliumbestimmung nicht.

Zur letzteren wurde das Filtrat trockengedampft und zwei Mal zur Entfernung der Ammonsalze am Pilzbrenner abgeglüht, (beginnende Rotglut). Es hat sich nämlich vorteilhaft erwiesen, nach dem ersten Mal Abglühen mit etwas Wasser die Rückstände nach unten in der Schale zu spülen und nochmals abzuglühen.

Der Rest wurde dann in Kraus'scher Lösung (nach Riehm (102)) aufgenommen, die Lösung in Zentrifugierröhren gebracht und darin, zwecks Fällung des Kaliums, mit Natriumkobaltnitritlösung nach Hamburger (54) versetzt. Nach einer Nacht Stehen wurde abzentrifugiert und aus dem Niederschlagsvolumen der Kaliumgehalt berechnet. Eine genaue Beschreibung dieser Bestimmungsmethode wird an anderem Ort veröffentlicht werden.

b. Charakterisierung der Böden.

Die Resultate der obengenannten Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dabei sind die Böden zur besseren Übersicht in Bezug auf spätere Zusammenstellungen schon hier in die drei Gruppen

nach ihrem Kalihauhalt geordnet. Über diese Einteilung wird im nächsten Abschnitt Ausführlicheres mitgeteilt. Hier soll die Art und Herkunft der Böden kurz angegeben werden.

Boden 1, 2 und 3 sind Flusstöne aus dem Stromgebiet der holländischen Maas in Nordbrabant. Sie stammen von den 0-Parzellen von Kaliversuchsfeldern.

Boden 4 und 5 stammen aus dem Biesbosch, dem Gebiet welches von der Maas und Waal, oberhalb ihrer Mündung in das „Hollandsch Diep“ eingeschlossen wird.

Boden 6. Flusston aus dem Stromgebiet von Waal und Rhein, in Gelderland.

Boden 7. Flusston aus dem Stromgebiet der IJssel in Ost-Gelderland.

Boden 8. Flusston aus dem Stromgebiet der Maas in Limburg.

Boden 9. Stark montmorillonithältiger, aus Kalkgestein verwitterter Boden aus dem Südgebirge von Java.

Boden 10. Ein aus dazitischem Eruptivgestein stark sauer, unter Waldvegetation verwitterter und danach hunderte Jahre in Kultur befindlicher Boden, viel freie Eisen- und Aluminiumhydroxyde (Konkretionen), enthaltend.

Boden 11 und 24. Meerestone aus Nord-Brabant.

Boden 12 und 15. Meerestone aus Nord-Friesland.

Boden 13, 16, 23, 25, 26, 27. Meerestone aus Seeland.

Boden 14. Meereston aus Nord-Holland, an der früheren Zuiderzee gelegen.

Boden 17. Ein typischer Lössboden aus Limburg, welcher auch von der 0-Parzelle eines Kali-versuchsfeldes stammt.

Boden 18. Ein sehr eisenhaltiger Humussandboden aus Gelderland, welcher 3 Jahre vor der Probenahme noch Grasland war. Nach dem Riss war ein Roggenenertrag gut, dann wurde der Boden vollkommen unproduktiv.

Boden 19. Sogenannte „Töpfererde“, welche ihren Reichtum an organischer Substanz wahrscheinlich einem Vermoorungsprozess während der Sedimentation zu verdanken hat. Süd-Holland.

Boden 20. Ebensolcher schwerer Ton aus West-Utrecht. Er liegt unter 30 cm Tiefmoorboden und reicht bis ca. 60 cm Tiefe. Sein Gehalt an organischem Material hat denselben Ursprung wie bei Boden 19.

Boden 21. Ein typischer Humussandboden aus West-Gelderland. Er stammt auch von der 0-Parzelle eines Kaliversuchsfeldes.

Boden 22. Ein typischer Hochmoorboden aus der Provinz Drenthe.

TABELLE 2.

No./Boden	H ₂ O ¹⁾	PH	CaCO ₃ %	Humus %	Mechanische Zusammen- stellung Durchmesser in μ				
					> 50	50-10	10-5	5-2	< 2
<i>Gruppe I.</i>					%	%	%	%	%
1. Hedel	1,7	6,1	0,0	2,1	63,0	19,4	3,3	1,3	12,3
2. Ammerzoden	4,7	6,3	0,0	3,6	20,3	27,6	10,0	7,6	32,4
3. Raamsdonksveer	2,5	8,0	11,4	2,8	8,2	43,6	8,1	1,6	25,5
4. Kijfhoekpolder	3,9	7,7	4,8	4,4	7,4	31,7	11,5	9,8	36,2
5. Spieringpolder	3,8	7,8	7,6	4,7	10,0	31,7	12,4	13,3	31,9
6. IJzendoorn	2,7	8,0	0,6	3,8	31,4	31,7	6,2	5,6	23,2
7. Etten	3,9	4,1	0,0	4,6	30,1	15,0	7,2	10,5	36,2
8. Susteren	3,7	6,4	0,0	5,9	18,2	42,8	5,9	5,1	23,2
9. Zuidergebergte Java	10,7	7,5	1,9	1,4	9,7	9,3	1,1	1,8	66,6
10. Kalimati Java	6,8	-	-	1,8	31,7	20,4	6,2	9,4	34,0
<i>Gruppe II.</i>									
11. Lage Zwaluwe	2,9	7,7	4,0	2,8	2,7	57,2	7,2	1,8	23,6
12. Menaldum	4,0	7,5	1,5	5,5	25,2	46,6	5,5	2,3	18,8
13. 's-Heere Abtskerke	2,5	6,3	0,0	4,2	25,1	46,0	4,9	4,7	16,6
14. Zwaag	1,9	7,7	4,6	4,2	10,7	40,3	5,4	6,5	33,8
15. St. Anna Parochie	2,7	7,5	2,5	5,5	36,3	32,3	3,3	3,5	22,8
16. Bathpolder (leicht)	1,2	7,8	6,3	1,5	61,7	26,2	1,6	1,8	7,1
17. Guttecoven	1,1	6,8	0,0	1,5	14,3	68,5	3,6	3,1	7,3
18. Hummelo	3,1	6,0	0,0	10,8	64,9	10,2	2,1	3,3	9,6
19. Rietveld	7,5	5,8	0,0	15,4	18,8	19,7	9,5	13,0	39,1
20. Waverveen	2,3	5,6	0,0	15,2	2,5	35,4	9,0	8,1	39,6
21. Garsen	1,6	5,7	0,0	6,8	77,2	9,3	1,0	1,0	3,4
22. Sappemeer	4,1	4,4	0,0	30,0					
<i>Gruppe III.</i>									
23. Wilhelminadorp	3,1	7,6	11,2	3,4	10,1	34,8	8,6	9,2	36,7
24. Klundert	3,1	7,7	5,2	2,6	5,4	48,4	4,0	0,0	35,6
25. Bathpolder (schwer)	2,7	7,8	7,1	2,9	23,2	40,6	6,3	5,9	23,4
26. Meliskerke 0-25 cm	5,4	7,0	0,1	3,6	16,2	41,0	6,7	7,7	27,4
27. Meliskerke 40-77 cm	6,0	7,5	0,5	0,9	1,3	27,0	10,7	5,6	55,8

¹⁾ Der Wassergehalt ist berechnet in % des lufttrockenen Bodens; die anderen Angaben beziehen sich auf, bei 105° C getrockneten Boden.

c. Einteilung der Böden nach ihrem Kalihalt.

Da das Kalifixiervermögen eines Bodens im grossen und ganzen auf eine besondere Kaliarmut der Bodenminerale zurückgeht, wurden zu der vorliegenden Untersuchung zum Grossteil Tonböden herangezogen, also Böden, deren aktives Material hauptsächlich anorganisch und damit zum Teil auch mineraler Natur ist.

Da in diesen Tonen natürlich alle Übergänge von sehr armen zu sehr reichen Mineralen möglich sind, ist eine Einteilung in scharf begrenzte Gruppen nicht denkbar. Ganz im allgemeinen kann man aber

die Böden nach ihrem Kalihaushalt in drei grosse Gruppen einteilen, wobei als Massstab die Kalibedürftigkeit und Kaliernährungsmöglichkeit unserer Kulturpflanzen angelegt wird.

Gruppe I. *Fixierende Böden.*

In die erste Gruppe sollen hier alle jene Böden eingereiht werden, welche eine extreme Kaliarmut zeigen. Sie äussert sich in der Praxis darin, dass bei diesen Böden nur eine sehr grosse Kalidüngung zu befriedigenden Erträgen führt. Sehr kaliempfindliche oder kalibedürftige Gewächse werden da auch trotz grosser Kaligaben nicht gut gedeihen, resp. verlangen eine so grosse Kalidüngung, dass die Praxis ihren Verbau auf diesen Böden ablehnt und weniger kaliempfindliche Feldfrüchte wählt.

Die fünf ersten Böden sind hierfür sprechende Beispiele. Besonders die Böden 4 und 5 sind so kaliarm, dass die Landwirte in diesen Gebieten Kartoffeln womöglich nicht verbauen. Trotz schwerer Kalidüngungen von z.B. 1000 kg Patentkali per ha, erscheinen nämlich im Herbst oft noch die bekannten blauen Flecken im Fleisch der Knollen, als Zeichen des Kalimangels.

In dieser Bodengruppe fällt auf, dass sie, abgesehen von den beiden indischen Böden, ausschliesslich Flusstone umfasst. Dabei liegen die stärkst fixierenden Böden im Stromgebiet der holländischen Maas.

Die beiden indischen Böden zeigen dasselbe Verhalten in Bezug auf die Tabakspflanzen.¹⁾ In einem sehr rezenten Artikel von Jacob (66) wird darauf hingewiesen, dass solche Böden in Indien sehr viel vorkommen. Weiterhin lassen die Arbeiten von Lamb (75), Sears (112), und anderen vermuten, dass solche kalifixierende Gebiete weiter über die ganze Welt verbreitet sind, als bisher bekannt ist.

Sehr typisch für diese extreme Kaliarmut sind die in Indien öfters vorgekommenen und auch von Jacob beschriebenen Fälle, dass auf Versuchsfeldern die Pflanzen nicht auf steigende Kaligaben reagierten. Der Grund war jedoch nicht der Kalireichtum, sondern die grosse Kaliarmut dieser Böden. Selbst die stärkste Kaligabe wurde ganz fixiert, sodass erst eine viel grössere Düngung den gewünschten Erfolg zeitigte.

Gruppe II. *Kalibedürftige Böden.*

Die Böden dieser Gruppe sind nicht so extrem kaliarm. Bei guter Düngung sind hier alle Gewächse mit befriedigenden Erträgen zu verbauen. Die Gruppe umfasst die weitaus grösste Zahl der Böden. Es gehören hier alle jene dazu, welche keinen oder nur sehr wenig mine-

¹⁾ Nach einer persönlichen Mitteilung des Direktors der Tabaksversuchsstation in Klaten, Java, kommen in den holländisch indischen Tabaksgebieten grosse Flächen solcher stark kalifixierender Böden vor.

ralen Sorptionskomplex haben, also alle Moor- und Humussandböden. Ebenso die Lössen wegen ihres geringen Kolloidgehaltes.

Von den Tonen fallen speziell die älteren Meerestone in diese Gruppe. Das sind meist leichtere Böden, die schon sehr lange in Kultur sind.

Gruppe III. *Kalireiche Böden.*

Diese Gruppe umfasst ausschliesslich schwere Tonböden, welche erst vor kurzer Zeit der See abgerungen und in Kultur gebracht wurden. Ihr Kalireichtum ist so gross, dass die Pflanzen ihren ganzen Bedarf aus diesen grossen Reserven leicht decken können. Eine Düngung mit Kalisalz hat daher auch keine Auswirkung.

Wenn man im Lichte der vorhandenen Literaturangaben also einen Gleichgewichtszustand zwischen dem Kali des Mineralinneren und des Adsorptionskomplexes — welcher letztere für die Pflanzen die weitaus grössere Bedeutung hat — annimmt, dann wären bei den Tonböden die Gruppenunterschiede in den Kalireichtum der Bodenminerale gelegen. Die Minerale der ersten und zweiten Gruppe würden dann auf eine Düngung, also eine Erhöhung der Aussenkonzentration damit reagieren, dass sie das Kalium so lange in ihr Inneres aufnehmen, bis wieder ein Gleichgewichtszustand hergestellt ist. Je ärmer die Minerale sind, desto mehr Kali wird in die nichtaustauschbare Form übergehen, sodass bei den Böden der ersten Gruppe nur sehr wenig Kalium in Komplex und Bodenlösung übrigbleiben werden. Wenn sich dann einige Zeit nach der Düngung das Wurzelsystem der Pflanzen entwickelt hat, wird ein grosser Teil des Kaliums bereits festgelegt sein.

Die Tonböden der zweiten Gruppe reagieren, ihres grösseren Kalireichtums wegen, weniger heftig mit dem Düngerkali. Ohne Düngung wäre hier die Kalimenge, welche die Minerale den Wurzeln abgehen können, für eine normale Ernährung zwar zu klein. Eine Düngung hilft in diesem Fall aber mehr. Sie wird zwar im Moment der Zugabe eine so starke Konzentrationserhöhung im Bodenkomplex verursachen, dass doch etwas Kali in das hier nicht so arme Mineralinnere oberflächlich eindringen wird. Die Folge davon ist dann, dass die jungen Pflanzen, wenn sie durch ihre rasche Kaliaufnahme die Konzentration in Lösung und Komplex erniedrigen, einen grösseren Konzentrationsverfall zwischen Mineralinnerem- und äusserem verursachen, als das bei den ganz kaliarmen Mineralen der ersten Gruppe möglich ist. Dadurch kann das oberflächlich fixierte Kali wieder nachgeliefert werden.

Ob sich im Laufe der Jahre dieses dynamische Gleichgewicht bleibend nach der einen oder anderen Richtung hin verschiebt, hängt von der Kaliversorgung des Bodens ab. Wird jahrelang ungenügend

mit Kali gedüngt, dann verarmt der Boden, d.h. durch die stets überherrschende Auswanderung der Kaliumionen wird die Konzentration im Mineralinneren laufend erniedrigt und die Nachlieferung immer ärmlicher. Dadurch ist es auch verständlich, warum ein verarmter Boden mit einer einmaligen, erhöhten Kaligabe nicht gleich wieder auf sein altes Produktionsniveau gebracht werden kann, wie das in der Praxis allgemein bekannt ist. Der verarmte Boden wird ja so lange Kali fixieren müssen, bis das Gleichgewicht mit den Dünggaben wiederhergestellt ist.

Der Kalivorrat der Böden der dritten Gruppe ist in ihrem Mineralinneren so gross, dass durch den Entzug des beweglichen Kalis durch die Pflanzenwurzeln ein Konzentrationsabfall entsteht, der zu einer, für die Versorgung der Pflanze genügenden Kalinachlieferung führt.

Aus dem Obenstehenden wird es wohl klar, dass scharfe Grenzen zwischen den Gruppen nicht zu erwarten sind. Besonders zwischen Gruppe II und III gibt es wohl alle denkbaren Zwischenformen. Die Grenze zwischen Fluss- und Meerestonen, Gruppe I und II, ist in Bezug auf ihren Kalihaushalt wohl schärfer zu ziehen. Im allgemeinen ist das Kalibedürfnis der untersuchten Flusstone grösser als das der Meerestone. Dies schliesst aber natürlich nicht aus, dass ein stets gut mit Kali versorgter Flusston bessere Erträge liefern kann als ein armer schlecht gedüngter Meereston. Der Nutzeffekt der Kalidüngung ist aber bei den Flusstonen unzweifelhaft geringer als bei den Meerestonen.

IV. TEIL

VORUNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE IRREVERSIBLE KALIFESTLEGUNG

a. Die Bestimmung der Kalifixierung.

Zur Bestimmung der Kalifixierung am Laboratorium wird im kleinen eine Kalidüngung des Bodens nachgeahmt. Dabei ist es jedoch nicht der Zweck, die Wirkung der Düngung auf Pflanzen nachzugehen, sondern das Ziel der Untersuchung ist die Reaktion der Düngung mit dem Boden selbst. Diese Reaktion ist in den meisten Fällen schon sehr weit fortgeschritten, wenn der Zeitpunkt der Nährstoffaufnahme für die Pflanzen gekommen ist und es ist deshalb auch diese Reaktion welche bestimmt wieviel leicht aufnehmbares, bewegliches Kali — worunter, wie bereits erwähnt, hier das adsorbierte und das in der Bodenlösung befindliche Kali verstanden werden soll — der Pflanze zur Verfügung steht.

Die Bestimmung der Kalifixierung fällt demnach in drei Phasen auseinander, welche alle drei variiert werden können und welche alle unabhängig voneinander das Endresultat mehr oder weniger stark beeinflussen. Diese drei Phasen sind:

1. Die Kalizugabe selbst.
2. Seine Einwirkung auf den Boden.
3. Die Bestimmung des beweglichen Kalis nach der Einwirkung des Salzes.

Die Kalizugabe.

In Bezug auf die Höhe der Kalizugabe würde eine einfache Umrechnung der im Feld gebräuchlichen Düngemengen auf die, für den Versuch verwendete Bodeneinwage, falsche, im Falle der Kalifixierung beschönigenden Resultate ergeben. Und zwar sind die Gründe hierfür folgende: Das Kalisalz wird über den Acker in Kristallform ausgestreut. Dies geschieht im grossen gesehen wohl regelmässig, im kleinen gesehen werden aber überall am Boden Kristallklümpchen liegen bleiben. Durch die hohe Löslichkeit der Kalisalze werden sich schon in wenig Bodenwasser diese Kristallklümpchen auflösen und um sich herum sehr hohe Kaliumkonzentrationen erzeugen. Nun ist gerade bei hohen Konzentrationen die Kalifesterlegung, wie wir später

sehen werden, besonders stark, sodass also diese Kalianhäufungen für die Kalifizierung im Feld von grosser Bedeutung sind.

Von der Bestimmungsmethode im Laboratorium wird natürlich verlangt, dass sie reproduzierbare Werte liefert und es müssen daher die grossen Unregelmässigkeiten, wie sie im Feld auftreten, ausgeschaltet werden. Dabei soll aber der erhaltene Wert ein Bild von den Geschehnissen im Boden geben.

Um das zu erreichen ist es also in erster Linie nötig, die Kaliumionen so gleichmässig wie möglich durch die ganze Bodeneinwage zu verteilen. Wenn man daher die Düngegaben der Praxis als Basis für die Kaliumzugaben beim Laboratoriumversuch verwendet, schafft man einen Idealzustand der im Feld nicht vorkommt. Um daher den weniger idealen, aber im Ackerboden wirklich stattfindenden Vorgang nachzuahmen, muss man den Zustand der örtlichen Anhäufungen schaffen, also die durchschnittliche Kalizugabe im Laboratorium höher wählen, als sie draussen am Feld angewendet wird.

Dazu kommt noch ein anderer Umstand. Die gleichmässige Verteilung der Kaliumionen durch die Bodeneinwage kann wie gesagt nicht stattfinden durch eine Zugabe des Salzes in Kristallform. Deshalb wird im Laboratorium eine ideale Verteilung einfach dadurch erreicht, dass das Salz in Wasser gelöst und der Boden mit dieser Lösung getränkt wird.

Aus praktischen Gründen ist es dabei zweckmässig, den Boden bis über seine Fliessgrenze hinaus zu befeuchten. Der Vergleich des Fixiervermögens von verschiedenen Böden untereinander wird dadurch nämlich vereinfacht, während z.B. bei der von Sears angewendeten Methode, wobei der Boden bis zu einem bestimmten Prozentsatz seiner Wasserkapazität mit Lösung gesättigt wird, ein Vergleich erschwert ist. Erstens ist die Wasserkapazität sehr von der Bodenstruktur abhängig, wodurch dieser weitere Faktor in die Bestimmung einzubeziehen wäre und zweitens würde bei so kleinen Lösungsmengen, ihre Verarmung bei der Fixierung selbst — abhängig von der Fixierstärke — die Resultate der Böden untereinander stark abflachen.

Die Befeuchtung des Bodens bis über seine Fliessgrenze verdünnt die Bodenlösung natürlich so, wie das im Feld praktisch nicht vorkommt. Da für die Kalifizierung aber gerade die *Konzentration* der Bodenlösung von weitgehender Bedeutung ist, muss, um in der grossen Wassermenge doch die Kaliumkonzentration der örtlichen Anhäufungen, wie sie im Feld vorkommen, zu erreichen, auch aus diesem Grund eine grössere Kalidüngung beim Laboratoriumversuch gegeben werden.

Als Standartbestimmung hat sich bei den vorliegenden Untersuchungen eine Einwage von 20 g Boden je Versuch als sehr zweckmässig erwiesen. Sie wird mit 15 ccm Kaliumchloridlösung versetzt, welche genau 20 mg K^+ enthält. Alle hier untersuchten Böden waren

auf diese Art bis über die Fließgrenze mit Lösung gesättigt, mit einer Ausnahme. Diese war der Moorboden No. 22. Aber auch bei ihm war eine Sättigung bis über den Kollapspunkt hinaus erreicht.

Die Einwirkung des Salzes auf den Boden.

Wie bereits N. J. Volk gezeigt hatte, wird die Einwirkungsintensität der Kaliumionen auf den Boden durch eine oder mehrere Trocknungen, besonders bei hoher Temperatur stark erhöht. Das war der Grund, dass die meisten der nachfolgenden Untersucher bei ihren Bestimmungen der Kalifizierung eine ziemlich willkürliche Anzahl Trocknungen bei 70° C durchführten.

Es ist aber auch hier zweifellos richtig, die natürlichen Zustände im Ackerboden als Hauptrichtlinien zu nehmen. Am Feld hat das Kalisalz für seine Einwirkung auf den Boden viel Zeit zur Verfügung. Natürlich wird diese Einwirkung am kräftigsten sein, solange die Kaliumkonzentration gleich nach der Lösung der Salzkörnchen noch hoch ist. Bei günstigem, feuchten Wetter werden diese Anhäufungen in nicht allzulanger Zeit verdünnt werden. Dass der Boden in diesem frischgedüngten Zustand ganz eintrocknet wird selten vorkommen. Auch nach der ersten Verdünnung ist der Boden, abhängig von seiner Kaliarmut, immer noch in der Gelegenheit Kalium zu fixieren. Trockenperioden werden das noch fördern. Dabei wird die Erhitzung der Oberfläche aber kaum 40 bis 45° C überschreiten.

Diese langdauernde Einwirkung in der Natur kann für Laboratoriumversuche z.B. durch eine einmalige Trocknung bei 70° C abgekürzt werden. Zweifellos ist aber eine solche Behandlung des Bodens durch die dehydrierende Wirkung der hohen Temperatur, bereits zu den stärkeren Eingriffen zu rechnen. Eine 10 oder 20, ja selbst 40-malige Trocknung bei 70° C, wie sie in der Literatur öfters genannt wird, möge daher für theoretische Untersuchungen Wert haben, — sie ist auch in dieser Arbeit zur Anwendung gekommen, — in Bezug auf den landwirtschaftlichen Wert eines Bodens lassen solche Versuche aber keinen Schluss zu, wie auch später noch bewiesen werden wird.

Auf Grund obiger Überlegungen wurden für die weitere Arbeit zwei Normen für die Einwirkungsintensität des Kaliumsalzes auf den Boden gewählt:

Erstens: Eine 16-stündige Berührungszeit von Boden und Salzlösung ohne Trocknung.

Diese Arbeitsweise ist speziell geeignet, uns über die Vorgänge in der ersten Periode nach dem Ausstreuen der Kalisalze Aufschlüsse zu geben.

Zweitens: Eine 6-stündige Quellzeit des Bodens in der Lösung, gefolgt von einer einmaligen Trocknung bei 70° C.

Es wird sich zeigen, dass die nach der Trocknung erhaltenen Fixierwerte nicht so gut mit den praktischen Erfahrungen übereinkommen, wie die nach der ersten Methode erhaltenen Werte.

In Bezug auf die erste Einwirkungsnorm ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob sich nach 16 Stunden, zwischen Kalisalzlösung und Boden bereits ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, oder ob das Fixieren der Kaliumionen länger als 16 Stunden fort dauert.

Bei zwei fixierenden Böden wurde der zeitliche Verlauf des Fixiervorganges überprüft, und zwar wurde der Versuch so ausgeführt, dass von den beiden Böden je 4 der gebräuchlichen Einwagen von 20 g mit den 15 cm³ der KCl-Lösung, worin 20 mg K⁺ enthalten waren, befeuchtet wurden. (Alles mit zwei Parallelbestimmungen).

Nach vier verschiedenen Wartezeiten und zwar: 10 Minuten, 3 Stunden, 16 Stunden und 10 Tagen wurde mit Ammonazetat durchgespült und auf die später beschriebene Art die Fixierung bestimmt.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht ist der Endpunkt der Gleichgewichtseinstellung nach 16 Stunden zwar noch nicht ganz, aber doch weitgehend erreicht.

TABELLE 3.

*Fixierung von 20 g Boden aus einer Kaligabe von 20 mg K⁺,
nach verschiedenen Einwirkungszeiten*

In mg K⁺

Boden	10 Minuten	3 Stunden	16 Stunden	10 Tagen
Hedel II	2,2	3,2	3,6	3,9
No. 5	3,2	5,9	7,4	7,9

Es ist auffällig, dass bereits nach 10 Minuten, also einer Zeit in der die Bodenkolloide noch keineswegs den vollen Schwellungszustand erreicht haben, schon so grosse Kalimengen fixiert worden sind. Bei Boden Hedel II ist das die Hälfte, bei Boden 5 gut $\frac{1}{3}$ des Wertes, welcher nach 10 Tagen erreicht wird.

Nach 3 Stunden, also nach der vollständigen Schwellung der Bodenkolloide, sind schon gut $\frac{3}{4}$ des letzten Betrages fixiert worden. Die Zunahmen von diesem zum nächsten Wert (16 St.) sind nur mehr gering, während die Steigung vom dritten auf den letzten Wert praktisch nicht mehr ins Gewicht fällt.

Obwohl sich also auch nach 10 Tagen vermutlich noch kein stationärer Zustand eingestellt hat, zeigt der Verlauf der Fixierung doch, dass die Werte nach 16-stündiger Wartezeit gut reproduzierbar sein werden. Das hat sich auch bewahrheitet.

Die Bestimmung des beweglichen Kalis nach der Einwirkung des Salzes.

Wieviel bewegliches, also für die Pflanzen besonders leicht aufnehmbares Kali nach der Fixierung im Boden zurückgeblieben ist, lässt sich durch Austausch mittels Lösungen von Salzen oder schwachen Säuren bestimmen. Bezüglich der Wahl des Austauschmittels zeigen die in der Literatur genannten Untersuchungen weitgehende Einheitlichkeit. Bei beinahe allen wurde nämlich das gelöste und adsorbierte Kali mittels neutralem Ammoniumazetat aus dem Boden entfernt und bestimmt. Diese Behandlung greift den Bodenkomplex nicht an und es ist damit, wie später noch einmal näher erörtert wird, ein guter Endpunkt zu erreichen, im Gegensatz zu der Perkolation mit verdünnten Säuren.

In der vorliegenden Arbeit wurden je 20 g Boden mit einem Liter normalem Ammoniumazetat von p_H 6,5 durchgewaschen. Versuche wiesen auf, dass das ein sehr grosser Überschuss von Waschlösung ist, wodurch ein Zurückbleiben von beweglichem Kalium im Boden ausgeschlossen wird. Die Durchwaschung wurde entweder in Perkulationsröhren bei Sandverdünnung (Siehe bei Van der Marel (81), oder Schachtschabel (107)), oder ohne Sandverdünnung in Buchnertrichter ausgeführt.

Die Kaliumbestimmung in den Perkolaten erfolgte nach der, auf Seite III 3a angegebenen, sedimentrischen Methode. Die Vorbehandlungen waren dabei folgende: Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit in eine Porzellanschale wurden die Humus- und Azetatreste mit reinem Wasserstoffperoxyd oxydiert, nach abermaligem Trockendampfen die Kieselsäure durch 2-maliges Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure dehydratiert und danach abfiltriert. (Das speziell bei Säure- oder Laugeextrakten der noch zu besprechenden Untersuchungen). Danach wurden die 2- und 3-wertigen Ionen im Filtrat durch Kochen mit $Ca(OH)_2$ ausgefällt und abfiltriert. Barytwasser ist dafür nicht geeignet, da selbst kleine Spuren Barium das zu messende Niederschlagsvolumen vergrössern, während Kalzium auch in höheren Konzentrationen nicht stört.

Danach wird der Grossteil der Kalziumionen mit Ammoniumkarbonat gefällt und weiter verfahren, wie auf Seite III 3a beschrieben ist.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich die folgende Arbeitsweise zur Bestimmung der Kalifixierung:

20 g lufttrockene Feinerde wird mit 15 cm³ Kaliumchloridelösung, die 20 mg K⁺ enthält, befeuchtet. (In manchen Versuchen wurden daneben auch höhere KCl-Konzentrationen verwendet). Daneben läuft ein Blindversuch, in welchem die 20 g Boden mit 15 cm³ Wasser angefeuchtet werden.

TABELLE 4.

Das Fixiervermögen der Böden
(Kalizugabe = 20 mg K⁺ per 20 g Boden)

No./Boden	Bew. Kali	Einwirkung des Kalisalzes				Trockeneffekt	
		16 Stunden nass.		6 Stunden dann getr. bei 70° C			
		mg K ⁺	mg K ⁺	% ¹⁾	mg K ⁺	%	mg K ⁺
<i>Gruppe I.</i>							
1. Hedel	0,9	7,0	35,0	14,1	70,5	7,1	35,5
2. Ammerzoden . . .	1,7	9,1	45,5	15,0	75,0	5,9	29,5
3. Raamsdonksveer . .	1,2	7,1	35,5	12,1	60,5	5,0	25,0
4. Kijfhoekpolder . . .	1,8	9,0	45,0	15,0	75,0	6,0	30,0
5. Spieringpolder . . .	2,9	7,3	36,5	13,8	69,0	6,5	32,5
6. IJzendoorn	1,6	6,3	31,5	10,3	51,5	4,0	20,0
7. Etten	7,0	3,7	18,5	11,7	58,5	8,0	40,0
8. Susteren	1,8	6,3	31,5	12,3	61,5	6,0	30,0
9. Zuidergebergte Java .	2,1	1,9	9,5	4,4	22,0	2,5	12,5
10. Kalimati Java	2,8	2,8	14,0	9,9	49,5	7,1	35,5
<i>Gruppe II.</i>							
11. Lage Zwaluwe	3,0	2,5	12,5	8,2	41,0	5,7	28,5
12. Menaldum	6,4	3,1	15,5	6,9	34,5	3,8	19,0
13. 's-Heere Abtskerke . .	3,7	1,0	5,0	3,0	15,0	2,0	10,0
14. Zwaag	7,8	0,9	4,5	10,3	51,5	9,4	47,0
15. St. Anna Parochie . . .	7,0	4,5	22,5	10,5	52,5	6,0	30,0
16. Bathpolder (leicht) . .	4,3	1,4	7,0	2,4	12,0	1,0	5,0
17. Guttecoven	1,7	0,4	2,0	2,3	11,5	1,9	9,5
18. Hummelo	2,0	3,6	18,0	8,7	43,5	5,1	25,5
19. Rietveld	7,4	0,7	3,5	14,6	73,0	13,9	69,5
20. Waverveen	4,7	1,5	7,5	7,2	36,0	5,7	28,5
21. Garsen	0,8	0,6	3,0	0,5	2,5	0,0	0,0
22. Sappemeer	9,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Gruppe III.</i>							
23. Wilhelmadorp	5,5	2,9	14,5	6,5	32,5	3,6	18,0
24. Klundert	3,1	1,0	5,0	5,3	26,5	4,3	21,5
25. Bathpolder (schwer) . .	6,0	1,5	7,5	4,3	21,5	2,8	14,0
26. Meliskerke 0-25 cm . .	11,7	0,5	2,5	4,8	24,0	4,3	21,5
27. Meliskerke 40-77 cm .	7,2	0,4	2,0	3,0	15,0	2,6	13,0

¹⁾ Berechnet in % der gegebenen Kalimenge von 20 mg K⁺.

Beim ersten Überblick entsprechen die Zahlen den Erwartungen in grossen Zügen sehr gut. Der Gehalt an beweglichem Kali ist in der ersten Bodengruppe tief, in der zweiten, sehr heterogenen Gruppe, unregelmässig und in der dritten Gruppe ziemlich hoch. Ungefähr dasselbe ist bei den beiden Fixierwerten zu sehen. In all diesen fünf Spalten fällt aber auf, dass die erste Gruppe, mit Ausnahme der indischen Böden, sich schärfer von den beiden anderen abhebt, als Gruppe II und III sich voneinander unterscheiden. Im folgenden wird hierauf noch eingegangen werden.

Die nähere Betrachtung der Einzelfälle bringt nun im Zusammenhang mit der Charakteristik der Böden, einige wichtige Tatsachen ans Licht, und zwar:

Von all den Böden zeigen die ersten 5 das höchste Fixiervermögen. Ihr Gehalt an beweglichem Kali ist sehr gering, mit einer schwachen Ausnahme des Bodens 5. Ungefähr dieselben Zahlen zeigt auch der Boden 8. Es ist bemerkenswert, dass diese 6 Böden aus dem Stromgebiet der holländischen Maas stammen.

Der Rheinton aus IJzendoorn No. 6 enthält ebenfalls sehr wenig bewegliches Kali; sein Fixiervermögen ist dagegen etwas schwächer als das der Maastone. Besonders nach dem Trocknen fixiert er nicht mehr als die stark fixierenden Meerestone der zweiten Gruppe. Der erste Fixierwert (ohne Trocknung) charakterisiert ihn aber als Flusston.

Boden 7, der IJsselton aus Etten weicht stark ab. Er enthält viel bewegliches Kali und fixiert ohne Trocknen schwach. In dieser Hinsicht gleicht auch er den Meerestonen der zweiten Gruppe. Dagegen bringt die Trocknung sein Fixierniveau auf die Höhe der Flusstone, eine Tatsache, die später noch näher besprochen werden wird.

Die beiden indischen Böden fixieren nach dem Massstabe der holländischen Böden schwach und sind auch nicht sehr kaliarm. Ganz besonders gilt dies für Boden 9. Diese Resultate sollen natürlich nicht auf alle indischen Böden generalisiert werden. Im Gegenteil, es ist sehr wahrscheinlich, dass viel stärker fixierende Böden auch in Indien vorkommen. (Siehe Jacob (66) und Fussnote auf Seite 27).

In dieser Gruppe der Flusstone stehen also die Maasböden in Bezug auf Kaliarmut und Fixiervermögen an der Spitze. Sie legen in der kurzen Zeitspanne von 16 Stunden ohne weitere Trocknung, nur durch einfache Berührung mit der kalihaltigen Lösung 30 bis 45% der Kaligabe nichtaustauschbar fest. Eine einmalige Trocknung bei 70° C erhöht diesen Wert selbst auf 60 bis 75%. Bei den anderen Flusstonen sind die Zahlen nicht so extrem, aber immer noch sehr gross.

Ein anderes Bild gibt die zweite Bodengruppe. Hier stellen die No. 11 bis 16 Meerestone vor. Sie sind alle reicher an beweglichem Kali und fixieren ohne Trocknung viel weniger als die Flusstone. Auch die Erhöhung der Fixierung durch die Trocknung ist hier mit Ausnahme von Boden 14 und 15 geringer. Die letzteren erreichen aber ein Fixierniveau, das mit dem des IJsseltones zusammenfällt. Diese Böden 7, 14 und 15 stellen also vielleicht Übergangsformen zwischen den Gruppen I und II dar.

Boden 17 ist ein Löss. Er enthält als solcher nur wenig Tonkolloide und da er überdies jahrelang nicht mehr mit Kali gedüngt wurde, ist sein geringer Gehalt an beweglichem Kali verständlich. Das geht jedoch nicht, wie bei den schwereren Tonen, mit einem hohen Fixiervermögen parallel, sondern der Löss fixiert trotz seiner Kaliarmut nur sehr schwach.

Wenn man seinen Tongehalt (7,3%) mit dem des Hedeltones (12,3) vergleicht, dann zeigt sich, dass der Ton aus dem Löss viel schwächer fixiert, als der aus dem Hedelboden. Der Löss enthält also kalireichere Minerale, die auch eine stärkere Nachlieferung erwarten lassen. Wenn man nun in Rechnung zieht, dass der Löss nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{5}$ der Tonmenge von den schwereren Böden besitzt, dann ist zu ersehen, dass die Kalinachlieferung des aktiven Lössmaterials auch tatsächlich sehr hoch ist. Das rechtfertigt also die schwache Fixierung vollkommen.

Damit ebenfalls in Übereinstimmung ist die Art wie der Boden in der Praxis auf eine Kalidüngung reagiert. Ohne Kalidüngung gibt er praktisch überhaupt keine Erträge. Eine normale, dem Kalientzug durch die Pflanzen entsprechende Düngegabe, verbessert aber die Ernährungsbedingungen sofort so, dass alle Gewächse mit gutem Erfolg verbaut werden können. Dieser scharfe Übergang von einem Äussersten in das andere ist die praktische Folge des schwachen Kalipufferungsvermögens dieses Bodens.

Sehr ähnlich ist in dieser Hinsicht der leichte Seeton No. 16. Beide Böden haben denselben Tongehalt und unterscheiden sich nur in Bezug auf ihren Gehalt an groben und aeolischen Sand, beides für den Kalihaushalt inaktive Fraktionen. Da der Ton No. 16, zum Unterschied vom Löss, in den letzten Jahren nach Bedarf regelmässig gedüngt worden ist, enthält er mehr bewegliches Kali. Im Übrigen sind aber beide Böden nicht imstande nennenswerte Kalimengen zu fixieren.

Vergleicht man diese Fixierwerte mit denen der schwereren ebenfalls kalireichen Böden der Gruppe III, dann zeigt sich in groben Zügen die von N. J. Volk konstatierte Tatsache, dass ganz im allgemeinen Böden mit wenig Tonfraktion auch weniger fixieren. Dies ist bei ähnlichem Material natürlich selbstverständlich. Im Vergleich mit dem anderen, stark fixierenden Material der ersten Gruppe, illustriert das aber hier die viel wichtigere Tatsache, dass in Bezug auf das Fixiervermögen der Böden, die *Art* des Tonmaterials eine viel ausschlaggebendere Rolle spielt, als seine *Menge*.

Die Böden 18, 19 und 20 sind besonders reich an organischem Material. No. 18, ein sehr leichter Boden, fixiert für seinen geringen Gehalt an Tonfraktion noch sehr nennenswerte Kalimengen und erreicht darin, umgerechnet auf die Gewichtseinheit Ton das Niveau der Gruppe I. Dies stimmt damit überein, dass der Boden im Stromgebiet der alten IJssel liegt, also seine anorganische Kolloidfraktion Flusston ist. Überdies war die Versorgung dieses Bodens vor der Probenahme sehr schlecht.

Böden 19 und 20 nehmen eine besondere Stellung ein. Es sind mit Moorresten durchsetzte, schwere Tone und zwar sehr alte Flussablagerungen. Ihr Gehalt an beweglichem Kali ist nicht klein und damit im Einklang fixieren sie auch bei 16-stündiger Einwirkung des

Kalisalzes nur schwach. Das Auffallende ist nun aber, dass die Trocknung eine gewaltige Zunahme der Fixierung verursacht. Besonders beim Boden aus Rietveld geht diese Zunahme weit über die des ähnlichen Falles von No. 14 hinaus, während Boden 20 keinen ähnlichen Fall hat, mit welchem er zu vergleichen wäre. (Siehe dazu den Kalireichtum und den ersten Fixierwert!).

Es wurde vermutet, dass die Ursache dieses starken Anstieges durch die Trocknung im organischen Material zu suchen ist. Zurückblickend auf die Maastone der Gruppe I, lässt sich dort nämlich, wenn auch schwächer, derselbe Einfluss feststellen. Von diesen Böden 1 bis 5 und 8 ist No. 8 als Bruchboden besonders reich an organischem Material. Auch er zeigt im Vergleich zu den anderen ein schwaches Fixiervermögen ohne Trocknen, mit Trocknen aber dasselbe wie die anderen Maastone.

Das organische Material scheint also einen besonderen Einfluss auf die Fixierung des Kaliumions zu haben. Es besteht entweder die Möglichkeit, dass es die Fixierung hemmt, wobei dann die Trocknung diese hemmende Wirkung zunichte macht, oder der Humus legt selbst und zwar speziell beim Trocknen, Kalium nichtaustauschbar fest.

Über diesen Punkt geben die Zahlen der Böden 21 und 22 einigen Aufschluss. Sie enthalten nämlich gar keine Tonfraktion, sondern als aktives Material nur organische Stoffe.

Es zeigt sich nun, dass von diesen Böden überhaupt kein Kalium fixiert wird. Die Humuskomplexe sind also, trotz ihres starken Vermögens Kationen zu adsorbieren, nicht imstande Kalium zu fixieren. Auch eine Trocknung, welche auf alle Tonböden einen so starken Einfluss hat, wirkt sich bei diesen Humusböden nicht aus.

In wie weit diese Wahrnehmungen generalisiert werden können und wie sie untereinander zusammenhängen, wird sich im Laufe dieser Arbeit zeigen.

Schliesslich noch die Böden der Gruppe III. Es sind alles schwere Tone, die, ihres Kalireichtums wegen, noch nie mit Kali gedüngt worden sind. Ihre Fixierwerte sind, verglichen mit den anderen Böden, sehr gering.

Beim Überblicken des Vorhergehenden lässt sich feststellen, dass der Gehalt an beweglichem Kali zusammen mit dem Fixierwert ohne Trocknung das Bild über den Boden gibt, welches am besten mit den Angaben der Praxis, ja soweit letztere für die vorliegenden Fälle vorhanden sind, selbst fehlerlos, übereinkommt. Dies beantwortet also den Erwartungen (siehe Seite 32).

Die bisher vielfach angewendete, alleinige Bestimmung des beweglichen Kalis, gibt zwar auch gewisse Aufschlüsse, speziell über das sofort verfügbare Kali, sie besagt aber gar nichts in Bezug auf das Los, welches dem gegebenen Düngesalz im Boden zuteil wird. (Ver-

gleiche die Böden 17 und 21 mit 1 bis 4, oder 5 mit 11 und 24 etc. etc.). Es ist aber gerade diese Reaktion der Düngung mit dem Boden, welche bestimmt, wieviel von dieser Düngemenge der Pflanze während ihres Wachstums in leicht aufnehmbarer Form zur Verfügung bleibt. In den Fixierwerten ohne Trocknung kommt das besonders gut zum Ausdruck. Nicht so gut korrelieren die Fixierwerte nach der Trocknung mit den Wahrnehmungen aus der Praxis; in bestimmten Fälle, wie z.B. bei den Böden 14 und 15 geben sie uns aber in Verbindung mit den erstgenannten Zahlen über die Möglichkeit einer stärkeren Kalifestlegung wertvolle Aufschlüsse. In Bezug auf diese beiden Böden besagen sie z.B., dass die totale Sättigung ihrer Minerale, trotz des vielen beweglichen Kalis, doch geringer ist, als z.B. in den Böden 7 und 12.

Nach dem bisher, an Hand von Tabelle 4 Gesagten, wird der Eindruck geweckt, dass die Maastone, mit ihrem besonders starken Fixiervermögen, aus einem anderen Material bestehen, als z.B. die Meerestone. Da die Glimmerminerale bei dieser Festlegung zweifellos eine Hauptrolle spielen, liegt die Vermutung (dieselbe, die N. J. Volk bereits durch andere Tatsachen hatte) nahe, dass im Glimmergehalt dieser beiden Tongruppen ein Unterschied besteht. Die röntgenographischen Analysen von Favejee (40) belehren uns aber eines anderen.

Seine Analysen beziehen sich speziell auf die Tonfraktionen der holländischen Böden. Einige der Resultate sind in der Tabelle 5 wiedergegeben. Sie zeigen, dass zwar all die untersuchten Tone sehr glimmerreich sind, dass aber dieses Mineral, wie auch die anderen, mehr oder weniger unregelmässig über die verschiedenen Böden verteilt sind. Man kann also nicht von einem essentiellen Unterschied zwischen der mineralogischen Zusammenstellung der Fluss- und Meerestone sprechen.

TABELLE 5.

Mineralgehalt der Tonfraktionen von holländischen Böden. Nach Favejee (40)

Boden	Quarz %	Muskowit %	Kaolin %	Montmorillonit %
<i>Meerestone.</i>				
1. Bellingwolde (Groningen) . . .	29-34	27-30	9-11	5-6
2. Negenboerenpolder (Groningen)	12-14	33-37	6- 7	15-18
3. Waddenschlick aus No. 2 . . .	11-13	40-45	9-10	17-21
4. Panserpolder (Groningen) . . .	9-11	36-40	5- 6	10-12
5. Wieringermeer (N.-Holland) . .	15-18	28-31	5- 6	3- 4
6. Bijleveld (Seeland)	17-20	32-36	6- 7	6- 7
7. Poppendamme (Seeland) . . .	11-13	32-36	5- 6	11-13
<i>Flusstone.</i>				
8. Biesbosch (N.-Brabant)	18-21	28-31	5- 6	3- 4
9. Echt (Limburg)	15-18	23-27	5- 6	7- 9
10. Hedel (Gelderland)	11-13	32-36	5- 6	3- 4
11. Rheinwasserschlick	6- 8	28-31	5- 6	2- 3

Dennoch zeigt ein Vergleich des Tongehaltes unserer Böden (Tabelle 2) mit ihrem Fixiervermögen (Tabelle 4) auf den ersten Blick, dass per Gewichtseinheit Tonmaterial der Flusston viel mehr Kali festlegt als der Meereston. Dies widerspricht den Befunden Favejee's nicht, denn sowohl die Art des Humus, als auch der Hydrolyse- und Verarmungszustand der Minerale können für die Fixierung entscheidende Rollen spielen und tun dies, wie wir sehen werden, auch. Im Laufe der Arbeit werden sich diese Fragen lösen.

Hier soll vorerst näher eingegangen werden auf den

Trockeneffekt.

Sowohl der bahnbrechende Untersucher N. J. Volk, als auch viele andere Forscher nach ihm, haben bei ihren Untersuchungen nach dem Fixiervermögen der Böden eine andere Bestimmungsmethode angewendet. Sie befeuchteten je zwei gleiche Bodeneinwägen mit derselben Kaliumchloridelösung, wovon die eine nach unbestimmter Einwirkungszeit, ohne Trocknung mit Ammonazetat extrahiert wurde, während die andere erst einen meist sehr rigoureusen Trockenprozess durchmachte und dann erst extrahiert wurde. Als Fixiervermögen des Bodens wurde schliesslich die Differenz der beiden gefundenen Kalimengen angegeben.

Dieser so bestimmte Wert ist aber nicht die total vom Boden festgelegte Kalimenge, sondern nur derjenige Teil davon, der durch das wiederholte Eintrocknen festgelegt wurde. Also der wichtige Teil des fixierten Kalis, welcher bereits bei der einfachen Berührung des Bodens mit der Salzlösung, in nichtaustauschbare Form übergegangen ist und dem dadurch eine besonders grosse praktische Bedeutung in diesem Problem zukommt, wird in diese Bestimmung des *Trockeneffektes* nicht einbezogen.

Dass N. J. Volk auf Grund seiner Trockenversuche diese Arbeitsweise wählte ist sehr begrifflich, wenn man in Betracht zieht, dass seine beiden erstuntersuchten Böden ohne Trocknung überhaupt kein Kali festlegten. Er arbeitete also, wie bereits früher hervorgehoben, mit, nach unseren Begriffen schwach, oder gar nicht fixierenden Böden, welche in Gruppe II oder III eingeteilt werden müssen.

In den vorliegenden Versuchen wurde der Trockeneffekt auf dieselbe Weise berechnet und ist in den beiden letzten Spalten der Tabelle 4 angegeben. Daraus zeigt sich erstens wieder, dass alle Böden, mit Ausnahme der reinen Humusböden, auf eine Trocknung mit einer Festlegung von Kalium reagieren, also auch die sehr reichen Tonböden der dritten Gruppe. Zweitens korreliert der Trockeneffekt mit den Werten für das bewegliche und das ohne Trocknung fixierte Kali nicht.

Dementsprechend gibt er auch keine Aufschlüsse über den praktischen Kalihaushalt der Böden.

Die feineren Unterschiede im Fixiervermögen der Böden, auf die das Pflanzenwachstum besonders stark reagiert, und die in den vorliegenden Fällen am besten in den ohne Trocknung erhaltenen Fixierwerten zum Ausdruck kommen, gehen im Trockeneffekt nahezu ganz verloren. Das ist auch theoretisch aus folgendem Grund nicht anders zu erwarten:

Die Basis für die Berechnung des Trockeneffektes ist nicht der ursprüngliche Kaliwert des Bodens, sondern ein Kaliniveau, das sich nach der Düngung, also der Kalizugabe eingestellt hat. Durch diese Zugabe reichern sich die Minerale der sehr armen Böden durch Fixierung bereits bedeutend mit Kali an, die reichen tun das dagegen nicht. Durch diese teilweise Nivellierung der Kaliniveaux in den Mineralen ist überdies bei den armen Böden die Konzentration der Dünge­lösung bereits stark erniedrigt, während die reichen Böden noch der vollen Konzentration ausgesetzt sind. Dieser Zustand ist dann die Basis zur Berechnung des Trockeneffektes. Es ist also klar, dass letzterer bei reichen Böden, die nicht vorgesättigt und daher der vollen Dünge­konzentration ausgesetzt sind, im Verhältnis höher sein muss als bei den armen, aber bereits vorgesättigten und damit einer tieferen Kaliumkonzentration ausgesetzten Böden.

Beide, in derselben Richtung wirkenden Effekte haben natürlich eine starke Abflachung, resp. Verzerrung der ursprünglich bestehenden Unterschiede in Kalireichtum und Fixiervermögen zur Folge.

Besonders durch sehr scharfe, oder oft wiederholte Trocknung wird diese Abflachung der Unterschiede das wirkliche Fixiervermögen nicht gut zum Ausdruck kommen lassen, da dabei nämlich das Kaliniveau sowohl der reichen, wie auch der armen Böden, zu einer unnatürlichen Höhe gebracht wird. Dadurch werden die ursprünglichen, für die einzelnen Böden typischen Kaligehalte soweit überlagert, dass die Unterschiede grossenteils verloren gehen.

Dies zeigt sich bereits in den Zahlen des Trockenversuches von N. J. Volk selbst sehr deutlich. Sein Miami-siltloam fixierte nach 90-stündigem feuchtem Stehen gerade doppelt so viel wie der Hagerstown siltloam. (Verhältnis 2 : 1).

Nach dem Trocknen an der Luft hatte sich die Fixierung beim ersten Boden verfünffacht, beim zweiten ca. veracht­facht. Das Verhältnis wurde nun 1,2 : 1. Nach 24-maligem Trocknen bei 70° C stiegen diese Werte weiter, wodurch das Verhältnis noch enger, nämlich 1,12 : 1 war. Also ist der erst grosse Unterschied in den Fixierwerten dieser Böden von 2 : 1, durch den scharfen Trockenprozess auf 1,12 : 1 herabgesunken.

Das ist zugleich auch wieder ein Grund, warum für die einfachen Bestimmung der Kalifixierung, zur Charakterisierung der Böden, eine scharfe Trocknung unzweckmässig ist.

Zusammenfassend kann am Ende dieses Abschnittes folgendes gesagt werden:

1. Alle Böden, welche eine anorganische Kolloidfraktion besitzen, sind imstande Kalium in nichtaustauschbarer Form festzulegen; die kalireichen weniger, die armen mehr.
2. Böden mit reinem Humuskomplex, ohne Tonfraktion, fixieren kein Kali.
3. Das Fixiervermögen eines Bodens im praktischen Sinn ist in erster Linie von der Art des Tonmaterials abhängig. Der Tongehalt sagt darüber nichts, oder nur wenig aus.
4. Die Flusstone, besonders aus dem Stromgebiet der Maas, fixieren Kali besonders stark, Seetone dagegen im allgemeinen schwach oder gar nicht. Der Grund hierfür ist nicht in der mineralogischen Zusammenstellung der Tonfraktion, sondern in der Kaliarmut der Minerale, oder in der Humuswirkung zu suchen.
5. Humusreichtum scheint den Trockeneffekt zu vergrößern.
6. Zur Untersuchung eines Bodens auf sein Verhalten gegenüber einer Kalidüngung sind von der Bestimmung des beweglichen Kalis kombiniert mit der Bestimmung der Kalifixierung ohne Trocknung die besten Resultate zu erwarten. Die alleinige Bestimmung des Trockeneffektes ist dafür keinesfalls zureichend; sie kann aber, zusammen mit den anderen Werten, den Einblick in die Eigenschaften eines Bodens vertiefen.

2. Der Einfluss der Kaliumkonzentrationserhöhung.

Der starke Einfluss der Trocknung auf die Kalifixierung hat sich auch in der vorhergehenden Versuchsreihe wieder geltend gemacht. Für das weitere Verstehen des Fixierproblems war es nun die Frage, was die Ursache dieses starken Trockeneinflusses ist.

Die Trocknung des Bodens mit einer Salzlösung hat zwei unabhängig von einander verlaufende Auswirkungen zur Folge. In erster Linie wird die Salzlösung im Boden zu einer höheren Konzentration, durch das Verdunsten des Lösungswassers eingedickt. Dieser Prozess wird so lange fortschreiten, bis all das anwesende freie Wasser verflüchtigt ist. Danach setzt der zweite Prozess ein und zwar das Verdunsten des Schwellwassers der Kolloide, die Dehydratation. Sie verläuft bis zu einem ganz bestimmten Punkt, welcher unter dem jeweils herrschenden Druck von der Art der Kolloide und der Trockentemperatur abhängig ist.

Beide Prozesse, sowohl die Konzentrationserhöhung als auch die Dehydratation, können die Ursache des Trockeneffektes auf die Kalifixierung sein. Spielt dabei die Dehydratation die Hauptrolle, dann wird für die Erscheinungen am Feld der Trockeneffekt wenig Bedeutung haben. Anders liegt das aber mit dem Erhöhen der Kaliumkonzentration.

tration. Sie kommt im natürlichen Boden, wie schon früher erwähnt, zweifellos viel vor und zwar vor allem knapp nach dem Ausstreuen des Düngesalzes. Aus diesen Gründen war es von Wichtigkeit die Wirkung der Konzentrationserhöhung bei verschiedenen Böden näher zu untersuchen.

Dazu wurden fünf Böden gewählt und zwar drei aus der ersten Gruppe (No. 1, 3 und 4), einer aus der zweiten Gruppe (No. 11) und einer aus der dritten Gruppe (No. 24).

Um mit den ersten Zahlen vollkommen vergleichbare Werte zu erhalten, wurde die Versuchsanordnung und Arbeitsweise der früheren ganz gleich gewählt, nur war in den 15 cm³ Kaliumchloridelösung nicht 20 mg K⁺, sondern 80 mg K⁺ enthalten.

Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle 6 zusammengefasst. Ihre Anordnung kommt mit der von Tabelle 4 überein.

TABELLE 6.

Fixierwerte bei Zugabe von 80 mg K⁺ je 20 g Boden

No./Boden	Gruppe	Einwirkung des Kalisalzes				Trockeneffekt	
		16 Stunden nass		6 Stunden dann getr. bei 70° C			
		mg K ⁺	% ¹⁾	mg K ⁺	%	mg K ⁺	%
1. Hedel	I	8,3	10,4	22,0	27,5	13,7	15,9
3. Raamsdonksveer	I	12,0	15,0	30,0	37,5	18,0	22,5
4. Kijfhoekpolder	I	17,0	21,3	39,0	48,8	22,0	27,5
11. Lage Zwaluwe	II	7,0	8,8	17,0	21,3	10,0	12,5
24. Klundert . . .	III	5,5	6,9	16,0	20,0	10,5	13,1

¹⁾ Prozente der Düngegabe von 80 mg K⁺.

In erster Linie geht aus diesen Zahlen hervor, dass von der grossen Düngegabe ein geringerer Prozentsatz Kali festgelegt wird als von der kleineren. (Tabelle 4). Bei Boden Hedel ist dieses Verhältnis am ungünstigsten. Er hat bei der 4-fachen Düngegabe drei Mal soviel Kalium festgelegt, die Böden 3 und 4 dagegen nur ca. das Doppelte, und die reicheren Böden noch weniger. Umgekehrt besagt das also, dass diese kaliarmen Böden bereits aus kleinen Kalidüngungen sehr viel Kali in nichtaustauschbarer Form festlegen können.

Beim Vergleich der absoluten Werte in den Tabellen 4 und 6 fällt es auf, dass das Trocknen des Bodens mit 20 mg K⁺ ungefähr dieselbe Fixierung zur Folge hat als die 16-stündige Einwirkung der höheren Konzentration ohne Trocknung. Eine starke Ausnahme macht darauf nur der Boden I. Weiterhin hat die Trocknung mit der hohen Kaligabe, wie zu erwarten ist, eine absolut viel stärkere, relativ aber etwas schwächere Auswirkung als die Trocknung mit der kleinen Kaligabe. Dies hängt ja wieder mit der Tatsache zusammen, dass aus einer höheren Düngegabe ein geringerer Prozentsatz, also relativ

weniger, absolut aber natürlich mehr Kali festgelegt wird.

Zur besseren Übersicht sind all die Werte für diese 5 Böden in Figur 1 graphisch vorgestellt. Auf der Abszisse sind darin die verschiedenen Behandlungen angegeben; auf der Ordinate die per 20 g Boden fixierten Kalimengen in mg K^+ . Jede Linie bezieht sich auf einen Boden, wobei das gestrichelte Zwischenstück keine andere Bedeutung hat als die Zusammengehörigkeit der Teillinien zu kennzeichnen. Aus der Steigung der Teillinien geht deutlich der Einfluss der Konzentrationserhöhung hervor. Er ist im Falle der Trocknung grösser, als ohne Trocknung. Darauf wird noch näher zurückgekommen werden.

Über die Art resp. die Aktivität des Tonmaterials selbst sagen diese Angaben noch nichts aus, da sie sich alle auf die Einheit Boden beziehen. Es wurde deshalb für all diese Fälle berechnet, wieviel mg K^+ per Gramm Tonfraktion fixiert war. Diesen neuen Zahlen, welche sich nun rein auf das Fixiervermögen der aktiven, mineralen Fraktion beziehen, sind in Figur 2 graphisch vorgestellt.

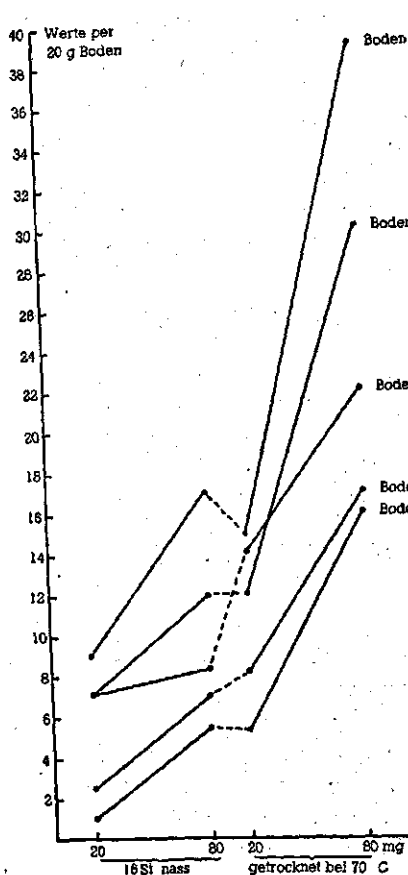
Es zeigt sich, dass das Tonmaterial des so stark fixierenden Bodens No. 4 nicht annähernd soviel Kali festlegt, als das vom sehr leichten Hedelton No. 1. Letzterer ist wohl der Extremfall eines kalifixierenden Bodens.

Noch in anderer Hinsicht weicht der Hedelboden von den übrigen Böden ab. Das Trocknen hat bei ihm, wie bereits erwähnt, eine besonders starke Auswirkung, speziell bei der Kaligabe von 20 mg K^+ . Sie ist bei ihm viel grösser als der Konzentrationseinfluss, während bei den anderen Böden diese Wirkungen ungefähr gleich sind.

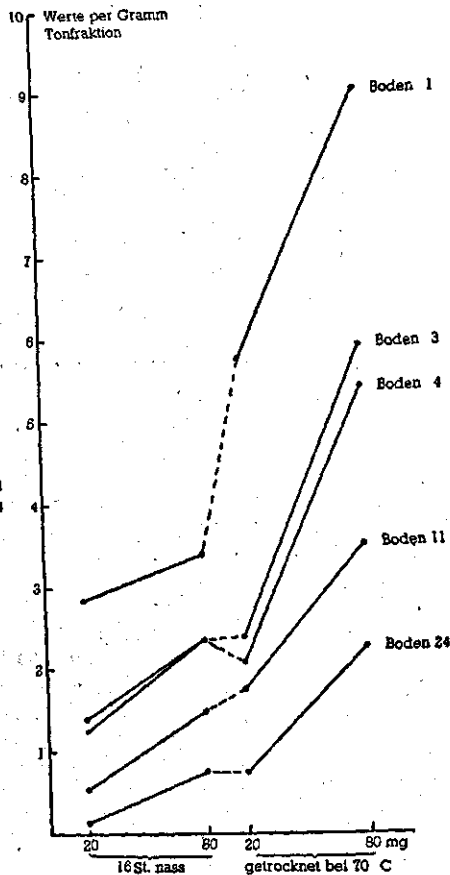
In der Figur 2 äussert sich das dadurch, dass die beiden mittleren Werte bei allen Böden ungefähr gleich hoch liegen, beim Hedelton ist dagegen die rechte Teillinie viel höher.

Nun nimmt der Hedelton unter diesen 5 Böden tatsächlich eine Ausnahmestellung ein. Er enthält ungleich weniger Tonfraktion. Da er aber bei der Fixierbestimmung der gleichen Prozedur unterworfen wird wie die schweren Böden, ist der Zustand in welchen die Tonfraktion gebracht wird, eigentlich ein anderer als bei den übrigen Böden und zwar aus folgendem Grunde:

Die Tatsache, dass bei den schweren Böden eine Aussenkonzentration von 80 mg K^+ per 15 cm³ Lösung dieselbe Kalifixierung verursacht als die Eintrocknung des Bodens mit 20 mg K^+ per 15 cm³ Lösung, weist darauf hin, dass bei einem bestimmten Grad der Eintrocknung, resp. der Dehydratation, die Kalieinwanderung in die Minerale aufhört. Beim Eintrocknen der letztgenannten Lösung steigt ihre Konzentration. Nach Verdunstung von $\frac{3}{4}$ ihres Wassers ist die Konzentration auf einen Wert gestiegen, der mit der konzentrierteren Düngelösung von 80 mg K^+ per 15 cm³ übereinkommt, nämlich 20 mg K^+ per 3,75 cm³ Lösung.



Figur 1



Figur 2

Nach Erreichung dieses Punktes steigt beim Trocknen die Konzentration aber noch weiter an bis die Lösung schliesslich ganz gesättigt ist und das Salz anfängt auszukristallisieren. M.a.W., nach dem Verdunsten von $\frac{3}{4}$ des zugegebenen Lösungswassers, ist die Konzentration fortlaufend viel höher als 80 mg K^+ per 15 cm^3 . Wenn also während des ganzen Trockenprozesses das Kalium in stets steigendem Mass fixiert werden würde, dann müsste der Boden bei dieser Trocknung mehr Kalium festlegen als bei der einfachen Berührung mit der genannten grossen Düngegabe. Dies ist aber nicht der Fall und somit muss also die Kalieinwanderung schon in einem früheren Stadium der Trocknung, d.h. der Dehydratation, aufhören.

Massgebend für diese Dehydratation ist also in erster Linie das Verhältnis von Bodenkolloid zu Wasser, resp. Lösung. Der Konzentrations-einfluss selbst ist, wie sich herausstellt, von untergeordneter Bedeutung.

Dieser „kritische Dehydratationspunkt“ muss nun beim leichten Hedelboden anders liegen als bei den schwereren Böden. Zu diesem Vergleich soll nun näherungsweise folgende Annahme gemacht werden: Da bei den schweren Böden die einfache Berührung mit der Lösung von 80 mg K^+ per 15 cm^3 dieselbe Fixierung als bei der Eintrocknung mit der Lösung von 20 mg K^+ verursacht, wird angenommen, dass der kritische Dehydratationspunkt dann erreicht ist, wenn $\frac{3}{4}$ des Wassers dieser schwächeren Lösung verdunstet ist, also die Konzentration übereinkommt mit 80 mg K^+ per 15 cm^3 .¹⁾

Unter dieser Annahme ergibt dann der ursprüngliche Wassergehalt der Böden summiert mit den genannten $3,75 \text{ cm}^3$ den Wassergehalt beim kritischen Dehydratationspunkt. Um nun die Feuchtigkeitszustände in welche die Böden durch diese Wassermengen gebracht werden, beurteilen und vergleichen zu können, muss dafür als Vergleichsbasis ein, für alle Böden gleichwertiger Feuchtigkeitszustand dienen. Hierfür wurde die Hygroskopizität der Böden bestimmt; es ist jener Wassergehalt den der Boden in einer Atmosphäre über 10%-tiger Schwefelsäure annimmt. Er ist berechnet auf, bei 105° C getrockneten Boden.

Verglichen mit diesen, für alle Böden charakteristischen Hygroskopizitätswert, war nun der Feuchtigkeitszustand beim angenommenen kritischen Dehydratationspunkt zu beurteilen.

In Spalte A ist der Wassergehalt des lufttrockenen Bodens notiert. Dieser summiert mit dem Wasser der auf ein Viertel eingedampften Düngelösung und berechnet in % des ofentrockenen Bodens, ergibt die Werte B, also jene Hydratation die den Grenzwert vorstellt und bei welcher die schweren Böden ihr Fixiervermögen verlieren. Diese Werte bezogen auf die Hygroskopizität (Werte C) lassen in der letzten Spalte der Tabelle 7 erkennen, dass bei den schweren Böden der kritische Dehydratationspunkt ungefähr bei 4 bis 5 mal dem Hygroskopizitätswasser liegt (Letzte Spalte der Tabelle 7). Beim leichten Hedelboden errechnet sich dagegen bei diesem Punkt der Trocknung ein Verhältnis $C : B = 1 : 7,4$. Das heisst, dass der Hedelboden bei diesen angenommenen Trockenpunkt noch viel nasser ist als die schwereren Böden und somit seinen wirklichen kritischen Dehydratationspunkt, bei welchem die Fixierung aufhört, noch nicht erreicht hat.

Dieser leichte Boden verliert sein Fixiervermögen also erst bei einem

¹⁾ Diese Annahme ist mit Fehlern behaftet: Erstens ist der Faktor Zeit nicht in Rechnung gebracht, d.h. die Trocknung dauert kürzer als 16 Stunden. Dieser Fehler ist aber nicht gross (siehe Seite 33) und für alle Böden gleich, sodass er bei einem Vergleich nicht ins Gewicht fällt. Zweitens ist während des Eindampfens der Lösung zu einer höheren Konzentration bereits Kalium fixiert worden. Dieser Konzentrationseinfluss ist aber auch bei allen Böden weitgehend gleich. (Siehe die linken Teillinien in Figur 2). Die besagte Annahme kann also für den weiteren Vergleich der Böden dienen, auch wenn der absolute Wert von $3,75 \text{ cm}^3$ für den kritischen Dehydratationspunkt nicht genau stimmt.

TABELLE 7.

No./Boden	Wassergehalt des lufttrock. Bodens. A ¹⁾	Wassergehalt beim krit. Dehydrat.-punkt. B ²⁾	Hygrosko- pizität. C ²⁾	Verhältnis C (= 1) : B
1. Hedel	1,68	20,8	2,81	1 : 7,4
3. Raamsdonksveer	2,54	21,9	4,56	1 : 4,8
4. Kijfhoekpolder	3,93	23,8	6,87	1 : 3,5
11. Lage Zwaluwe	2,89	22,6	4,72	1 : 4,8
24. Klundert . .	3,11	22,7	5,40	1 : 4,2

¹⁾ % des luftgetrockneten Bodens.

²⁾ % des bei 105° C getrockneten Bodens.

geringeren Wassergehalt, d.h. bei einer höheren Kaliumkonzentration und ist somit in der letzten Fixierperiode knapp vor dem Erreichen des Dehydratationspunktes, also in noch aktiven Zustand einer viel höheren Kaliumkonzentration ausgesetzt, als die schweren Böden. Nehmen wir an, dass auch der Hedelboden bei einem Wassergehalt von 4 mal seiner Hygroskopizität, sein Fixiervermögen verliert, dann lässt sich daraus ein Wert B von 10,2% berechnen. Das heisst aber, dass der Hedelboden, nicht wie die schweren Böden bei einer Konzentration von ca. 20 mg K⁺ per 4 cm³, sondern bei einer von 20 mg K⁺ per 2 cm³ Lösung erst zu fixieren aufhört. Es kann also nicht anders erwartet werden, als dass dieser leichte Boden per Einheit Tonfraktion viel mehr Kalium festlegt als die schweren Böden.

Dieser Sachverhalt erklärt, warum der Hedelboden auf die Trocknung mit einer soviel stärkeren Fixierung als die anderen Böden reagiert, während eine einfache Konzentrationserhöhung auf ihn keine andere Wirkung als auf die schweren Tone hat.

Dass der starke Trockeneffekt des Hedeltones tatsächlich in der späteren Erreichung seines kritischen Dehydratationspunktes seine Ursache hat, lässt sich noch auf einem anderen Weg beweisen. Voruntersuchungen haben nämlich gezeigt, dass bei einer stetigen weiteren Steigerung der zugegebenen Kalimenge, unter Beibehaltung der sonstigen Arbeitsweise, der Fixierwert ein Maximum erreicht, welches er nicht überschreitet, auch wenn dann die Kaligabe noch weiter erhöht wird. Dieses Maximum ist nicht die vollkommene Sättigung der Bodenminerale mit Kalium, sondern er ist jener Sättigungsgrad, welcher bei einem Überschuss an Kalium in der Zeit der Salzeinwirkung auf den Boden erreicht werden kann. Der limitierende Faktor ist dabei also nicht die Konzentration der Lösung, sondern die Einwirkungs-dauer. Wird letztere verlängert, z.B. durch eine Wiederholung der Trocknung, dann geht wieder etwas mehr Kalium in nichtaustauschbare Form über.

Für die hier gebrauchte Arbeitsweise der einmaligen Trocknung

muss also auch ein gewisser Grenzsättigungswert charakteristisch sein. Wenn nun der leichte Hedelboden seinen kritischen Dehydratationspunkt tatsächlich später erreicht, als z.B. der schwere Boden No. 4, dann muss auch das obengenannte Fixiermaximum für einmaliges Trocknen beim leichten Boden mit einer *geringeren* Kalizugabe zu erreichen sein als beim schwereren.

In einem diesbezüglichen Versuch hat sich das auch bewahrheitet. Die Fixierwerte der Böden 1 und 4 wurden bei noch höherer Kalizugabe bestimmt und es stellte sich heraus, dass eine Erhöhung der Zugabe von 80 mg auf 200 mg K^+ kein weiteres Ansteigen der Fixierung zur Folge hatte.¹⁾ Die Grenzsättigung war also erreicht. (Siehe Tabelle 8.)

TABELLE 8.

Werte in mg K^+ per 20 g Boden

Kalizugabe (per 15 cm ³ Lösung)	20	80	200
Fixierwert nach Trocknung:			
Boden 1	14,1	23,5	20,5
Boden 4	15,0	39,0	52,0

Der Boden 4 hatte mit der höchsten Kaligabe den genannten Grenzwert der Fixierung noch nicht erreicht, obwohl er dabei per Einheit Boden viel mehr als Boden 1 fixierte.

Umgerechnet auf die Einheit Tonfraktion zeigt sich, dass der Hedelton bei einer Zugabe von 80 mg K^+ mehr fixiert hat, als der Ton des Bodens 4 nach Zugabe von 200 mg. In Figur 3 ist der Verlauf der Fixierung bei steigenden Kalizugaben graphisch vorgestellt ebenfalls umgerechnet auf die Einheit Tonfraktion. Daraus ist zu ersehen, dass auch der Ton No. 4 dasselbe Maximum anstrebt als Ton No. 1, nur kann ersterer das erst bei einer viel höheren Kalizugabe erreichen. Die Kaliarmut dieser beiden Tonfraktionen scheint also ungefähr gleich zu sein.

In Bezug auf diesen Versuch sei noch erwähnt, dass ein zweiter Faktor die raschere Sättigung des Hedeltones ebenfalls günstig beeinflusst. Der Boden No. 4 entzieht nämlich aus der gegebenen Salzmenge mehr Kalium und kommt dadurch zu einer geringeren Endkonzentration als der Boden 1. In Figur 4 sind die Kalientzüge in % der gegebenen Menge für die 5 untersuchten Böden in Bild gebracht. Daraus lässt sich ersehen, dass die Unterschiede in den Endkonzentrationen

¹⁾ Die Bestimmung der Fixierung mit diesen hohen Kalizugaben bringt eine technische Schwierigkeit mit sich. Da nämlich der Fixierwert aus der Differenz der gegebenen und der gefundenen Kalimenge berechnet wird, spielt die Fehlergrenze der Analyse bei höheren Kaligaben eine immer grössere Rolle, wodurch die Werte an Genauigkeit stark verlieren. Im vorliegenden Versuch ist deshalb keine höhere Kaligabe als 200 mg K^+ verwendet worden.

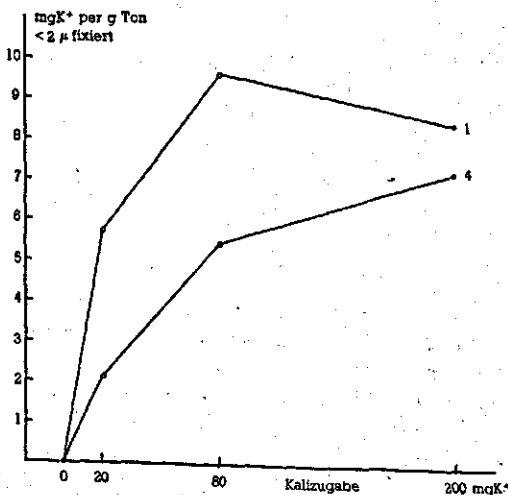
trationen immerhin einen gewissen Einfluss auf die Sättigung der Minerale ausüben kann.

Die Ursache des plötzlichen Aufhörens der Ioneneinwanderung in die Glimmergitter bei einer bestimmten Dehydratation ist noch ganz unbekannt. Es liegt aber nahe, an ähnliche Vorgänge zu denken, wie bei den schwellbaren Tonmineralen und zwar an ein Lockern der starren Bindung der Glimmerblättchen, vielleicht sogar ein schwaches Auseinanderweichen unter dem Einfluss des Wasserüberschusses. Wird der Letztere durch die Trocknung entfernt, dann müsste bei einer bestimmten Dehydratation die Bindung der Glimmerplatten wieder zu fest und unelastisch, resp. die Plattendistanz zu klein werden, um den Kaliumionen noch weitere Bewegungsmöglichkeit zwischen den Schichten zu gewähren.

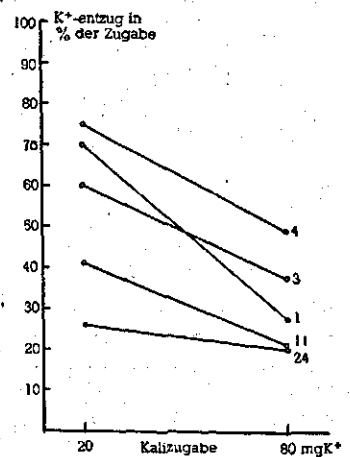
Diese Erklärung ist noch ganz hypothetisch und es muss daher die Aufgabe späterer Arbeiten sein, ihre Richtigkeit zu untersuchen.

Die Resultate dieser Versuche zeigen folgendes:

1. Aus einer kleineren Kaligabe wird prozentuell mehr Kalium von Boden fixiert, als aus einer grösseren.
2. Alle, auch die kalireichen Böden, reagieren auf eine Konzentrationserhöhung in gleicher Weise, durch eine erhöhte Kalifestlegung in nichtaustauschbare Form. Diese Reaktion ist bei den kaliarmen Böden natürlich stärker.
3. Die Kalifixierung ist an einen gewissen Feuchtigkeitsgrad gebunden. Unter dieser kritischen Hydratation findet sie nicht mehr statt.
4. Bei Anwendung einer Trocknung zur Bestimmung der Kalifixierung muss der Lage dieses Dehydratationspunktes Rechnung getragen werden.



Figur 3



Figur 4

c. Das Fixiervermögen der Tonminerale.

Dass die Tonminerale ein gewisses Vermögen haben, das Kaliumion in nichtaustauschbarer Form festzulegen, ist bereits längere Zeit bekannt. So hat Drosdoff (33) einen Bentonit untersucht, der nach seinen Analysen aus einem etwas mit Quarz verunreinigtem Montmorillonit bestand und festgestellt, dass er beim Eintrocknen mit KCl-Lösung Kalium fixierte. Spätere Untersucher konnten das bestätigen. (128, 133, 71).

Diese Tatsache konnte auch für holländische Böden von Bedeutung sein, da ihre Tonfraktionen ja alle eine gewisse Menge dieses Tonminerals enthalten. (Siehe die röntgenologischen Befunde von Favejee, Tabelle 5). Da diese Mengen jedoch nur gering sind, war es also in erster Linie die Frage, ob der Montmorillonit in Bezug auf die Kalifixierung dieselbe Aktivität an den Tag legt, wie z.B. in Bezug auf die Kationenadsorption, resp. wie gross der Prozentsatz des Fixiervermögens der Böden ist, welcher auf Rechnung des Montmorillonits kommen kann.

Die Literaturangaben über das Fixiervermögen des Montmorillonits sind untereinander wieder kaum vergleichbar, wegen der mangelnden Einheitlichkeit in der Methode zur Fixierbestimmung. Einige dieser Resultate sind in der Tabelle 9 zusammengefasst, unter Angabe der verwendeten Bestimmungsmethode.

TABELLE 9.

Autor	geg. Kalimenge in mg K ⁺ per g Benton	Behandlung	Fixiervermögen in mg K ⁺ per g Bentonit
Drosdoff 1935	Ads.-Kompl. mit Kali gesättigt	40 × getrockn. bei 70° C.	12,0
Truog und Jones 1938	Ads.-Kompl. mit Kali gesättigt	20 × getrockn. bei 80° C	11,0
Truog und Jones 1938 .	8,3	20 × getrockn. bei 80° C	4,8
G. W. Volk 1938 . . .	8,3	20 × getrockn. bei 70° C	8,9
Joffe und Kolodny 1938	25,0	1 × getrockn. bei 200° C	8,1

Daraus ist zu ersehen, dass das Fixiervermögen von Bentonit bei diesen sehr rigoureusen Trocknungen immerhin in ein Gebiet kommt, das für den Boden Bedeutung haben könnte. Ob das aber auch bei weniger rigoureuser Behandlung der Fall ist, kann aus diesen Zahlen nicht geschätzt werden.

Auffällig ist, dass die höchsten Fixierwerte dann gefunden werden, wenn der Bentonit, anstatt eine KCl-Zugabe zu erhalten, vor dem Versuch ganz mit Kaliumionen gesättigt wird. Eine Ausrechnung der in

diesem Fall gegebenen Kalimenge macht dies jedoch verständlich. Die Adsorptionskapazität von Bentonit ist ungefähr 1 mg aeq per Gramm. Bei Kalium kommt das also mit 39 mg K^+ überein. Die Sättigung des Bentonits mit Kalium kommt also einer Zugabe von 39 mg K^+ gleich. Die Fixierung muss hier demnach auch höher sein als bei den Zugaben von 25 resp. 8,3 mg K^+ .

Um nun zu erfahren, wie gross das Fixiervermögen des Montmorillonites unter natürlicheren Umständen, also ohne Trocknung, oder nach der einmaligen Eintrocknung bei 70° C ist, wurde ein Natriumbentonit auf ganz die gleiche Weise wie die Böden auf sein Fixiervermögen untersucht, und zwar einerseits mit einer Kalizugabe von 20 mg K^+ , andererseits mit einer von 80 mg K^+ in beiden Fällen mit und ohne Trocknung.

Aus der Tabelle 10 ist zu ersehen, dass der Bentonit bei 16-stündigem Stehen mit 20 mg K^+ überhaupt kein Kalium fixiert.

TABELLE 10.

Das Fixiervermögen von Natriumbentonit

(Einwage 20 g)

Kalizugabe in mg K^+	Einwirkung der KCl-Lösung	Gefundenes bewegliches Kali in mg K^+	Fixiertes Kali in mg K^+
0	—	7,8	—
20	16 Stunden nass	27,5	—
20	Trocknung bei 70° C	25,2	2,6
80	16 Stunden nass	84,0	3,8
80	Trocknung bei 70° C	69,5	18,3

Bedeutendere Kalimengen werden erst nach Eintrocknung mit höheren Salzkonzentrationen fixiert.

Der Montmorillonit wird also bei der Kalifixierung durch die Böden nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen können. Dies geht schon daraus hervor, dass in Bezug auf die holländischen Tonböden, die Röntgenanalysen von Favejee (Tabelle 5) zeigen, dass gerade die Flusstone im Durchschnitt einen geringen (2 bis 9% der Tonfraktion), die Meerestone dagegen einen höheren Montmorillonitgehalt (3 bis 18% ihrer Tonfraktion) haben. Würde der Montmorillonitgehalt bei der Kalifixierung eine ausschlaggebende Rolle spielen, dann müsste sich das umgekehrt verhalten, und also in den Flusstonen mehr Montmorillonit gefunden werden.

Ein anderes Beispiel ist der indische Boden No. 9. Obwohl er von all diesen Böden den meisten Montmorillonit enthält (55, 56) ist sein Fixiervermögen nur sehr gering.

Schliesslich soll noch kurz berechnet werden, wie gross der Teil des Fixiervermögens bei Böden ist, welcher auf Rechnung des Montmorillonites kommt.

Der Boden No. 1 enthält z.B. 12,3% Tonfraktion $< 2 \mu$, wovon 3 bis 4% Montmorillonit ist. Mit dem höheren Wert gerechnet enthält der Boden also je 20 g 0,1 g Montmorillonit. Beim Eintrocknen mit 80 mg K^+ wird von Boden 22 mg K^+ fixiert, vom Montmorillonit dagegen 18,3 — beides per 20 g Material. Per g Montmorillonit wurde also nicht ganz 1 mg K^+ festgelegt, sodass also bei den 20 g Boden, welche 22 mg K^+ fixieren, nur ca 0,1 mg K^+ vom Montmorillonit festgelegt werden kann.

Bei Favejee's Boden aus dem Biesbosch, welcher ungefähr mit unserem Boden No. 4 zu vergleichen ist, ergibt sich dasselbe Bild.

Aus all dem ist der Schluss zu ziehen, dass bei der Kalifixierung in holländischen Böden der Montmorillonit nur eine untergeordnete Rolle spielt und die Hauptaktivität in dieser Hinsicht anderen Bodenbestandteilen zugeschrieben werden muss.

d. Das Fixiervermögen der Phosphate.

Die merkwürdige Erscheinung, dass auch Phosphate imstande sind das Kalium in nichtaustauschbarer Form festzulegen, haben als erste und bisher einzige, die beiden Forscher Joffe und Kolodny (69, 70) signalisiert.

Sie entdeckten diese Erscheinung bei einigen tertiären und sekundären Phosphaten von Eisen, Aluminium, Kalzium und Magnesium. Ihre Untersuchungen sind auch die einzigen, welche uns einige Aufschlüsse über die Umstände, worunter diese Fixierung stattfindet, geben.

Ein wichtiger Punkt ist in dieser Hinsicht die Beweglichkeit des Phosphations. Je grösser seine Beweglichkeit ist, desto mehr Kalium wird festgelegt. Daher kommt es auch, dass die Ca- und Mg-Phosphate mehr Kalium fixieren konnten, als die Phosphate der dreiwertigen Ionen Fe und Al. Aus demselben Grund, also ihrer grösseren Löslichkeit wegen, legten die sekundären Ca- und Mg-Phosphate auch mehr Kalium fest als die tertiären.

Damit ganz im Einklang stand das Verhalten der Fe- und Al-Phosphate. Der Phosphatgehalt dieser Verbindungen hatte einen grossen Einfluss auf die Intensität der Festlegung. Waren diese „tertiären Phosphate“ nämlich bei niedrigem p_H entstanden, mit dem daraus resultierenden, höheren Verhältnis von PO_4 : Fe resp. Al, dann fixierten sie stärker als bei hohem p_H entstandene Phosphate mit einem geringerem PO_4 : Fe(Al)-Verhältnis.

All diese überraschenden Resultate veranlassten die beiden Forscher, auch mit Böden zu experimentieren. Es war ihnen dabei tatsächlich möglich eine Korrelation zwischen PO_4 -Gehalt und dem Kalifixiervermögen festzustellen. Dies gelang jedoch nur bei Böden, die be-

sonders gut miteinander zu vergleichen waren. So fanden sie diese Korrelation z.B. bei zwei Parzellen eines langjährig gleichbehandelten Versuchsfeldes, von welchem die eine gar nicht, die andere 20 Jahre hindurch mit Superphosphat gedüngt worden war. Die mit Phosphat gedüngte Parzelle legte etwas mehr Kalium in nichtaustauschbarer Form fest als die ungedüngte. Der Unterschied war aber nur so gering, dass ihn andere Einflüsse leicht überlagerten. Am selben Feld befand sich eine bekalkte Parzelle, sie fixierte viel stärker als die Phosphatparzelle, was also besagt, dass die Bekalkung, d.h. die dadurch verursachte Erhöhung des pH -Wertes, die Fixierung so stark beeinflusste, dass die Phosphatwirkung vollkommen überdeckt wurde.

Eine Untersuchung von verschiedenen Bodenprofilen lieferte dieselben Resultate. Es war nämlich zwischen den Schichten von ein und demselben Profil die Korrelation zwischen PO_4 -Gehalt und Fixiervermögen festzustellen. Sie mangelte jedoch vollkommen bei einem Vergleich von Bodenproben aus verschiedenen Profilen. Andere Faktoren spielten dabei eine so starke Rolle, dass der Phosphat-einfluss auf die Fixierung vollkommen überlagert war.

Um einen ungefähren Eindruck vom Fixiervermögen der Phosphate in Bezug auf die hier untersuchten Böden zu bekommen, wurde wieder unter Anwendung derselben Bestimmungsmethode ein tertiäres Eisenphosphat untersucht. Die Kalizugabe war in dem Fall 40 mg K^+ , als KCl gelöst in 30 cm^3 Lösung. Die Einwirkungsarten waren den früher angewendeten gleich. Tabelle 11 gibt die Resultate wieder.

TABELLE 11.

Einwage in g	Zugegebene Kalimenge in mg K^+	Behandlung	Gefundenes bewegliches Kali in mg K^+	Fixierte Kalimenge in mg K^+
20	0	16 Stunden nass.	1,3	-
20	40	16 Stunden nass.	36,8	4,5
20	40	Trocknung bei 70° C	7,8	33,5

Das Phosphat hat also bei einfacher Berührung mit dem Kalisalz nur ein schwaches Fixiervermögen. Eine Trocknung erhöht letzteres jedoch sehr stark.

Dieses augenscheinlich starke Fixiervermögen des Phosphates hat aber, umgerechnet auf die im Boden vorkommenden Phosphatgehalte von 0,2% und weniger, immer noch keinen nennenswerten Einfluss, besonders auch deshalb, weil ja die so effektive Trocknung bei 70° C im Boden nicht vorkommt. Um das aber doch genauer zu prüfen,

wurde mit dem, dafür besonders geeigneten Boden No. 18 noch ein Versuch in dieser Richtung angestellt.

Boden 18 stammt, zusammen mit Probe 18a, aus einem Versuchsfeld auf einem sehr eisenreichen Humussandboden. Probe 18 kommt aus der 0-Parzelle, 18a dagegen aus einer Parzelle, die mit Stallmist und Kunstdünger auf ein höheres Fruchtbarkeitsniveau gebracht worden war. Dieser Boden legte, seines Eisenreichtums wegen, grosse Mengen Phosphat fest. Andererseits kann die geringe Beweglichkeit dieses Phosphates durch eine Kalkzugabe wesentlich erhöht werden.

Die Kalifixierung wurde nun so bestimmt, dass die Kaliumzugabe nicht in Form von KCl, sondern als KH_2PO_4 erfolgte. Im Übrigen war die Arbeitsweise nicht ganz gleich der früher stets angewendeten. Es wurde nämlich, zwecks besserer Einwirkung des Salzes, vor dem Trocknen 16 Stunden gewartet. Die Zugabe von 20 mg K^+ als KH_2PO_4 bedeutete gleichzeitig eine sehr starke Phosphat-, „düngung“, wobei also viel Phosphat von Eisen und Aluminium gebunden, und von diesen Verbindungen wieder das Kalium fixiert werden konnte. Daneben lief ein gleicher Versuch, bei welchem das Kalium in Form von KCl gegeben war.

Vor der Bestimmung wurde erst von Probe 18 und 18a je ein Teil mit einem Prozent reinem CaCO_3 (Prazipitat Schering & Kahlbaum) gemischt und eine Nacht feucht weggesetzt, danach an der Luft getrocknet und dann erst die Fixierbestimmung angesetzt. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 12 notiert.

TABELLE 12.

Boden	Behandlung	Kalisalzzugabe	Gefundenes bewegliches Kali in mg K^+	Fixierung in mg K^+
No. 18	unbekalkt	keine	2,0	
„ 18	„	KCl (20 mg K^+)	13,3	8,7
„ 18	„	KH_2PO_4 (20 mg K^+)	13,0	9,0
„ 18	bekalkt	KH_2PO_4 (20 mg K^+)	13,0	9,0
No. 18a	unbekalkt	keine	2,2	
„ 18a	„	KCl (20 mg K^+)	13,1	9,1
„ 18a	„	KH_2PO_4 (20 mg K^+)	13,3	8,9
„ 18a	bekalkt	KH_2PO_4 (20 mg K^+)	13,2	9,0

Die Resultate zeigen, dass weder die Zugabe von Phosphationen, noch die Bekalkung auf das Fixiervermögen irgendwelchen Einfluss hat. Dass in diesem Boden, bei Zugabe von Phosphationen, die letzteren sich tatsächlich in hohem Masse mit den Sesquioxyden verbinden, geht aus einer nicht veröffentlichten Untersuchung dieses Bodens, ausgeführt von Herrn P. Eenshuistra hervor, welcher u.a. feststellen konnte, dass von 10 g des Bodens aus 36 mg P_2O_5 , welche mit der hier

angewendeten Gabe von 20 mg K^+ als KH_2PO_4 übereinkommen, 27 mg P_2O_5 im Boden festgelegt werden und zwar durch das Entstehen von tertiären Sesquioxydphosphaten.

Es hat also trotz dieser starken Bildung von Fe- und Al-phosphaten keine merkbar stärkere Kalifixierung stattgefunden. Auch der Kalk, welcher erstens durch die Mobilisierung des Phosphates und zweitens durch die p_H -Erhöhung, ein Ansteigen der Kalifixierung verursachen müsste, hatte keine Auswirkung.

Aus all diesen Resultaten ist derselbe Schluss zu ziehen, wie in Bezug auf die Tonminerale. Auch die Phosphate haben auf das Fixiervermögen eines Bodens praktisch keinen merkbaren Einfluss und die Tatsache, dass Phosphate Kaliumionen in nichtaustauschbarer Form festlegen können, hat vorläufig allein theoretisches Interesse.

e. Die Rolle des Humus.

Beinahe von selbst wirft sich beim Lesen des Vorhergehenden die Frage auf: Welche Rolle spielt der Humus bei der Kalifixierung? Die Humusstoffe, deren Zusammenstellung wir nicht genau kennen, haben ja für beinahe alle Bodenreaktionen eine sehr grosse und meistens günstige Bedeutung und nehmen, ihrer grossen aktiven Oberfläche wegen, speziell in Bezug auf den Kationenhaushalt im Boden einen wichtigen Platz ein.

Über den Einfluss der natürlichen Humusstoffe auf die irreversible Kalifestlegung, existieren bisher noch keine Literaturangaben, mit Ausnahme von zwei Zahlen, die Gorbunov (51) scheinbar anlässlich eines orientierenden Versuches gibt. Sie beziehen sich auf zwei Tschernoseme, die eine gewisse Menge Kalium fixiert enthielten. Es stellte sich nun heraus, dass durch die Oxydation der Humusstoffe 30 resp. 50% dieses Kalis wieder freigemacht wurde.

Die anderen, in der Einführung genannten Untersuchungen beziehen sich alle auf Böden, wie sie in der Natur vorkommen, also mit ihren ursprünglichen Humusgehalt, einige dagegen auch auf oxydierte, also humusfrei gemachte Böden. Die letzteren zeigen u.a., dass die minerale Bodenkomponente das Vermögen hat Kalium zu fixieren.

In wieweit dasselbe für den Humus gilt, war noch unbekannt und musste, u.a. auch im Hinblick auf die Resultate, welche bei den Böden 21 und 22 gefunden wurden, näher untersucht werden. Diese beiden Böden, welche keine Tonfraktion enthielten und deren aktiver Komplex beinahe ausschliesslich aus organischen Stoffen bestand, fixierten gar kein Kalium, während alle tonhältigen Böden diese Eigenschaft in mehr oder weniger hohem Masse besaßen.

Es war also die Frage, ob auch der Humus in den Tonböden kein Kali fixiert und sollte dies aber doch der Fall sein, wie dann das fixierte Kali über Humus und Ton verteilt ist. Um dies nachzugehen lag es auf der Hand, aus einigen Tonböden den Humus zu oxydieren und in diesen humusfreien Proben wieder das Fixiervermögen zu bestimmen. Aus der Differenz der Fixiervermögen des humushältigen und humusfreien Bodens, musste sich dann das Fixiervermögen des Humus berechnen lassen.

In diesem Versuch wurden die 5 Böden einbezogen, deren Betragen in Bezug auf die Kalifestlegung, durch die früheren Untersuchungen (Seite 43 u.f.) bereits weitgehend bekannt waren. Durch diese Wahl war es gleichzeitig möglich festzustellen, ob zwischen den Humusarten der Fluss- und Meerestone ein essentieller Unterschied besteht.

Oxydation der Humusstoffe:

Je 100 g Boden wurde mit 150 cm³ 6-prozentigem, reinem Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei besonders bei den kalkhaltigen Flusstonen, die beträchtliche Mengen MnO₂ enthielten, eine starke Gasentwicklung auftrat. Durch Abkühlung liess sich jedoch eine langsamere Zersetzung und damit eine bessere Oxydation erreichen. Nach ca. 15 Stunden wurden weitere 30 cm³ H₂O₂ zugegeben und weiter stehen gelassen und das wenn nötig noch ein oder zwei Male wiederholt. Der Endpunkt der Oxydation war daran zu erkennen, dass nach dem Erhitzen am kochenden Wasserbad, wobei der Rest des Peroxydes zersetzt wurde, die über dem Boden stehende Flüssigkeit farblos geworden war. Sie wurde dann nach dem Abkühlen, durch eine Kollodiummembran abgesogen, der Boden 4 bis 5 Mal mit destilliertem Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet und wieder durch ein 2 mm Sieb gesiebt.

Diese so vollständig wie möglich oxydierten Bodenproben enthielten noch immer geringe Mengen organische Stoffe, welche, ganz im Einklang mit den Befunden von Barlett, Rubble und Thomas (10), durch das Wasserstoffperoxyd scheinbar nicht angegriffen werden konnten. Mit der beschriebenen, sehr genauen Humusbestimmungsmethode nach Allison wurde der Gehalt der oxydierten Bodenproben an nicht mit H₂O₂ oxydierbarem Humus festgestellt.

Zur Bestimmung des Fixiervermögens wurde die stets verwendete Arbeitsweise, unter Zugabe von 20 mg K⁺ als KCl, gefolgt. Die Fixierwerte sowohl wie die Humusgehalte sind in der Tabelle 13 zusammengefasst.

TABELLE 13.

No./Boden	Humusgehalte		Fixierwerte in mg K ⁺ per 20 g Boden			
	vor Oxyd.	nach Oxyd.	Originalboden		Oxydierter Boden	
			16 Stund. nass	Trockn. 70° C	16 Stund. nass	Trockn. 70° C
1. Hedel	2,14	0,23	7,0	14,1	1,0	5,2
3. Raamsdonksveer	2,80	0,38	7,1	12,1	0,0	1,0
4. Kijfhoekpolder	4,40	0,57	9,0	15,0	0,0	4,0
11. Lage Zwaluwe .	2,80	0,49	2,5	8,2	0,0	1,1
24. Klundert . . .	2,60	0,41	1,0	5,3	1,0	3,2

Die überraschenden Resultate waren, dass nach der Oxydation das Fixiervermögen der Böden auf einen äusserst kleinen Betrag zurückgelaufen war. Besonders in den, ohne Trocknung bestimmten Werten, welche bei den Originalböden so charakteristische und mit der Praxis übereinstimmende Unterschiede zeigten, ist jedes Relief verschwunden. Zwar erhöht auch bei den oxydierten Böden die Trocknung die Kalifizierung einigermaßen, aber die auftretenden Unterschiede korrelieren nicht mit dem Kalireichtum, resp. mit dem Fixiervermögen der Originalböden.

Nach diesen Resultaten zu urteilen, hat der Humus nicht nur ein starkes Fixiervermögen, sondern er ist es auch, der die Unterschiede zwischen den Böden zuwebringt und ihr Verhalten gegenüber einer Kalidüngung bestimmt. Dies würde aber heissen, dass die Art des Tones selbst eine untergeordnete Rolle spielt und der Einfluss des Humus letztere vollkommen überlagert. Weiterhin müssten dann die organischen Stoffe der tonfreien Böden 21 und 22 ganz anderer Art sein als die in den Tonböden, da sie keine Aktivität in Bezug auf die Kalifizierung an den Tag legen.

Es sei vorweggenommen, dass diese Interpretation der vorliegenden Ergebnisse, so einleuchtend sie auch in Bezug auf die grosse Verschiedenheit und Aktivität der Humusstoffe sein mag, der Wirklichkeit nicht entspricht. Die Rolle des Humus ist total anderer Art und unterscheidet sich prinzipiell von der, die der Ton bei der Kalifizierung spielt.

Diese Resultate, aus welchen also auf ein grosses Fixiervermögen der Böden geschlossen werden konnte, waren jedoch der Anlass, die Experimente in einer Richtung fortzusetzen, die in engem Zusammenhang stand mit der Hypothese von Gorbunov. (Siehe Seite 14).

Diese Hypothese erklärt die Kalifizierung mit dem Entstehen von irreversiblen Aggregaten durch das Trocknen, wobei Kaliumionen eingeschlossen würden. Der Bodenbestandteil, welcher nun für die Bildung dieser Aggregate allein in Frage kommt, ist der Humus, resp. sind die organischen Stoffe. Sie müssten es also speziell sein, die auf das Trocknen mit einer starken Kalifizierung reagieren. Tatsächlich wurde bereits im Anfang der Untersuchungen bei den orientierenden Bestimmungen des Fixiervermögens der verschiedenen Böden festgestellt, dass die Böden mit einem sehr hohen Gehalt an organischem Material einen besonders starken Trockeneffekt zeigen.

Diesem Gedankengang braucht die Tatsache, dass die Böden 21 und 22 nicht fixieren, nicht zu widersprechen, da ihr Humusmaterial in Bezug auf Wasseraufnahme und Schwellung sehr reversibel ist. Eine einmalige Dehydratation bei 70° C würde also dann in den Fällen zur Bildung von irreversiblen Aggregaten nicht genügen. Es lag auf der Hand die Wirkung einer viel schärferen Dehydratation auf diese beiden Böden zu untersuchen.

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse eines solchen Experimentes wiedergegeben. Es zeigt sich dabei, dass selbst eine fünfmalige Trocknung bei 105° C noch keine Kalifizierung in den Böden 21 und 22 zur Folge hat. Es könnte nun ja sein, dass auch diese Trocknung zur Bildung der irreversiblen Aggregate noch nicht genügte, oder dass die Humusstoffe zu einer solchen Aggregatbildung überhaupt nicht imstande wären. Dies wird jedoch, wie aus dem folgendem hervorgehen wird, sehr unwahrscheinlich, resp. bedeutungslos.

In derselben Versuchsreihe wurden auch einige Humuspräparate aufgenommen zur Bestimmung ihres Fixiervermögens. In erster Linie war es die Merck'sche Humussäure, die dafür in Frage kam. Weiterhin hatten Wahrnehmungen am Versuchsfeld in Hummelo, von welchem Boden 18 herrührt, das Vermuten aufkommen lassen, dass Eisen- und vielleicht auch Aluminiumhumate an der Kalifizierung aktiv teilnehmen. Deshalb wurden aus der Merck'schen Humussäure auch ein reines Eisen- und ein reines Aluminiumhumat hergestellt.

Anfertigung der Präparate:

1. Humussäurelösung.

20 g technische Merck-Humussäure wurde in $\frac{1}{2}$ Liter Natriumhydroxyde N gelöst, durch reine Watte unter Vakuum rasch in Salzsäure 2N abfiltriert; danach zwei Mal mit je 2 Liter 2N HCl dekantiert, die Flüssigkeit auf einer Kollodiummembran abgesaugt, vier Mal mit Salzsäure und dann mit Wasser nachgewaschen, bis zur beginnenden Peptisation. Diese Masse wurde dann in Kollodiumsäckchen in destilliertem Wasser dialysiert bis zur negativen Chlorreaktion in der Aussenflüssigkeit. Die Konzentration der so erhaltenen Lösung wurde einerseits durch Eindampfen von einigen cm³ im Vakuum über Kalziumchloride bei Zimmertemperatur bestimmt. Sie war 0,97%. Andererseits wurde sie mit der beschriebenen Humusbestimmung nach Allison kontrolliert und gefunden: 0,966%.

2. Fe- und Al-humatlösung.

Dieselbe Prozedur wie für die Humussäure wurde gefolgt bis zum Auswaschen auf der Membran, die Masse jedoch dann in ein Becherglas mit Rührereinrichtung gebracht und in ca $\frac{3}{4}$ Liter dest. Wasser peptisiert. Danach wurde einerseits die Konzentration dieser Lösung, andererseits die Adsorptionskapazität der reinen, dialysierten Humuslösung bestimmt; das letztere mittels elektrometrischer Titration mit Natronlauge (Glaselektrode). Aus den gefundenen Werten liess sich nun berechnen, wieviel Fe⁺⁺⁺(Al⁺⁺⁺) in Form von Fe-(Al)-chloride der Humussäure zugegeben werden musste, um ihren Adsorptionskomplex mit diesen Ionen zu sättigen. Das geschah dann tropfenweise, unter ständigem Umrühren. Ebenso langsam wurde auf dieselbe Art das stark saure Gemisch mit Natronlauge auf ein p_H von 5 gebracht. Danach folgte das Dialysieren. Im ersten Dialysat gab Ammoniumrhodanide nur eine kaum sichtbare Rotfärbung, danach überhaupt nicht mehr. Es war also alles Eisen, an den Humus gebunden worden, was im Hinblick auf die grosse Bindestärke des Eisens, resp. Aluminiums, gegenüber der des Natriums an Humus auch nicht anders zu erwarten gewesen war.

Angaben über die Präparate:

Humussäure:	Konzentr. = 0,97%, p _H = 2,67, Ads.-Kapaz. = 3,49 mgaeq per g, bei einem p _H von 6,5.
Eisenhumat:	„ = 1,12%, p _H = 5,1
Alluminiumhumat:	„ = 1,07%, p _H = 5,3

Ein viertes Humuspraeparat war ganz anderer Art als die Merck'sche Humussäure. Es wurde in den Versuch einbezogen, weil es in Bezug auf die Bodenverbesserung so besonders günstige Resultate zeitigte (64). Im weiteren soll es Praeparat X-2 genannt werden.

Zur Bestimmung des Fixiervermögens wurde bei dem Praeparat X-2 eine Einwage von 1 g verwendet und bei den Humussuspensionen der Praeparate Merck ein Volumen von 100 cm³, welches auch ca. 1 g Humussäure, resp. Humat enthielt. Die Kalizugabe war in allen Fällen 20 mg K⁺ als KCl, die Trocknung einmalig bei 70° C. Auch die Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle 14 wiedergegeben.

TABELLE 14.

No. Boden oder Praeparat.	Trocknung.	Im Perkolat gefundenes Kali	
		Ohne Düngung mg K ⁺	mit 20 mg K ⁺ getrocknet mg K ⁺
21. Garsen	5 Male bei 105° C	0,8	20,5
22. Sappemeer	5 Male bei 105° C	9,7	29,9
Humussäure Merck	1 Mal bei 70° C	0,3	20,4
Eisenhumat Merck	1 Mal bei 70° C	0,3	20,2
Alluminiumhumat Merck .	1 Mal bei 70° C	0,3	20,0
Praeparat X-2	1 Mal bei 70° C	0,3	20,4

Es wurde also stets im Perkolat die ganze zugegebene Kalimenge nebst der ursprünglich anwesenden wiedergefunden. Die Fixierung blieb somit in allen Fällen vollkommen aus. Bemerkenswert ist nun vor allem in Bezug auf das früher über den Boden gesagte, dass besonders bei den Merck'schen Praeparaten durch das Eintrocknen sehr harte Humusbröckchen entstanden, welche in der Ammonazetatlösung nicht mehr suspendierten und auch nicht weicher wurden, sondern vollkommen hart blieben. Trotz dieser irreversiblen Eintrocknung wurde doch das ganze Kalium wiedergefunden. Dies stimmt überein mit neueren nicht publizierten Daten, nach welchen die an Moorböden adsorbierten Kationen auch nach irreversibler Eintrocknung wieder vollständig austauschbar sind. Auch Bakhulin (6) ist bei seinen Untersuchungen über den Kalihushalt der Moorböden zu denselben Resultaten gekommen.

Es ist also nicht zu verwundern, dass die beiden Humusböden 21 und 22 auch auf eine sehr rigoureuse Trocknung nicht mit einer Kalifixierung reagierten. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Hypothese von Gorbunov der Wirklichkeit nicht entspricht.

Es entsteht nun wieder dieselbe Frage, ob nämlich der Humus in den Tonböden ganz anderer Art ist als in den reinen Humusböden, und ob er imstande ist, so grosse Kalimengen zu fixieren, wie sich aus der Differenz in Fixiervermögen zwischen humushaltigen und oxydierten Böden berechnen lässt.

Zur Beantwortung dieser Frage war es also nötig, ganz speziell den

Humus aus den Tonböden auf sein Fixiervermögen näher zu prüfen. Die oft in ähnlichen Fällen gebrauchte Methode der Humusextraktion wurde für den vorliegenden Zweck verworfen und zwar aus folgenden Gründen: Bei der Humusextraktion mit Hilfe von alkalischen, neutralen, oder auch besonderen organischen Lösungsmitteln wird, wie uns aus zahlreichen Untersuchungen bekannt ist (126, 118, 119, 4, 121), stets nur ein Teil des organischen Materials erfasst. Der andere Teil bleibt im Boden liegen und wird demnach nicht in die Untersuchung einbezogen. Überdies, und das gilt vor allem für die alkalischen Lösungsmittel, wird nicht nur das Humusmaterial durch letztere verändert, sondern diese Lösungsmittel greifen auch die Tonoberfläche mehr oder weniger an. Aus ihr werden u.a. in alkalischem Milieu Kieselsäure und Aluminiumhydroxyde herausgelöst. Da besonders diese beiden Stoffe nach den Arbeiten von G. W. Volk (133) auf die irreversible Festlegung des Kalis einen grossen Einfluss haben, sind aber alle Störungen und Veränderungen, besonders im Verhältnis von Kieselsäure zu Aluminium, weitgehend zu vermeiden. Fixierversuche an extrahierten Humusstoffen würden also immer nur sehr beschränkte Schlüsse auf die Zustände im Boden zulassen.

Aus diesen Gründen wurde von Extraktionen abgesehen und eine andere Arbeitsweise gefolgt. Sie war darauf gerichtet zu untersuchen, wo das im ursprünglichen Boden fixierte Kali seinen Sitz hat. Wenn der Humus den Grossteil des Kalis festlegt, dann müsste dieses Kali bei der Oxydation des Humus wieder frei werden und in Lösung gehen.

Der Versuch wurde so angesetzt, dass Einwägen von je 20 g humushaltigen Hedelton, mit steigenden Mengen Kaliumchloride bei 70° C eingetrocknet wurden. Dabei fixierte der Boden natürlich steigende Kalimengen. Parallel dazu wurde eine gleiche Serie mit denselben Kalizugaben, nun jedoch mit oxydiertem, also humusfreien Hedelton angesetzt, sodass also aus der Differenz der, in beiden Serien korrespondierenden Nummern, der Humuseinfluss errechnet werden konnte.

Die Proben des Originalbodens wurden dann der Oxydation mit Wasserstoffperoxyde unterworfen, wobei das vom Humus fixierte Kalium wieder frei kam. Letzteres wurde hierauf durch eine weitere Perkolation mit Ammonazetatlösung ausgewaschen und bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

TABELLE 15¹⁾.

Kalizugabe	Fixierwerte in		Humuswirkung	freigekommen durch Oxydat.
	humusfreien Boden	Originalboden		
0	0	0	0	2,1
20	4,8	13,7	8,9	2,1
80	11,2	19,0	7,8	2,9
200	12,0	23,0	11,0	3,0

¹⁾ Alle Angaben in mg K⁺ per 20 g Boden.

In der vorletzten Spalte dieser Tabelle ist notiert, wieviel Kalium bei Anwesenheit des Humus mehr fixiert wurde, als ohne Humus. Diese Menge müsste dann also von Humus fixiert worden sein. Es ist dabei bereits auffällig, dass die Kalimengen, welche bei der Oxydation des Humus freikommen, nur geringe Unterschiede aufweisen. Bevor hierauf näher eingegangen wird, soll erst noch ein dem obigen gleichartiger Versuch beschrieben werden. Er wurde angesetzt um das folgende Bedenken aus dem Wege zu räumen:

Die Oxydation dieser Einwagen von je 20 g Boden fand in der verhältnismässig kleinen Flüssigkeitsmenge von ca. 50 cm³ statt. Es war nun denkbar, dass die durch die Humuszersetzung freigekommene Kalimenge ursprünglich grösser war als die schliesslich gefundene. Und zwar konnte dies geschehen durch Fixierung von Kalium aus dieser Lösung durch den Ton, während der Oxydation. Diese Möglichkeit war zwar nur sehr gering, denn erstens fixiert humusfreier Ton an und für sich ja nur sehr schwach, zweitens hatte in dem vorliegenden Fall der Ton die erste Fixierung bereits hinter sich und hatte dadurch schon einen gewissen Sättigungsgrad erreicht und drittens war die höchst mögliche Kaliumkonzentration von 11 mg K⁺ per ca. 50 cm³ welche entstehen konnte (vorletzte Spalte in Tabelle 15) immer noch sehr klein im Vergleich zu den vorher zugegebenen, (von 20 bis 200 mg K⁺ in 15 cm³ mit Trocknung).

In einer zweiten, übrigens gleichartigen Versuchsserie wurden diese Möglichkeiten weitgehend ausgeschlossen. Um die Zahlen sprechender zu gestalten, wurde hierfür nicht der humusarme, leichte Hedelton, sondern der humusreichere, schwere und sehr stark fixierende Boden No. 4 herangezogen.

Der Arbeitsgang war hier bis zur Oxydation genau derselbe wie im vorigen Versuch. Bei der Oxydation selbst durfte der Ton aber nur ganz geringen Kaliumkonzentrationen ausgesetzt werden, was sich durch eine Verdünnung der Bodensuspension auf 400 cm³ erreichen liess. Darin fand dann die erste Oxydation statt, wobei also Kaliumionen in Lösung gehen mussten. Um nun die Steigung der Kaliumkonzentration nicht zu weit gehen zu lassen, wurde nach den ersten 4 $\frac{1}{2}$ Stunden, in welcher Zeit schätzungsweise die Hälfte der Humusstoffe zersetzt war, die Mutterlauge abfiltriert und der Boden ein Mal mit Ammonazetatlösung nachgewaschen. Danach wurde die Oxydation, wieder in 400 cm³ Flüssigkeit, beendet und es folgte dann die gebräuchliche Auswaschung mit Ammonazetat. Die Kaliumbestimmung fand in den vereinigten Filtraten der ersten und zweiten Oxydation statt.

Bei dieser Arbeitsweise konnte von einer zu hohen Kaliumkonzentration, die ein Einwandern in die Bodenminerale zuwegebringen könnte, nicht die Rede sein.

Der Versuch wurde noch dahin ausgebreitet, dass die Einwirkung

des Kalisalzes für die erste Fixierung nicht nur das Trocknen bei 70° C, sondern auch das 16-stündige Stehen ohne Trocknung war.

Die Resultate in Tabelle 16 zeigen, dass trotz der weitgehenden Vorsichtsmassnahmen, das Zahlenbild im Vergleich zu Tabelle 15 nicht nennenswert verändert ist.

TABELLE 16.

Versuchsserie an Boden No. 4

Alle Angaben in mg K⁺ per 20 g Boden

Kalizugabe	Fixierwerte in		Humuswirkung	freigekommen. durch Oxydat.
	humusfreien Boden	Originalboden		
	Ohne Trocknung			
0	0	0	0	1,8
20	0	9,0	9,0	2,4
80	2,5	17,5	15,0	2,7
200	5,0	30,0	25,0	2,7
	Mit Trocknung bei 70° C			
0	0	0	0	1,7
20	4,0	16,0	12,0	2,6
80	12,0	41,0	29,0	3,1
200	16,0	52,0	36,0	3,7

Die bei der Oxydation freigekommenen Kalimengen sind also hier von genau derselben Grössenordnung wie bei Boden 1 im vorigen Versuch, obwohl Boden 4 viel mehr Kalium fixiert hatte. Diese Werte steigen mit zunehmender Fixierung, wenn auch nur sehr schwach. Da aber die Oxydation auch in den Bodenproben ohne Kalizugabe eine bestimmte Kalimenge ergibt, müssen diese Nullwerte von den übrigen abgezogen werden, um die rein vom fixierten Kali stammende und nun freigemachte Menge zu erhalten.

Um ein Beispiel zu nennen: Im getrockneten Boden wurde nach der Oxydation, ohne Kalizugabe 1,7 mg K⁺ mit der höchsten Kalizugabe dagegen 3,7 mg K⁺ gefunden. Nur 2 mg K⁺ rührten also vom fixierten Kali her, während aus der Differenz der Fixiervermögen von humushältigen und oxydierten Boden berechnet werden konnte, dass der Humus in dem Fall 36 mg K⁺ fixiert haben müsste. Trotzdem wird nach der Oxydation nur 2 mg K⁺ wiedergefunden. Auch in den anderen Fällen sind diese Werte klein und liefert uns die Oxydation nur einen geringen Teil des, durch die Anwesenheit des Humus mehr fixierten Kalis.

Dies bedeutet aber, dass der Humus selbst nicht, — resp. nach den, mit der Fixierung ansteigenden Werten für das freigekommene Kalium zu urteilen, — nur sehr schwach fixieren kann. Der grösste Teil des

fixierten Kalis ist also auch nach der Entfernung des Humus in nicht-austauschbarer Form im Boden verblieben, muss also irgendwie im anorganischen Bodenteil, der Tonfraktion festsitzen.

Das äusserst geringe Fixiervermögen des Humus, welches sich im Ansteigen der Zahlen, in den letzten Spalten der Tabellen 15 und 16 offenbart, ist jedoch auch nur Schein. Wenn wir nämlich bedenken, dass bei jeder Behandlung mit wässrigen Lösungen, also auch bei der nassen Oxydation der Humusstoffe, die Oberflächen der Tonteilchen hydrolytisch angegriffen werden, dann muss erwartet werden, dass Tonteilchen, welche knapp vor dieser Behandlung grössere Mengen Kalium fixiert haben, also besonders an ihrer Oberfläche kalireicher geworden sind, auch bei der Hydrolyse, welcher Art sie immer sein mag, mehr Kalium abspalten.

In einem späteren Teil der Arbeit wird sich zeigen, dass die hydrolytische Abspaltung von Kalium bei Böden, die vorher künstlich mit diesem Ion angereichert worden sind, tatsächlich viel grösser ist als bei den nicht angereicherten Böden. Der Anstieg der, durch die Oxydation freigekommenen Kalimengen liegt im vorliegenden Fall ganz in der Ordnung der bei der Hydrolyse gefundenen Zahlen und es ist somit der Schluss gerechtfertigt, dass der Humus auch bei diesen Tonböden kein Vermögen besitzt Kalium in nichtaustauschbarer Form festzulegen.

Genau dasselbe Verhalten des Humus konnte auch bei einigen Meerestonen der Gruppen II und III festgestellt werden.

TABELLE 17¹⁾.

Angaben in mg K⁺ per 20 g Boden

Boden	Tongehalt % < 2 μ	Humus %	bewegl. Kalium	Fixierung ²⁾	Nichtaustauschbares Kalium im Humus	
					vor der Fixierung	nach der Fixierung
a. Emmanuelpolder	42,8	2,1	11,1	8,9	2,3	3,2
b. Fredericapolder	42,5	2,5	6,2	9,6	2,0	2,6
c. Maagspolder	39,0	3,0	7,9	10,0	2,3	2,7
d. Monnikenpolder	36,8	2,3	8,2	16,7	2,4	3,4
e. Kruiningerpolder	29,5	2,2	3,7	20,4	1,7	2,7
f. Oud-Krabbendijkpolder	23,8	3,2	9,3	11,2	2,6	4,7

¹⁾ Nicht publizierter Versuch, ausgeführt von Herrn J. Zeguers am agrikulturchemischen Laboratorium in Wageningen.

²⁾ Fixierung bei Zugabe von 80 mg K⁺ und einmaliger Trocknung bei 70° C.

Die Böden für diesen Versuch (Tabelle 17) stammen alle aus Seeland; a und b sind junge Tone der Gruppe I; c und d sind Übergänge von Gruppe I nach II; e und f sind typische Vertreter der Gruppe II.

Auch bei diesen verhältnismässig kalireichen Meerestonen ist also der Gehalt des Humus an nichtaustauschbarem Kalium von ungefähr derselben Grössenordnung, wie bei den armen Flusstonen. Diese

Werte sind in den Böden, welche Kalium fixiert haben, höher. Auch hier besagt dieser Anstieg nicht, dass der Humus etwas Kalium fixieren kann, sondern dass die mit Kali angereicherten Mineraloberflächen etwas mehr Kalium bei der Hydrolyse während der Oxydation abspalten als die Minerale, welche kein fixiertes Kalium enthalten. Der Humus selbst hat also in all diesen Tonböden keinen Anteil an der Kalifixierung, obwohl bei Anwesenheit des Humus viel mehr Kalium vom Boden, also vom Tonanteil fixiert wird. Auf was diese besondere Wirkung des Humus beruht wird sich später zeigen.

Die Tatsache, dass der Humus nicht das Vermögen hat, Kalium irreversibel festzulegen, würde also mit den Resultaten der vorigen Untersuchungen an den Böden 21 und 22 vollkommen übereinstimmen und damit besagen, dass sich die organischen Stoffe der Humus- und der Tonböden in Bezug auf ihr Verhalten gegenüber den Kaliumionen nicht prinzipiell von einander unterscheiden. Hier ist jedoch ein Einwand möglich.

Es ist bekannt, dass die natürlichen Humusstoffe, — besonders die der Tonböden, — viel anorganische Stoffe und zwar vor allem Kieselsäure, Eisen und Aluminium enthalten. Diese Komponenten sind irgendwie in die organische Substanz eingebaut. Wenn nun diese Komplexe überdies Kaliumionen fixiert oder adsorbiert enthalten, dann ist es denkbar, dass die anorganischen Stoffe in einer Konfiguration vorkommen, die für eine Remineralisation, wie N. J. Volk sie sich vorstellt, besonders günstig sind und dass dann durch die Entfernung der organischen Stoffe, diese Remineralisation stattfindet. Der Effekt ist dann der, dass das fixierte Kalium doch in nichtaustauschbarer Form zurückbleibt.

Um diese, wenn auch sehr geringe Wahrscheinlichkeit auszuschließen, wurde versucht eine solche Remineralisation zuwege zu bringen und zwar dadurch, dass Umstände geschaffen wurden, die für diese Art der Fixierung besonders günstig sind.

Zu diesem Versuch kamen natürlich wieder nur tonfreie Böden in Frage. Sie wurden in eine hohe Kaliumkonzentration gebracht und darin mit Wasserstoffperoxyde behandelt. Es musste sich nun zeigen, ob wenigstens ein kleiner Teil des Kalis dabei nichtaustauschbar festgelegt werden konnte.

Ausführung:

Von den Böden 21 und 22 wurden Einwagen von 20 g mit 15 cm³ KCl-Lösung, welche 20 mg K⁺ enthielt, befeuchtet. Nach der Quellzeit von 6 Stunden wurden 10 cm³ 6-prozentiges Wasserstoffperoxyd zugegeben und nach fünf Stunden am kochenden Wasserbad trockengedampft. Danach folgte 2 Mal je eine Zugabe von 10 cm³ 10-prozentigem H₂O₂ und weiterhin 2 Mal eine von 10 cm³ 30-prozentigem H₂O₂. Nach jeder dieser Zugabe wurde 5 Stunden gewartet und dann trockengedampft. Daneben lief ein gleicher Parallelversuch, der anstatt H₂O₂ dieselben Mengen destilliertes Wasser erhielt. Nach der letzten Peroxydzugabe war die Oxydation vollendet. Die Bestimmung des löslichen und austauschbaren Kalis fand dann auf die übliche Art, durch Austausch mit Ammonazetat statt.

Die Resultate in Tabelle 18 zeigen, dass bei der Oxydation in Anwesenheit von viel Kalium, zusammen mit dem wiederholten Eintrocknen am kochenden Wasserbad, also bei ca. 95° C, gar kein Kalium fixiert worden war. Die Möglichkeit der obenbeschriebenen Remineralisation war dadurch weitgehend widerlegt.

TABELLE 18.

No./Boden	Im Perkolat gefundenes Kalium		
	Ohne Kalizugabe	Mit Zugabe von 20 mg K ⁺	
		Mit Wasser 5 × bei 95° C getrocknet	Mit Peroxyd 5 × bei 95° C getrocknet
21. Garsen	0,8 mg K ⁺	20,5 mg K ⁺	20,8 mg K ⁺
22. Sappemeer	9,7 mg K ⁺	29,9 mg K ⁺	29,5 mg K ⁺

Das Bild welches sich nun an Hand all dieser Versuche über die Frage ergibt, welche Rolle der Humus bei der Kalifixierung spielt, ist demnach folgendes:

Der Humus selbst legt unter keinen Umständen Kalium in nicht-austauschbarer Form fest, auch wenn er durch eine scharfe Trocknung irreversible, d.h. nicht wieder zu befeuchtende Aggregate bildet. Diese Eigenschaft haben sowohl die Humusarten der Tonböden, gleichgültig ob Fluss- oder Meerestone, als auch die der tonfreien Humusböden.

Der Teil des aktiven Bodenmaterials, welcher das Kalium in nicht-austauschbarer Form festlegen kann, ist ausschliesslich die Tonfraktion. Der Humus kann diese Festlegung sehr stark fördern, d.h. die Oxydation der Humusstoffe bewirkt eine starke Abnahme des Fixiervermögens und lässt die typischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Tonmaterialien in Bezug auf die Kalifixierung verschwinden. Es scheint also, dass es der Humus ist, welcher diese Unterschiede, genauer gesagt, das starke Fixiervermögen der sehr kaliarmen Böden, erst möglich macht.

V. TEIL

DER BAU DES FIXIERENDEN BODENKÖRPERS

Die bisher erhaltenen Versuchsergebnisse lassen sich an Hand der im Eingang besprochenen Literaturangaben nicht ohne weiteres verstehen. Einerseits sind die beiden Theorien von N. J. Volk und Gorbunov damit nicht in Einklang zu bringen; andererseits ist aber auch die Annahme eines Gleichgewichtszustandes zwischen dem Kalium des Mineralinneren- und -äusseren (Siehe Seite 19) nicht ohne weiteres möglich.

Dass Gorbunov's Hypothese über die Kalifixierung nicht auf Richtigkeit beruhen kann, zeigte sich bereits darin, dass der einzige Bodenbestandteil, welcher beim Trocknen irreversible, d.h. nicht wieder zu befeuchtende Aggregate bilden kann¹⁾, nämlich der Humus, nicht imstande ist auch nur geringe Mengen Kalium zu fixieren. Weiterhin ist auch in Bezug auf das Hineindrücken von Ionen in die Helmholtzsche Innenschicht zu einer irreversiblen Bindung, zur Genüge bekannt, dass die Ionen dieser Schichte in einem vollkommenen und spontanen Gleichgewicht mit den Ionen der Aussenschicht und der Lösung stehen (7). Diese Hypothese enthält also keinen Anhaltspunkt für ein näheres Verständnis des Fixiervorganges.

Mit der Remineralisationshypothese von Volk liegt der Fall ähnlich, wenn auch nicht so extrem. Sie ist in der von Volk gegebenen Form mit den modernen Einsichten in die Vorgänge bei der Neubildung von Mineralen nicht zu vereinen. Es müssten ja dann, wie bereits erwähnt, in den stark fixierenden Böden (z.B. Boden No. 4) während einer Nacht feucht stehen mit KCl-Lösung per 100 g Boden einige Dezigramme Muskowit entstehen, während in den exakten Versuchen von Noll selbst unter hydrothermalen Umständen nur zur Not einige mg Muskowit gebildet wurden.

In Bezug auf das genannte Gleichgewicht zwischen dem Kalium im Mineralinneren und -äusseren ist es besonders auffallend, dass sich der Gleichgewichtszustand nicht in beiden Richtungen gleich rasch einstellt. Das Einwandern der Kaliumionen, also die Fixierung hat nach drei Stunden bereits einen Punkt erreicht, welcher dem, unter diesen Umständen möglichen Limit sehr nahe liegt. Umgekehrt ist aber das Auswandern der Ionen bei der Durchwaschung mit Ammon-

¹⁾ Von Fe- und Al-hydroxyden kann, ihrer positiven Ladungen wegen, hier abgesehen werden.

azetat praktisch nicht merkbar. Die Böden verhalten sich also scheinbar anders als die von Schachtschabel untersuchten reinen Minerale. Darauf wird später noch näher eingegangen werden.

Unter all diesen losen und mehr auf Vermutungen als auf Tatsachen basierten Anhaltspunkten waren jedoch zwei Erscheinungen, welche der weiteren Behandlung des Problems eine besondere Richtung zu geben vermochten.

Erstens stand es nach den Untersuchungen von Chaminade (24) und Truog und Jones (128) fest, dass nicht alle Kationen der Fixierung gleich stark ausgesetzt sind, sondern dass die Kalium- und Ammoniumionen sehr stark, die anderen untersuchten Ionen Ca, Mg und Na dagegen praktisch gar nicht fixiert werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Grösse der Ionen, (die Durchmesser der K- und NH_4 -ionen sind praktisch gleich) eine ausschlaggebende Rolle spielt, m.a.W. dass der fixierende Bodenkomplex nur Ionen mit dem Durchmesser der Kaliumionen festlegt. Eine solche selektive Aktivität konnte im Boden nur von Kristallgittern erwartet werden und zwar von den Gittern solcher Kristalle, die das Kaliumion als eigenen Baustein besitzen, also der Kaliminerale.

Die Kaliminerale mussten bei der Fixierung in der Tonfraktion somit die Hauptrolle spielen. Diese irreversible Festlegung von Kalium durch die Kaliminerale kann man sich auf zwei Arten vorstellen. Entweder kann die Fixierung auf einem Weiterbau der Gitter, also auf einem Anwachsen der Minerale beruhen, oder die Gitter besitzen aus irgend einem Grund den für ihren normalen Bau nötigen Kaligehalt nicht und sind dadurch imstande Kaliumionen aufzunehmen.

Die zweite Erscheinung, welche für die weiteren Untersuchungen einen festen Ausgangspunkt bot, war der eigenartige Einfluss, den der Humus auf die Fixierung ausübte. Die Humusstoffe, welche wie bekannt am Aufbau des aktiven Bodenkomplexes sehr stark teilnehmen können, müssen also auch zu den in Frage kommenden Kalimineralen in einem ganz besonderen Verhältnis stehen. In diesem Verhältnis muss die Ursache dafür gesucht werden, dass die Minerale bei Anwesenheit des Humus viel stärker fixieren, als nach seiner Oxydation.

Für die weitere Behandlung des Problems ist es also in erster Linie nötig, sich ein Bild über den fixierenden Bodenkomplex, d.h. über die Kaliminerale, ihrer Eigenschaften im Boden und ihrer Beziehungen zu den Humusstoffen zu bilden. Dies soll im folgenden an Hand unserer modernen Kenntnisse über dieses Gebiet geschehen.

Ganz reine Kristallbruch- oder spaltflächen kommen an den Bodenmineralen nicht vor, resp. ihr Vorkommen ist von bedeutungslos kurzer Dauer. Solche frische Mineralfächen, in welchen das reine Kristallgitter zutage tritt, nehmen sofort an den Vorgängen im Boden teil und werden dadurch verändert. Diese Teilnahme an den Boden-

reaktionen wird einerseits bedingt durch die freien elektrischen Gitterkräfte, andererseits durch die Berührung mit der wässrigen, salzhaltigen Bodenlösung. Unter diesen Umständen treten Umtauschreaktionen an der Kristalloberfläche auf, die besonders bei hohen H-ionenkonzentrationen in der Bodenlösung, (die z.B. in der Rhizosphäre häufig auftreten), durch den Austausch von den Gitterkationen gegen die sehr kleinen H-ionen zu einer Instabilität und zum Zusammenfallen der Gitteroberfläche führen. Diese aus ihrem Verband gelösten Gitterbausteine werden, ihrer Löslichkeit entsprechend, die wieder von der Reaktion und dem Ionengehalt des Bodenwassers anhängig ist, in Lösung gehen. Beim Fortschreiten dieses Vorganges müssen sich natürlich diejenigen Stoffe, welche sich nur schwer oder gar nicht auflösen können, an den Mineralflächen anhäufen und dort eine Restschichte, die sogenannte Hydrolysehaut bilden, welche eine andere Zusammensetzung hat als das Gitter des Mineralkernes.

Die Beschaffenheit und Art dieser Verwitterungsschichte hängt jedoch nicht nur von dem Salzgehalt und der Reaktion der Bodenlösung in hohem Masse ab, sondern auch von dem Widerstand, den das Gitter der Hydrolyse entgegensetzt, — seiner Stabilität; die letztere wird ihrerseits wieder bedingt durch den Gitterbau.

Über die Stabilität der verschiedenen Silikate in Bezug auf die Verwitterungseinflüsse sind bisher nicht nur zahlreiche Untersuchungen ausgeführt, sondern auch sehr typische Erscheinungen in der Natur festgestellt worden, die alle mehr oder weniger zu den gleichen Resultaten führten. Es zeigte sich nämlich stets, dass die Gitter der Glimmergruppe ganz besonders stabil sind.

Vor allem sind hierfür die Untersuchungen von C. W. Correns und Mitarbeitern sehr aufschlussreich. So hat Krüger (74) die Hydrolyse von sehr feinem, (in apolaren Flüssigkeiten gemahlenem) Leuzitpulver (Gittertypus SiO_3)¹⁾ studiert und zwar durch langdauerndes Auswaschen mit sehr verdünnten Lösungen von verschiedenen pH -Werten. Gleich am Anfang der Durchwaschung wurden sehr grosse Mengen Kalium in Lösung gebracht. U.a. äussert sich diese Erscheinung in einem starken Ansteigen des pH -Wertes im Filtrat. (Siehe auch Stevens (122) und Tamm (124)). Im Laufe der Durchwaschung nahmen die gelösten Kalimengen rasch ab.

Die weniger löslichen Gitterbausteine Kieselsäure und Tonerde bildeten um die Kristalle eine kolloidale Restschichte, deren Zusammensetzung vom Lösungs- pH abhing. Bei niedrigem pH , wobei die Löslichkeit von Aluminium gross und die von Kieselsäure klein ist, blieb eine kieselsäurereiche, bei höherem pH umgekehrt eine aluminiumreichere Restschicht zurück, welche im Sinne Mattson's aus isoelektrischen Menggelen bestand.

¹⁾ Siehe für die hier genannten Gittertypen Bijvoet en Nieuwenkamp (12).

Die jeweilige Restschicht erschwerte das in Lösung gehen der leichter löslichen Gitterbestandteile Kalium und Magnesium und übte dadurch eine gewisse Schutzwirkung auf das noch nicht hydrolysierte Mineralinnere aus. Da sich jedoch auch die Restschicht langsam weiter löste, stellte sie sich auf eine konstante Dicke ein, die im vorliegenden Fall zwischen 100 und 2500Å lag. Die Hydrolyse endete schliesslich mit der vollkommenen Auflösung der Minerale, wobei die schwer löslichen Teile in kolloidaler Form zurückblieben.

Prinzipiell denselben Hydrolyseverlauf stellte Tunn (130) bei Tremolit (Gittertypus SiO_3) und Correns und Engelhardt (29) bei Adular (Gittertypus SiO_2) fest. Dabei muss allerdings gesagt werden, dass der Feldspat langsamer hydrolysierte als Leuzit und Tremolit. Dieser Unterschied wurde von Krüger mit dem höheren Kieselsäuregehalt des Leuzites in Zusammenhang gebracht, welcher eine im Verhältnis dickere und dadurch stärker schützende Restschicht bedingt.

Jedoch auch das Feldspatgitter zerfällt bei fortlaufender Hydrolyse vollkommen in seine Grundsubstanzen, die, soweit sie nicht mit dem Bodenwasser abgeführt werden, als Menggele zurückbleiben (28). Dass dieses vollkommene Auflösen der fein verteilten Feldspate auch in der Natur geschieht, zeigt Engelhardt (38) an Hand seiner Profilstudien. Damit in Übereinstimmung fanden Salminen (104), Nagelschmidt (87) und andere, dass der Feldspatgehalt der Bodenfraktionen mit zunehmender Feinheit abnimmt, während die Mahlversuche Engelhardt's gerade auswiesen, dass sich die Feldspate leichter feinhahlen liessen, als z.B. die Glimmer. Die Ursache des Mangels an sehr feinen Feldspaten ist also nicht die geringere mechanische Verwitterung dieses Minerals, sondern seine stärkere Auflösung durch die Hydrolyse.

Die geringe Stabilität der Feldspate zeigt sich auch in den zahlreichen Versuchen über die Veränderung der verschiedenen Minerale bei hohen Drucken und Temperaturen (95, 96, 109, 76, 110, 5, 90). Unter diesen hydrothermalen Umständen lösten sich die Feldspate stets in ihre Bestandteile auf. Letztere konnten sich dann zu anderen Mineralgittern wiederordnen.

Viel stabiler sind die Minerale der Glimmergruppe, (Gittertypus Si_2O_5). In allen Untersuchungen und Wahrnehmungen zeigt sich immer wieder, dass die Glimmerminerale der Verwitterung und anderen chemischen Einflüssen den grössten Widerstand entgegensetzen (22), übrigbleiben wo andere Minerale bereits zersetzt sind und sich sogar unter Umständen aus anderen Mineralen neu bilden (131, 30, 27).

So fand Mehmel (82), welcher feingemahlendes Biotitpulver mit verdünnten Lösungen von verschiedenen p_H 's langdauernd behandelte,

nur eine sehr schwache Hydrolyse, die teilweise selbst so wenig Material in Lösung brachte, dass quantitative Analysen nicht ausgeführt werden konnten, wenn die von Tunn, Krüger und Correns und Engelhardt an den anderen Mineralen verwendete Arbeitsweise gefolgt wurde.

Selbst eine Behandlung mit molairer Schwefelsäure hatte nur in den ersten 30 Stunden einen merkbaren Abbau zur Folge. Danach wurden keine Metalle mehr aus dem Biotit herausgelöst. Es hatte sich eine Restschicht gebildet, die wie bei einer so hohen Säurekonzentration zu erwarten war, aus reiner Kieselsäure bestand. Dank der grösseren Stabilität des Biotitgitters, genügte diese Kieselsäurehaut zur vollkommenen Verhinderung eines weiteren Abbaues durch die Hydrolyse. Bei keinem der anderen Minerale war das der Fall. Die Durchwaschung mit einer nicht puffernden Lösung von p_H 4,2 entzog dem Biotit im Beginn auch viel Metalle, insbesondere Kalium; auch hier hatte sich jedoch nach der etwas längeren Zeit von 96 Stunden ein Gleichgewichtszustand eingestellt und zwar auch durch die Bildung einer Restschicht, die die Gitter vor der weiteren Hydrolyse schützte. Diese Restschicht war kalifrei und ihre Zusammenstellung (das Verhältnis R_2O_3 zu SiO_2) war auf den p_H -Wert von 4,2 abgestimmt.

Die gleiche Stabilität der Glimmergitter zeigte sich auch in den, zu ganz anderen Zwecken angestellten Versuchen von Brammall und Leech (17, 18). Beim Vergleich sehr verschiedener Minerale wurden immer die Glimmergitter am schwächsten hydrolytisch angegriffen.

Der Vorgang der Hydrolyse an den Oberflächen der Minerale ist bei den Glimmern demzufolge ein ganz anderer als bei den weniger stabilen Kalimineralen, z.B. den Feldspaten. Während bei letzteren die Hydrolyse ein, auf die Dauer, gänzlich Zusammenbrechen der Gitter bewirkt, ist das bei den Glimmern in erster Instanz nicht der Fall. Sie verlieren im Anfang zwar auch leichter lösliche Bausteine, besonders Kalium, dabei fällt aber das Gitter nicht in sich zusammen, sondern es wird wasserhaltiger (124). Diese beim ersten Blick merkwürdige Wasseraufnahme kann man sich vorstellen als einen Austausch der Kaliumionen gegen Hydroniumionen.¹⁾

Das Hydroniumion, das gesehen werden kann als ein Wasserstoffion, das seinen Wassermantel bis auf ein Wassermolekül verloren hat, ist, was seine Ladung und seine Grösse betrifft, den Kaliumion sehr ähnlich. Es muss also das Kaliumion im Gitter ersetzen können.

Die Arbeiten von verschiedenen Untersuchern (85, 18, 80) machen es sehr wahrscheinlich, dass eine solche langandauernde Hydrolyse von Muskowit und Biotit zu dem viel kaliärmeren und wasserreicheren Mineral Serizit, resp. Illit führt. Sie enthalten nur ca. die Hälfte

¹⁾ Prof. Dr. C. H. Edelman hat als erster diese Idee in einem Vortrag für die „Internationale Bodenkundliche Vereinigung, Sektion Holland“ ausgesprochen und damit eine mögliche Erklärung für das Entstehen der wasserreichen Glimmerminerale gegeben.

des Kaliums, das zum normalen Gitterbau des Muskowits oder Biotits nötig ist.

Schreitet die Verwitterung noch weiter fort, dann entstehen nach Bray (19, 20) die Tonminerale Beidellit oder Montmorillonit. Die Untersuchungen dieses Forschers über den Abbau der Glimmer in Boden aus Illinois veranlassten Bray ein Verwitterungsschema für diese Schichtgitter aufzustellen. Nach diesem Schema spalten sich die Gitter an den Querbruchflächen fächerförmig in ihre Lagen auseinander und nehmen in diesen gelockerten Randgebieten die quellbare Struktur von Beidellit an. Für einen solchen Vorgang sprachen vor allem seine Befunde, dass bei physischer Verwitterung, also beim Abschaben dieser Beidellitländer, die Adsorptionskapazität der feinsten Fraktion anstieg und die der nächst gröberen abnahm.

Zweifellos ist es richtig, dass die Verwitterung bei den Glimmern, in der Richtung parallel zu den Gitterschichten rascher verläuft, als in der quer zu den Schichten. Dies zeigte u.a. Mehmel (82) sehr anschaulich durch eine Färbung der Kaliumionen mit Kobaltnitriet.

In anderer Hinsicht ist jedoch das Verwitterungsschema von Bray nicht befriedigend. Edelman und Favejee (36) machten es nämlich sehr wahrscheinlich, dass die Si_2O_5 -Platten der Tonminerale der Beidellitgruppe prinzipiell anders gebaut sind als dieselben Gitterplatten der Glimmer. Während in den letzteren die SiO_4 -tetraeder alle mit ihrer „freien“ Spitze zur Aluminiumhydroxydschichte zeigen, ist nach der neuen Vorstellung von Edelman die Hälfte der Tetraeder um 60° gedreht, sodass diese Spitzen nun tatsächlich frei in das Quellwasser zeigen und da mit den H-ionen der OH-Gruppen am Kationenaustausch teilnehmen können. Tatsächlich lassen sich mit dieser neuen Strukturvorstellung die, für die Tonminerale typischen Eigenschaften viel besser und ungezwungener erklären, als mit der alten Struktur nach Hoffmann, Endell und Wilm (62).

Im Hinblick darauf ist es nun aber kaum vorstellbar, dass die von Bray in seinem Verwitterungsschema angenommene, beidellitartige Randschicht rings um die Biotitblättchen, direkt aus dem Glimmergitter entstehen kann. Dabei müsste sich ja in der Si_2O_5 -Schicht die Hälfte der SiO_4 -tetraeder um 60° drehen und das muss zu einem Zusammenbrechen des Gitters führen.

Nun ist es gerade dieses Zusammenbrechen der äussersten Gitterteile zu einer kolloidalen Restschicht, welches die Bildung von neuen Tonmineralgittern in der Hydrolyse-haut — wenn auch vorläufig nur hypothetisch — vorstellbar macht, wie aus dem folgenden hervorgehen möge.

Die Neubildung von Mineralen aus Verwitterungsprodukten und auch aus anderen Mineralen ist Gegenstand von zahlreichen Untersuchungen gewesen. Wenn es auch zu weit führen würde auf all diese Arbeiten näher einzugehen, so sollen doch die wichtigsten Resultate

im Zusammenhang mit dem vorliegenden Problem besprochen werden.

Die Untersucher Noll (91, 92, 90, 88), Schwarz (110, 111), Michel-Levy und Wyart (85) und Norton (95, 96) beschleunigten die Neubildungsprozesse dadurch, dass sie die in Frage kommenden Ausgangsstoffe hohen Wasserdampfdrucken und hohen Temperaturen aussetzten. Als Ausgangsstoffe wurden teils Gemische von kolloidaler Kieselsäure und kolloidalen Sesquioxiden mit verschiedenen Salz-, Laugen- und Säurebeimengungen verwendet, teils aber auch reine Mineralpulver. Soweit es sich dabei um Silikate handelte, haben all diese Untersuchungen ein Resultat beinahe ausnahmslos gemeinsam: Die Kieselsäure ordnete sich stets zu Si_2O_5 -Platten, welche dann mit dem Aluminiumhydroxyd kaolin-, glimmer- oder montmorillonitartige Schichtpakete bildeten.

Im allgemeinen gilt dabei dass:

Montmorillonit im alkalihältigen, alkalischen Milieu entsteht (93), während sich im sauren, alkalihältigen, oder auch im neutralen, alkalifreien Milieu Kaolin bildet (110, 89, 109, 5). Das Entstehen von Serizit scheint an eine hohe Kaliumkonzentration gebunden zu sein (95, 96) und das des Pyrophyllites an eine hohe Temperatur über 400°C (111).

Mit diesen unter hydrothermalen Umständen erreichten Resultaten stehen die Befunde in der Natur im Einklang. So hat Engelhardt (38) eine Neubildung von Kaolin in schwach sauren Bleichsand zeigen können. Dittler (32) fand dasselbe in Sumpfgewässern. Noll (94) stellte in basaltischen Verwitterungsprodukten Montmorillonit und Hydrargillit röntgenologisch fest. Sedletzki (116) fand in Röntgenspektren von sehr veralteten Kieselsäure-Tonerdegemischen ebenfalls Montmorillonitlinien. Tamm (124) konstatierte eine Muskowitbildung aus Feldspat. Zemyatchenskii (138) findet dasselbe, stellt jedoch fest, dass das neugebildete Mineral einen zu hohen Wassergehalt hat und somit wahrscheinlich mehr zum Serizittypus neigt. Ebenso zeigte Hardon (55), dass das Tonmineral der sauer verwitterten indischen Böden stets Kaolinit und das der alkalisch verwitterten stets Montmorillonit ist.

Nach diesen und anderen Arbeiten untersteht es keinen Zweifel mehr, dass die Tonminerale sekundär, unter ganz normalen Druck- und Temperaturverhältnissen entstanden und daher auch unter diesen Umständen stabil sind.

Übertragen auf die kolloidale Restschicht der sehr stabilen Glimmerminerale, ist also zu erwarten, dass auch die Hydrolysehaut die Tendenz hat, seine kolloidalen Bausteine nach einem, unter den herrschenden Umständen stabilen Gitterschema zu orientieren. In kalkreichen Tonböden wird das wohl stets das Montmorillonit-, in sauren Böden das Kaolinschema sein.

Im Hinblick auf die von Edelman und Favejee gegebene Struktur von Montmorillonit und Halloysit, ist es hierbei von Wichtigkeit, dass

Kieselsäuregelen die Tendenz haben, sich kristoballitartig zu ordnen (37, 23). Diese Tendenz muss also die Kieselsäure in der kolloidalen Restschicht in eine, für den Einbau in das Montmorillonitschema, sehr geeignete Konstellation bringen. Eine rezente Untersuchung von Gruner (53) zeigte tatsächlich auch, dass in Materialien mit viel Montmorillonit stets auch viel Kristoballit und wenig Quarz enthalten ist. Auch von dem, in der Restschicht eventuell anwesenden Aluminiumhydroxyd ist im Anbetracht der besprochenen Remineralisationsversuche und -erfahrungen zu erwarten, dass es eine Neigung hat, sich mit der Kieselsäure zu montmorillonitartigen Strukturen zu ordnen. In der Restschicht besteht weiterhin die Möglichkeit, dass die Gitterkräfte des Moskowitkernes dieses Ordnen, also den Anbau von Montmorillonit an das Glimmergitter, durch die grosse Ähnlichkeit der beiden Gittertypen erleichtert, resp. fördert.

Diese noch hypothetischen Vorgänge würden zu Bodenteilchen führen, wie sie von Bray beschrieben sind. Nur kann die beidellitartige Aussenschicht nicht durch eine einfache Lockerung der Glimmerschichten entstanden sein, sondern sie muss sich via einer kolloidalen Phase zu der Montmorillonitstruktur umgebildet haben. Die Dicke dieser tonmineralig orientierten Restschicht muss man sich zweifellos sehr dünn vorstellen. Sie ist, nach Krüger wie bereits erwähnt, 100 bis 2500 Å dick.

Mit diesen mineralen Bodenkomplex steht der organische in engem Zusammenhang.

Das Wort Humus wird in der Literatur sehr verschieden gebraucht. Hier soll unter Humus nur der Teil der organischen Bodenbestandteile verstanden werden, welcher weitgehend humifiziert, d.h. gegen Zersetzungseinflüsse im Boden resistent und stabil geworden ist und damit parallelgehend die Fähigkeit erhalten hat, sich an die Tonfraktion zu binden.

In Bezug auf die Zusammenstellung dieser Humusstoffe wissen wir aus den Untersuchungen von Fuchs (45, 46, 47), Sedletzki (113, 115) und anderen, dass die durch die einfache Peptisation nach Gedroiz (siehe Tjulin (127)) oder durch eine Laugen-Säure-Extraktion aus dem Boden gewonnenen Humusstoffe, — hierzu gehört auch die Mercksche Humussäure, — alle mehr oder weniger graphitähnliche Strukturen besitzen, deren Bauschema ein Schichtgitter ist, von welchem die Schichten aus Kohlenstoff-Sechsringen honigwabentartig zusammengestellt sind. An jeden Eckpunkt dieser Ringe ist ein O^- oder ein OH^- -ion gebunden.¹⁾

¹⁾ Pallmann (99) zeichnet in seinem Schema alle sechs O^- resp. OH^- -ionen an derselben Ringseite. Da jedoch die Sechsringen zu klein (Seitenlänge = 1,45 Å) resp. die O^- -ionen zu gross ($r = 1,3$ Å) sind, um sie alle an einer Seite Platz finden zu lassen, muss man sich an beiden Seiten jedes Sechsringes je drei O^- resp. OH^- -ionen vorstellen. Prinzipiell ändert das an der Struktur jedoch nichts.

Die OH-Ionen an diesen Kohlenstoffplatten bedingen das Basenadsorptionsvermögen (auch hier kann das H-Ion dieser Gruppen gegen Metallionen umtauschen) und auch die starke Schwellfähigkeit der Humussäure und geben ihr in diesem Punkte eine grosse Ähnlichkeit mit den Montmorillonitplatten. Bei beiden Stoffen werden die Platten durch die stark polarisierenden Kräfte der OH-Ionen zusammengehalten.

Neben diesen graphitsäureähnlichen Humusstoffen kommen im Boden jedoch noch zweifellos viele andere vor, deren Strukturen von der obenbeschriebenen mehr oder weniger abweichen. So haben Hudig und Reesema (64) verschiedene organische Stoffe einem Humifizierungsprozess, der manchen natürlichen Umständen sehr nahe kommt, unterworfen und erhielten Produkte, die zwar in ihrer empirischen Zusammenstellung der Huminsäure sehr ähnlich sind (siehe Tabelle 19), aber in ihrer Struktur von der letzteren vollkommen abweichen. Charakteristisch für diesen Humusstoff, hier X-2 genannt, ist, abgesehen von der bereits genannten sehr günstigen Boden- und strukturverbessernden Wirkung, ein sehr hohes Molekulargewicht und im Molekül selbst eine grosse Zahl aneinandergereihter Indolkerne.

TABELLE 19.

	% C	% H	% O
Graphitsäure	58-60	1-3	38-40
Huminsäure	54-60	3-5	35-41
Praeparat X-2	58	6,3	34,5

Im natürlichen Boden kommen noch viele andere Humusstrukturen vielfach nebeneinander in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen vor. Die meisten von ihnen haben jedoch eine Eigenschaft gemeinsam und zwar die, dass sie mit dem Ton feste Bindungen eingehen können.

Diese Ton-Humusbindung war bisher Gegenstand vieler Untersuchungen (127, 64, 86, 59, 83, 8, 31). Auf den verschiedensten Wegen wurde immer wieder gefunden, dass diese Bindung in praktisch allen Fällen besteht. Den reinsten Beweis liefern wohl die kataphoretischen Messungen, wie sie von Myers (86) ausgeführt worden waren. Er zeigte auf diesem Wege, dass die Tonfraktion nach der Zugabe von Humus, sich mit einem Humusmantel umgibt.

Über den Mechanismus dieser Bindung sind unsere Kenntnisse jedoch noch sehr spärlich. Zweifellos ist dafür kein einheitliches Schema zu geben. Es wird jeweils abhängig sein von der Art des Tones und der Humusstoffe.

Im allgemeinen gilt dabei, dass sich der stets negativ geladene Tonkomplex nicht ohne weiteres mit dem ebenfalls negativ geladenen

Humuskomplex bindet. Es müssen dafür bestimmte Bedingungen erfüllt sein. Soweit wir bisher sehen können, sind dafür drei Möglichkeiten gegeben.

Erstens könnte der Humus positiv geladene Atomgruppen besitzen, die dann von den negativen Tonteilchen festgehalten werden. Diesen Fall haben Ensminger und Gieseking (39) sehr sprechend mit Montmorillonit als Tonbestandteil und Proteine als organischen Stoff rekonstruiert. Die von ihnen gebrauchten Eiweissstoffe, Albumine und Gelatine, waren in den höheren p_H -Trajekten genau so wie der Montmorillonit elektrisch negativ geladen. Sie zeigten dann nicht die geringste Affinität zu einander.

Durch Erniedrigung des p_H -Wertes liessen sich die Proteine umladen und wurden positiv, während das Tonmineral negativ geladen blieb. Die Folge davon war, dass in diesen sauren Gemischen der Montmorillonit das Eiweiss sehr stark absorbierte und zwar an seiner ganzen aktiven Oberfläche, sodass die Gitterschichten beim Trocknen nicht mehr ihren normalen geringen Abstand erreichen konnten, sondern durch die eingeschlossenen Eiweissstoffe auf grösserer Distanz von einander gehalten wurden. Durch eine Erhöhung des Lösungs- p_H 's liess sich diese Bindung wieder lösen.

Im Boden sind die Humuskörper im allgemeinen zwar genau so wie der Ton elektrisch negativ, aber die Möglichkeit besteht, dass manche organische Stoffe auch positive Ladungsstellen besitzen, mit denen sie sich dann an den Ton binden können.

Der zweite Fall ist ein viel mehr vorkommender und ist uns auch besser bekannt. Die Ton-Humusbindung kommt hier dadurch zustande, dass mehrwertige, positive Ionen, in erster Linie die Sesquioxyde Verbindungsbrücke zwischen den beiden negativen Bodenkomplexen bilden. Es ist nicht nur von Humus bekannt, dass er mit den Sesquioxyden eine sehr starke Bindung eingehen kann, sondern auch für den Ton, wie Barbier (9) mit seinen ausführlichen Untersuchungen zeigt. Tjulin (126) stellte bei Tschernosemem und Podzolen ebenfalls fest, dass die Sesquioxyde als Bindeglieder zwischen Humus und Ton fungieren. Hudig und Reesema (64) gingen noch weiter. Der praktische Wert der Humuspraeparate, also auch des Praeparates X-2, liegt in ihrem Vermögen, die Bodenstruktur zu verbessern, also in ihrer Fähigkeit, sich mit dem Ton zu binden und Aggregate — Krümmel — zu bilden. Es gelang nun die Haftfestigkeit dieses Humusstoffes an den Ton zu einem sehr hohen Wert zu steigern und zwar dadurch, dass ihm bei seiner Herstellung eine bestimmte Menge Aluminiumsulfat zugegeben wurde. Wir müssen hierbei also tatsächlich im Aluminiumion das Bindeglied zwischen Humus und Ton sehen.

Die dritte und letzte Möglichkeit einer Humus-Tonbindung ist nicht so allgemeiner Art. Sie kann nur dann auftreten, wenn der Hu-

mus eine graphitsäureähnliche und der Ton eine Montmorillonit- oder vielleicht auch Glimmerstruktur besitzt. Wie bereits erwähnt werden die Schichtpakete des Montmorillonitgitters durch die polarisierenden Kräfte der freien OH-ionen beieinander gehalten. Dasselbe gilt für die Kohlenstoffplatten der graphitähnlichen Humussäure.

Dieser vollkommen gleichartige Bindungsmechanismus muss es also möglich machen, eine Kohlenstoffplatte der Humussäure auch auf ein Schichtpaket des Montmorillonites zu binden. Dazu muss allerdings zwei Bedingungen Genüge geleistet sein. Erstens müssen die freien OH-ionen dieser beiden ungleichen Platten ineinander passen und zweitens muss der Zwischenraum zwischen zwei Montmorillonitplatten gross genug sein, um den Humusteilchen Eingang zu gewähren. Beide Bedingungen sind erfüllt. In den Si_2O_5 -Lagen des Montmorillonites ist die kurze Diagonale eines Tetraedersechsecks $5,14 \text{ \AA}$ und ist somit beinahe genau doppelt so lange, wie die kurze Diagonale eines Kohlenstoffsechsrings. Diese beträgt $2,5 \text{ \AA}$.¹⁾ Daraus lässt sich ableiten, dass tatsächlich die freien OH-ionen dieser beiden verschiedenen Gitterplatten gut in einander passen. Der immerhin bestehende kleine Unterschied von 5 zu $5,14 \text{ \AA}$ spielt dabei keine Rolle, da die Humusteilchen nur sehr klein sind. Sedletzki (113) hat mit seinen Versuchen gefunden, dass diese Teilchen Blättchenform haben mit einer Dicke von ca. $8,9 \text{ \AA}$ und einer Breite von ca. $16,5 \text{ \AA}$. Da ein OH-ion wie gesagt ca. 5 \AA vom anderen entfernt ist, liegen nur wenig OH-ionen auf einem solchen Humusblättchen, sodass der genannte geringe Unterschied in den beiden Gitterdimensionen bei diesen kleinen Teilchen keine Bedeutung hat.

In Bezug auf die zweite Bedingung sei gesagt, dass Ensminger und Gieseking bei ihren Versuchen im Montmorillonit Plattenabstände von 30 \AA fanden. Sie sind also gross genug um nicht nur die kleinen Humusblättchen hineinzulassen, sondern daneben sogar noch allen Kationen Gelegenheit zu geben, das Innere des Tonminerals zu erreichen.

Mit dieser Art der Humus-Tonbindung hatten zweifellos die beiden Forscher Meyer (83) und Myers (86) bei ihren Untersuchungen zu tun.

Die Glimmerminerale, welche in der Tonfraktion der fixierenden Böden einen wichtigen Platz einnehmen, haben an ihrer Oberfläche auch elektrisch negative Ladungsflecken und können deshalb ebenfalls Humus binden. Auf jeden Fall kann dies nach dem hier gegebenen ersten und zweiten Schema, also durch die Neutralisation positiver Ladungen des Humus selbst, oder mittels der Sesquioxidbrücken, geschehen.

Wenn der Hydrolysefilm der Glimmerminerale sich nach dem oben

¹⁾ Die kurzen Diagonalen bedeuten bei beiden Plattentypen den Abstand von zwei aktiven, resp. freien OH-ionen.

beschriebenen, vorläufig noch hypothetischen Vorgängen, zu Ausläufern der Gitterplatten mit tonmineralartigen Strukturen reorganisieren kann, dann wird auch die letztbeschriebene Bindungsart dieser Mineraloberflächen mit Humussäure möglich. Überdies wird in dem Fall der Humus bis zu einem gewissen Grad zwischen diese Ausläufer der Glimmerplatten eindringen und sich dort festsetzen können.

Der stärkste Hinweis darauf, dass der Humus bei seiner Bindung mit dem Ton sich nicht nur an den Hydrolysefilm anlegt, sondern auch teilweise in letzteren eindringt, ist wohl der, dass bei der Behandlung von Tonböden mit Wasserstoffperoxyd nicht aller Humus oxydiert werden kann, sondern ein ziemlich grosser Prozentsatz organischer Stoffe im Boden zurückbleibt. Dies haben, wie bereits erwähnt, Barlett, Rubble und Thomas (10) an einer grossen Anzahl Böden ausnahmslos festgestellt und auch bei den eigenen Untersuchungen war es nicht möglich, die Tonböden mit H_2O_2 von den organischen Stoffen vollkommen zu befreien. Aus den betreffenden Zahlen in Tabelle 13 geht hervor, dass bei den 5 untersuchten Böden 10 bis selbst 17% des ursprünglich anwesenden Humus mit Peroxyd nicht zu oxydieren ist. Dieser Humus musste also von mineralen, nicht oxydablen Stoffen eingeschlossen und damit vor der Oxydation geschützt worden sein. Bei der Humusbestimmung nach Allison (Seite 23) wird durch die Behandlung des Bodens mit heisser konzentrierter Schwefelsäure der beschützende Hydrolysefilm natürlich vollkommen zerstört und dadurch der eingeschlossene Humus wieder frei und der Oxydation ausgesetzt werden.

Resumierend ergibt sich das folgende Bild: Die Kaliminerale, welche ja speziell für die Kalifixierung verantwortlich zu machen sind, nehmen mit ihren Oberflächen an den Reaktionen im Boden teil. Diese Oberflächen werden dabei hydrolytisch angegriffen. Da die Hydrolyse ein Lösungsprozess ist, werden den Kristalloberflächen die leicht löslichen Bestandteile, vor allem Kalium und Magnesium, rascher entzogen als die schwerer löslichen, wodurch die letzteren als Hydrolysefilm, auch Restschicht genannt, an den Oberflächen zurückbleiben und den Kristallkern vor weiterer Hydrolyse schützen.

Bei den Mineralen mit wenig stabilen Gittertypen, wozu auch die Feldspate gehören, fällt das Gitter unter Einfluss der Hydrolyse leicht in sich zusammen. Der Schutz durch die Restschicht genügt hier nicht um ein stehtes, im Vergleich zu dem der stabilen Gittertypen, rasches Fortschreiten des Verfalles zu verhindern. Diese Minerale lösen sich in kurzer Zeit ganz auf.

Da die Kalifixierung einen umgekehrten Verlauf, nämlich das Einbauen der Kaliumionen in ein Gitter vorstellt, können diese wenig stabilen, sich rasch zersetzenden Minerale an der Kalifixierung nicht teilnehmen.

Bei den Mineralen mit den sehr stabilen Schichtgittern, wozu im vorliegenden Fall vor allem die Kaliglimmer gehören, sind die Aus-

wirkungen der Hydrolyse ganz anders. Auch hier werden den Oberflächen die leicht löslichen Bestandteile besonders rasch entzogen. Das übrige Gitter bricht dadurch aber dank seines Baues nicht in sich zusammen. Die Schichtpakete der $\text{Si}_2\text{O}_5\text{-Al(OH)}_3\text{-Si}_2\text{O}_5$ -Lagen bleiben intakt, auch wenn ihnen die Kaliumionen, welche die eigentlichen Bindeglieder der Schichtpakete sind, entzogen werden.

Es ist wahrscheinlich, dass Hydroniumionen die Plätze der Kaliumionen teilweise einnehmen, wodurch der Kaliumgehalt dieser Aussenlagen sinkt und ihr Wassergehalt steigt. (Serizitierung (35)).

Die Aussenränder, also die Bruchflächen der Schichtpakete sind den hydrolytischen Einflüssen blossgestellt. In ihnen wird die abbauende Tendenz der Hydrolyse mit der aufbauenden Tendenz, die in der grossen Stabilität und der besprochenen Remineralisationskraft dieser Plattengitter liegt, wetteifern. Da sich, wie die vielseitigen Befunde ausweisen, diese beiden Faktoren in unserem Klima ungefähr die Wage halten, muss das Ergebnis eines solchen Gegeneinanderwirkens ein Gleichgewichtszustand sein, der unter den gegebenen Umständen stabil ist. In unserem Fall ist das eine Ionenkonstellation mit der, unter diesen Umständen grösst-möglichen Stabilität, — also die Tonmineralstrukturen unserer Remineralisationsprodukte.

Die Schichtpakete der Glimmergitter tragen an ihren Bruchflächen wahrscheinlich solche tonmineralige Strukturen. Der Zugang zu ihren Zwischenräumen, also zu dem Sitz der Kaliumionen bleibt dadurch aber frei, sodass man in diesem Mineraltyp den Zustand erwarten kann, dass der hydrolytische Abbau nicht nennenswert in das Kristallinnere weiterschreitet, dem Mineral aber doch Kalium entzogen werden kann.

Im umgekehrten Vorgang, nämlich der Wiederaufnahme von Kalium in das Gitter, ist bei diesen Mineralen also die Möglichkeit zur Kalifixierung gegeben.

Die Humusstoffe haben die Tendenz, sich an die Mineraloberflächen zu binden. Besonders aktiv werden sich in dieser Hinsicht tonmineralige Ausläufer der Gitterschichten zeigen. Der Humus wird durch sie nicht nur stark gebunden werden, sondern wahrscheinlich auch teilweise zwischen diese Ausläufer eindringen und sich also im Hydrolysefilm festsetzen.

Die grosse Zugänglichkeit auch der inneren Oberfläche des Humus, wie sie sich u.a. in den eigenen Untersuchungen gezeigt hat, ist die Ursache, dass die Kaliumein- und -auswanderung in und aus den Glimmergittern durch die natürliche Humusbedeckung nur schwach¹⁾ gehindert wird.

¹⁾ Darauf weisen die hohen Trockeneffekte der humusreichen Tonböden hin. (Siehe Seite 38 und 39). Diese Tatsache steht mit dem erhaltenen Resultat, dass Humus die Fixierung des Tones erhöht, nicht in Widerspruch. Diese Erhöhung ist scheinbar, wie im folgenden dargelegt werden wird und beide Humuseffekte gehen auf ganz verschiedene, mit einander nicht zu vergleichende Vorgänge zurück.

VI. TEIL

DIE FUNKTION DES FIXIERENDEN BODENKÖRPERS

a. Allgemeines.

Die obenbeschriebenen Kenntnisse über den Bau des fixierenden Bodenkörpers stellen uns imstande, uns ein genaueres Bild zu machen über die Vorgänge bei der Kalifixierung und beim Kalientzug, aber auch über die Reaktionen des Bodens auf verschiedene Behandlungen, wie z.B. die Oxydation des Humus, oder eine Säureextraktion.

Den mit Humus überzogenen sehr feinen Glimmerblättchen können also Kaliumionen, durch welche Vorgänge auch immer aus ihrem Gitter entzogen werden. Durch eine solche Verarmung bekommen sie die Fähigkeit das Kalium unter dazu günstigen Umständen wieder aufzunehmen und in nichtaustauschbarer Form festzulegen.

Dieses Ein- und Auswandern der Kaliumionen in und aus den Glimmergittern, wird durch die grosse Stabilität der $\text{Si}_2\text{O}_5\text{-Al(OH)}_3\text{-Si}_2\text{O}_5$ -Schichtpakete einerseits und die im Vergleich dazu sehr lockere Bindung dieser Platten untereinander durch die Kaliumionen andererseits, möglich gemacht. Letztere manifestiert sich u.a. in der grossen Spaltbarkeit dieser Minerale.

Die Bewegungsmöglichkeit der Kaliumionen im Mineral ist jedoch nicht vollkommen frei. Als Glimmerbaustein passt es ja in das Gitter hinein und wird dort, im Vergleich zu einer gewöhnlichen adsorptiven Bindung immer noch sehr fest gehalten. Die Fortbewegung des Kaliums zwischen den Platten muss man sich also vorstellen als ein Verspringen von einem Kaliplatz im Gitter zum nächsten, und zwar unter einem elastischen Ausweichen der einschliessenden Platten, unter dem Einfluss der Brown'schen Bewegung. Wir haben bei den Glimmern also mit einer Bindungsform des Kaliums zu tun, deren Stärke zwischen der sehr festen Bindung eines gewöhnlichen Gitterbausteines einerseits und der sehr lockeren Bindung der einfachen Adsorption andererseits, liegt.

Dadurch nimmt das Kaliumion auch bei den Adsorptionsreaktionen an diesen Mineralen einen besonderen Platz ein. Sehr schön zeigt sich das bei den neuen Untersuchungen von Schachtschabel (107). Allerdings arbeitet dieser Forscher teilweise mit dem Ammoniumion, welches jedoch in seinen kristallchemischen Eigenschaften mit dem Kaliumion weitgehend übereinkommt, sodass Rückschlüsse von einem dieser Ionen auf das andere erlaubt sind.

Schachtschabel fand nun, dass aus einer Mischlösung von Kalzium- und Ammoniumazetat der Montmorillonit und auch der Humus das Kalziumion preferent adsorbieren. Dies war nach den kolloidchemischen Gesetzen zu erwarten, da nach ihnen ja das zweiwertige Kalziumion, seiner grösseren Feldstärke wegen, viel stärker adsorptiv gebunden wird als das einwertige Ammoniumion. Bei den Glimmineralen lag aber der Fall gerade umgekehrt. Von ihnen wurden die Ammoniumionen viel stärker adsorbiert als die Kalziumionen. Es müssen an den Oberflächen dieser Glimmerteilchen also Kräfte vorhanden sein, welche ihre Wirkung nur auf die Ammoniumionen ausüben, nicht dagegen auf die Kalziumionen, wodurch die grössere Feldstärke der letzteren kompensiert und sogar übertroffen wird. Diese Eigenschaften zeigten Muskowit, Biotit und Kalifeldspat, also die Kalimineralen.

Es liegt auf der Hand, dass die Ursache dieser grossen Affinität der Kaliumionen zu den Oberflächen der Kalimineralen, in jenen Kräften gesucht werden muss, die bestrebt sind, das Kristallgitter weiter auszubauen, also in der Verwandtschaft des Gitters zu seinen Bausteinen, welche letztere dann durch ihre günstige Grösse und Koordinationszahl besonders fest an das Gitter gebunden werden.

Zeigen die äusseren Oberflächen der Kalimineralen schon so eine grosse Affinität zum Kaliumion, so müssen die inneren Gitterflächen, zwischen welchen sich wie gesagt die Kaliumionen bewegen können, diese Affinität in noch viel höherem Masse aufweisen. Es wird nun mit einem Male auch klar, warum das Einwandern des Kaliums, also die Fixierung, so leicht und rasch verläuft, während von einem Rückwandern der Ionen bei den bisher unternommenen Versuchen nichts zu merken war.

Wie bereits erwähnt, bindet die Bedeckungsschicht aus Humus und Montmorillonit die einwertigen Kaliumionen ja nur verhältnismässig schwach, die darunterliegenden kaliarmen Gitter dagegen sehr stark. In solchen Böden werden also die Kaliumionen, welche oberflächlich an den Komplex adsorbiert werden, sehr stark in die kaliarmen Gitter gesogen werden. Dies bedingt einen kaliarmen Adsorptionskomplex, der ja auch in diesen Böden stets gefunden wird.

Der umgekehrte Vorgang des Austretens von Kalium aus dem Gitter ist dagegen unter diesen Umständen nicht zu erwarten. Die aus Humus und vielleicht Montmorillonit bestehende Aussenschicht der Minerale, kann ja mit ihrer schwachen Binde- und Entzugskraft das Kalium nicht aus der starken Bindung des Gitters lösen und bildet somit eine Schutzschicht gegen den Kaliaustritt.

Hier liegt also der Schlüssel für das nähere Verständnis, nicht nur der Fixierung und damit der Wiedersättigung der kaliarmen Minerale mit diesem Ion, sondern auch des Kaliaustrittes und der Verarmung von Tonböden und ihren Reaktionen auf die Kalidüngung und andere

damit im Zusammenhang stehenden Behandlungen.

In den, im folgenden beschriebenen Versuchen, wird das bisher Gesagte bestätigt und, der Einblick in all diese Vorgänge vervollständigt werden.

b. Die Reversibilität der Kalifizierung.

Im Lichte der gegebenen Vorstellung wird es deutlich, warum die Minerale der kalireichen und der kaliarmen Tonböden in Bezug auf eine Kalidüngung nicht essentiell, sondern nur graduell anders reagieren. Bei den kalireichen Böden der zweiten und dritten Gruppe tritt ja nur deshalb keine Einwanderung der Kaliumionen ein, weil die durch die Düngung verursachte Konzentrationserhöhung in Lösung und Sorptionskomplex, die an und für sich grossen Kalimengen im Mineral nicht überbieten und dadurch keine Einwanderung zuwege bringen kann. Die adsorbierende, das Gitter umgebende Aussenschicht ist bei diesen Böden reicher an Kalium und steht deshalb von Natur aus bereits mit einer höheren Kaliumkonzentration der Bodenlösung im Gleichgewicht. Erst eine noch viel stärkere Erhöhung dieser Konzentration kann dann eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach innen zu verursachen.

Genau so wie sich dies am Laboratorium bewerkstelligen liess, musste auch der umgekehrte Verlauf des Kaliaustrittes, also die Kaliverarmung des Bodens nachgewiesen werden können. Mit Hilfe der Pflanzenwurzeln war dies ja, wie aus den in der Einführung besprochenen Versuchen hervorgeht, möglich.

Es sei hier erwähnt, dass Schachtschabel (107) bei der Durchwaschung seiner reinen Mineralpulver mit Ammoniumchloridlösung eine bleibende Abgabe geringer Kalimengen, also keinen Endpunkt fand. Es ist jedoch die Frage, ob die, an den reinen Mineralen gefundenen Erscheinungen, ohne weiteres auf die fein verteilten Mineralbruchstücke im Boden, welche ja wie wir gesehen haben, keine reinen Gitterbruchflächen und selbst eine Humusdecke besitzen, übertragen werden dürfen.

Nach den bisherigen Wahrnehmungen bei den eigenen Experimenten, wobei der Boden mit Ammonazetat durchgewaschen wurde, war das nicht der Fall. So kam es bei den zahlreichen Perkolationen vor, dass eine zu dichte Füllung der Röhren die Durchlaufgeschwindigkeit verzögerte und die Durchlaufdauer weit über das normale Mass von 6 Stunden verlängerte. Manchmal musste dieser Prozess abends sogar abgebrochen, und konnte erst nach einer Nacht Zwischenpause fortgesetzt und vollendet werden. In diesen Fällen wäre es nach Schachtschabels Resultaten zu erwarten, dass durch die langen Einwirkungszeit viel mehr Kalium aus den Mineralen ausgewandert und im Filtrat zu finden ist, als bei der normalen, 6-stündigen Perkolation.

Die Zusammenstellung der diesbezüglichen Zahlen in Tabelle 20 zeigt, dass das Ammonazetat bei langer und kurzer Einwirkungsdauer praktisch gleichviel Kalium aus dem Boden freigemacht hat.

TABELLE 20.

Boden	Perkolationsdauer	mg K ⁺ im Filtrat
a. Hedel	6 Stunden	14,8
„	9 St. + 1 Nacht stehen	14,0
„	9 St. + 1 Nacht stehen	14,4
b. Hedel	6 Stunden	7,7
„	9 St. + 1 Nacht stehen	7,1
„	6 Stunden	7,6
c. Kijfhoekpolder	6 Stunden	14,4
„	9 St. + 1 Nacht stehen	13,2
„	9 St. + 1 Nacht stehen	13,0
d. Kijfhoekpolder	6 Stunden	7,0
„	9 St. + 1 Nacht stehen	7,0
„	9 St. + 1 Nacht stehen	6,7

Von einer Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Kalium des Mineralinneren und dem des Adsorptionskomplexes und der Lösung war hier also keine Rede. Ein Versuch, speziell zur Kontrolle dieses Sachverhaltes angesetzt, führte zu demselben Resultat. Dabei wurde ein stark mit Kalium gesättigter Boden mit *gleichen* Mengen Ammonazetat einerseits geschüttelt und andererseits langsam durchgewaschen. Stellt sich nun wirklich ein Gleichgewicht zwischen Mineralinnerem und Lösung ein, dann muss durch das Schütteln, wobei also die Aussenlösung nicht erneuert wird und damit die Kaliumkonzentration steigt, weniger Kalium in die Lösung übergegangen sein als durch die Perkolationsdauer, wobei die Aussenkonzentration des Kaliums praktisch auf null gehalten wurde.

Ausführung des Versuches:

125 g des humusfreien Bodens No. 4 wurde mit 600 mg K⁺ als KCl dreimal bei 105° C eingetrocknet. Die Wiederbefeuchtungsdauer war dazwischen stets 3 bis 4 Stunden. Danach wurde der Boden mit 1 1/2 Liter Ammonazetatlösung 1/2 N, pH 6,5 ausgewaschen und im Filtrat das Kalium bestimmt. Es ergab sich ein Gehalt von 214 mg K⁺ in der Lösung. Die 125 g Boden hatten also 386 mg K⁺ aus der gegebenen Kalimenge festgelegt. Per Einwaage von 20 g Boden waren also 61,8 mg K⁺ fixiert worden.

Je zwei dieser Einwagen wurden nun hintereinander mit 4 Mal 250 cm³ der genannten Ammonazetatlösung durchgewaschen und in jeder dieser Teilmengen der Kaliumgehalt bestimmt. Zwei andere Einwagen hintereinander je zwei Mal mit 1/2 Liter der Lösung sehr schwach geschüttelt, auf der Membran abfiltriert und auch in diesen Filtraten der Kaliumgehalt bestimmt. Die Perkolationszeit der ersten zwei Teilmengen kam mit der Schüttelzeit des ersten 1/2 Liters genau überein; ebenso die Zeit der 3. und 4. Perkolationsdauer mit der zweiten Schüttelung. Die Schüttelung fand in einer langsamdrehenden Rotiermaschine

statt. Da die Einwagen zur Perkolation mit 50 g reinem, in starker Salzsäure ausgekochtem und danach geglühtem Quarzsand verdünnt wurden, war es zum reinen Vergleich nötig, auch in die Schüttelflaschen nebst der Bodeneinwage dieselbe Quarzsandmenge beizugeben.

In der Tabelle 21 sind die Resultate dieses Versuches zusammengefasst. Die Perkolation der ersten beiden $\frac{1}{4}$ Liter Azetatlösung brachten noch etwas weniger Kalium in Lösung als die Schüttelung mit $\frac{1}{2}$ Liter Azetat, obwohl die Einwirkungszeit dieselbe war. Dasselbe ist der Fall mit der 3. und 4. Perkolation und der zweiten Schüttelung.

TABELLE 21.

Werte in mg K⁺ per 20 g Boden

Perkolation	K-Gehalt in Perkolation	Schüttelung	K-Gehalt im Filtrat
1. $\frac{1}{4}$ Liter	2,00		
2. $\frac{1}{4}$ Liter	0,23	1. $\frac{1}{2}$ Liter	2,67
3. $\frac{1}{4}$ Liter	0,10		
4. $\frac{1}{4}$ Liter	0,10	2. $\frac{1}{2}$ Liter	0,37
Summe	2,43	Summe	3,04

Im ganzen hat die Perkolation, trotz der dabei stattfindenden stehenden Erneuerung der Aussenlösung, also dem Boden nicht *mehr* Kalium entzogen als die Schüttelung, sondern im Gegenteil *weniger*. Dies letztere hat seinen Grund wohl in der feinen Verteilung des Bodens in der Lösung und die dadurch bedingte bessere Berührung dieser beiden Phasen. Die gefundenen Parallelwerte stimmen jedoch so gut überein, dass die obengenannte Schlussfolgerung, dass wir hier nicht mit einer Gleichgewichtseinstellung zu tun haben, vollkommen gerechtfertigt ist.

Die Versuche zeigen also, dass das vom Boden einmal fixierte Kalium durch die Perkolation mit Ammonazetat nicht wieder frei zu bekommen ist. Nicht einmal eine schwache Tendenz konnte in dieser Richtung festgestellt werden.

Die Resultate, welche Schachtschabel an seinen reinen Mineralpulvern findet, sind somit nicht auf die Böden zu übertragen. Dies ist auch begreiflich. Das Mineralpulver war während dem Malen nur kurze Zeit hydrolytischen Einflüssen ausgesetzt, sodass beim Beginn der Durchwaschversuche die reinen Mineralbruchflächen noch sehr kalireich waren und bei der Hydrolyse also viel Kalium abgeben konnten. Schachtschabel hatte demnach mit dem Beginnstadium der Hydrolyse, also mit der Bildung des Hydrolysefilmes zu tun, was sich auch tatsächlich in den sehr starken Abnehmen der jeweils freigekommenen Kaliummengen bei längerer Waschkdauer äusserte.

Im natürlichen Boden haben die Minerale keine reinen Spaltflächen mehr, sondern sind von sehr stabilen Hydrolysefilmen umgeben, die ein Austreten des Kaliums erschweren.

Doch müsste man auch bei einem erschwerten Austritt erwarten, dass bei fortlaufendem starkem Entzug der Kaliumionen aus dem Adsorptionskomplex doch wenigstens eine geringe Nachlieferung aus dem Gitter stattfindet. Die Tatsache nun, dass die Pflanzen das minerale Bodenkali verhältnismässig leicht aufnehmen können und dabei doch auch nicht in das Gitter eindringen können, sondern ihren Kalibedarf dem Adsorptionskomplex entziehen müssen, liess das folgende Vermuten aufkommen, welches sich später als richtig herausstellte.

Die Pflanzenwurzeln nehmen, wie bereits erwähnt, die Kationen nicht nur aus der Lösung, sondern auch direkt, durch Kontaktau-tausch aus dem Bodenkomplex auf. Bei diesem Austausch liefern sie selbst in Hauptsache H-Ionen an den Komplex zurück und nicht, wie bei den erwähnten Perkolationen, Ammoniumionen. Das H-Ion kann durch seinen geringen Durchmesser überall leicht durchdringen und hat, wie bekannt, eine sehr grosse Austauschkraft. Mit dem grossen Ammoniumion ist das ganz im Gegenteil gar nicht der Fall.

Besonders in Bezug auf das Kalium ist das Ammoniumion ein sehr ungünstiges Austauschion, da es dem Kalium in den bereits besprochenen Eigenschaften so stark gleicht. Wie uns Chaminade (24) zeigt, kann dieses Ion selbst beinahe ebenso stark wie das Kalium fixiert werden. Bei der Perkolation mit Ammoniumazetat kann die Waschlösung also die Rolle einer Kaliumsalzlösung übernehmen. Der Adsorptionkomplex wird bei dieser Behandlung mit Ammoniumionen — denke Kaliumionen — gesättigt und das Gitterkalium verliert dadurch seine Tendenz, aus dem Gitter auszutreten.

Um dem Gitter das fixierte Kalium zu entziehen, muss es also von kleineren Ionen verdrängt werden. Das Ion, das in dieser Hinsicht die grösste Aktivität verspricht, ist das Wasserstoffion.

Dieses Ion lässt sich jedoch zur genannten Verdrängung des Kaliums aus den Gittern nicht gebrauchen, da es bereits in geringen Konzentrationen die Mineraloberflächen so verändert, dass die Kaliumein- und -auswanderung erschwert, resp. unterbunden wird.¹⁾ N. J. und G. W. Volk (133, 134) fanden daher auch nach Säurebehandlungen stets ein sehr reduziertes Fixiervermögen.

Der Versuch einen kalireichen Boden durch langandauernde Extraktion mit verdünnter ($\frac{1}{20}$ N) Salzsäure sein Kalium solange zu entziehen, bis sein Fixiervermögen steigt, führte aus dem oben umschriebenen Grund zu keinem Resultat. Das an und für sich schwache Fixiervermögen des verwendeten, sehr kalireichen Bodens wurde durch die Säurebehandlung nicht verstärkt. Es blieb ungefähr konstant, sodass damit also kein Aufschluss über die Möglichkeit des Wiederaustrittes der fixierten Kaliumionen erhalten wurde.

Die Wasserstoffionen waren also für diesen Zweck ungeeignet. An-

¹⁾ Der Mechanismus dieses Vorganges wird in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit dargelegt werden.

ders liegt der Fall aber mit den Natriumionen. Ihr Durchmesser ist ungefähr $\frac{7}{10}$ Mal so gross wie der der Kaliumionen.

In einem diesbezüglichen Versuch, in welchem stark mit Kalium gesättigten Böden nebeneinander mit NH_4 - und Na-Salzlösungen durchgewaschen wurden, zeigte es sich, dass das Natriumion imstande war, kleine Mengen des fixierten Kaliums wieder in Lösung zu bringen.

Ausführung des Versuches:

Einwägen des originalen und des humusfreien Hedeltones von je 20 g wurden mit je 400 mg KCl 5 Mal bei 70° C eingetrocknet, wobei der Boden zwischen den Trocknungen mit je 15 cm³ dest. Wasser 4 bis 5 Stunden quellen konnte. Nach der letzten Trocknung wurde jede Einwäge mit 50 g reinem, in starker Salzsäure ausgekochtem und danach geglühtem Quarzsand gemischt und in Perkulationsröhren übergebracht. Dann folgte die langsame Durchwaschung mit Ammon- resp. Natriumazetatlösung, beide von p_H 6,5 und 0,2 N. Jeden Tag wurden 250 cm³ der Lösungen durchperkoliert im Laufe von 7 Stunden und in den einzelnen Perkolaten das Kalium bestimmt. Nach der fünften Teilperkolatation wurde die Serie A (Ammonazetat) weiterperkoliert mit Natriumazetat.

Die Resultate dieser beiden Versuchsserien sind in Tabelle 23 wiedergegeben.

TABELLE 23. Angaben in mg K⁺ per 20 g Boden

Teilperkol.	Serie A			Serie B		
	Austausch-ion	Original-boden	Humusfreier Boden	Austausch-ion	Original-boden	Humusfreier Boden
1. $\frac{1}{4}$ liter	NH_4^+	181,6	191,4	Na^+	179,7	190,2
2. $\frac{1}{4}$ "	"	0,13	0,20	"	2,20	1,87
3. $\frac{1}{4}$ "	"	0,00	0,00	"	1,24	1,11
4. $\frac{1}{4}$ "	"	0,00	0,00	"	1,07	0,94
5. $\frac{1}{4}$ "	"	0,00	0,00	"	1,37	1,00
6. $\frac{1}{4}$ liter	Na^+	1,73	1,49	H^+	1,00	1,04
7. $\frac{1}{4}$ "	"	1,39	1,14	Na^+	0,27	0,27
8. $\frac{1}{4}$ "	"	1,42	1,01	"	0,33	0,33
9. $\frac{1}{4}$ "	"	1,49	1,16			
10. $\frac{1}{4}$ "	"	1,38	1,07			

Die ersten fünf Teilperkolationen der Serie A wurden mit Ammonazetat ausgeführt. Im ersten $\frac{1}{4}$ Liter der Durchwaschung erscheint das zugefügte Kalium, soweit es nicht vom Boden fixiert wurde. Darauf wird später noch eingegangen werden. Der zweite $\frac{1}{4}$ Liter liefert nur noch ganz wenig Kalium, das in beiden Serien teilweise wohl noch einen kleinen Rest des austauschbaren Kalis vorstellt. In der dritten, vierten und fünften Waschfraktion der ersten Serie ist jedoch gar kein Kalium mehr zu finden. Das stimmt mit den früheren Befunden (Tabelle 20 und 21) vollkommen überein.

Das Ammoniumion konnte also weder beim humushältigen, noch beim humusfreien Boden das fixierte Kalium wieder in Freiheit setzen. Im Gegensatz dazu kamen bei der Perkolation mit Natriumionen

(Serie B) auch in den weiteren Waschfraktionen stets gewisse Kalimengen frei. Dabei stellten sich die Zahlen nach dem zweiten $\frac{1}{4}$ Liter, auf ein ungefähr konstantes Niveau ein.

Diese Resultate geben also tatsächlich zu sehen, dass das Natriumion seiner Kleinheit wegen imstande ist, das fixierte Kalium aus den Glimmermineralen auszutreiben, während das, dem Kalium so stark gleichende Ammoniumion diese Fähigkeit nicht besitzt.

Diese Befunde sind hinterher gesehen ein günstiger Umstand für alle vorhergehenden Versuche. Es kann nämlich nun mit Sicherheit gesagt werden, dass bei den Perkolationen gar kein fixiertes Kalium in die Lösung zurückgegangen ist, sondern dass alle nichtaustauschbar festgelegten Kaliumionen bei der Perkolations durch die hohe Ammoniumionenkonzentration in den Gittern gehalten und ihr Wiederaustritt verhindert wurde. Die bisher gefundenen Zahlen stellen also tatsächlich die ganzen in nichtaustauschbare Form übergegangenen Kalimengen vor und sind unabhängig von der Durchwaschdauer.

In Bezug auf die absoluten Kalimengen, welche von dem Natriumion ausgetauscht werden können, sei das folgende gesagt: Der humushältige Boden hatte durch das Eintrocknen mit dem Kalisalz ca. 30 mg K^+ , der humusfreie Boden ca. 20 mg K^+ fixiert. Wenn man in beiden Fällen den Durchschnittswert der bei der 3., 4. und 5. Waschfraktion freigemachten Kalimenge als Basis nimmt, dann kann der erste Liter Natriumazetat in den ersten 4 Tagen von den fixierten 30 mg K^+ im humushältigen Boden ca. 5 mg K^+ wieder freimachen. Bei dem humusfreien Boden werden von den 20 mg fixiertem Kali 4 mg wieder in Lösung gebracht; das ist also $\frac{1}{6}$ resp. $\frac{1}{5}$ des total festgelegten Kalis.

Hierbei muss jedoch mit dem Umstand Rechnung getragen werden, dass die Kalisättigung der Minerale in diesen Fällen künstlich auf ein unnatürlich hohes Niveau gebracht worden war. Das hat im Beginn der Durchwaschung auch eine unnatürlich hohe Kaliabgabe zur Folge, m.a.W. solange die äussersten Randschichten der künstlich mit Kalium angefüllten Glimmerminerale noch viel Kalium enthalten, welches von den austauschenden Ionen leicht erreichbar ist, wird auch viel Kalium in Lösung gebracht werden können. Je tiefer die Verarmung aber in das Gitterinnere fortschreitet, desto weniger Kalium wird das Natrium in Freiheit setzen. Die letzten von Boden fixierten Kalimengen werden dem Natriumion nur schwer oder praktisch gar nicht erreichbar sein.

In dieser Fähigkeit der kleinen Ionen, das Kalium aus den Glimmermineralen frei zu machen, ist vermutlich auch der Schlüssel für die Erklärung zu suchen, wie die Pflanze ihren Kalibedarf aus der nichtaustauschbaren Bodenreserve decken kann. Davon jedoch später.

c. Die Sättigung des fixierenden Bodenkörpers.

1. Die Sättigung mit Kaliumionen.

Jede Kalifixierung bedeutet eine Anreicherung der Bodenminerale mit Kalium, durch welche ihr Fixiervermögen zurückgeht. Es ist zu erwarten, dass die Sättigung so weit getrieben werden kann, dass keine irreversible Festlegung dieses Ions mehr stattfindet. Wie hoch dieser Sättigungspunkt liegt, hängt ganz von den Umständen ab. Es wurde ja gezeigt, dass sogar sehr kalireiche Böden noch Kalium fixieren können, wenn nur die Aussenkonzentration, resp. die Kaliumbeladung des Adsorptionskomplexes durch einen mehr oder weniger rigoreusen Eingriff entsprechend stark erhöht wird.

Die in jeder Hinsicht wichtige Frage, wieviel Kalium ein Boden total aufnehmen kann, ist also nur im engen Zusammenhang mit den Umständen, unter welchen der Boden fixiert oder nicht mehr fixiert, zu beantworten.

Minerale deren Gitter bis zum äussersten mit Kalium gesättigt sind, werden geneigt sein einen Teil ihres Kaliums wieder abzugeben, aber nur dann wenn die Aussenkonzentration dieses Ions entsprechend tief ist. Wird letztere erhöht, dann nimmt die eventuelle Auswanderung der Kaliumionen natürlich ab.

In einem orientierenden Versuch über die Möglichkeit der Kalisättigung des stark fixierenden Bodens No. 1 kamen diese Vorgänge sehr schön ans Licht. Der Boden wurde nach der Oxydation des Humus wiederholt mit einem grossen Überschuss an Kaliumchlorid eingetrocknet, wobei sich die Minerale ganz mit Kalium absättigten. Schliesslich wurde all das adsorptiv gebundene Kalium nebst eventuellen anderen Ionen durch Kalzium ersetzt.

Ausführung des Versuches:

100 g humusfreier Hedelton wurde mit 4 g Kaliumchlorid, gelöst in ca. 60 cm³ dest. Wasser, befeuchtet. Nach ca. 3-stündiger Quellzeit wurde das Gemisch bei 105° C eingetrocknet, danach mit ca. 60 cm³ dest. Wasser befeuchtet und nach der genannten Quellzeit wieder getrocknet etc. etc. Nach 22-maliger Trocknung wurde der Boden mit 1½ Liter normaler Kalziumazetatlösung von p_H 6,5 und danach mit dest. Wasser bis zur negativen Kalziumreaktion auf der Kollodiummembran durchgewaschen und an der Luft getrocknet.

In diesem gesättigten und auch im humusfreien Ausgangsboden wurden die Totalgehalte an Kalium, nach der eher beschriebenen Methode von Smith (Seite 24) bestimmt. Der ungesättigte Boden enthielt 11,8 mg K⁺, der gesättigte dagegen 12,9 mg K⁺ per g Boden. Umgerechnet auf den bisher stets gebrauchten Massstab, welcher sich auf 20 g Boden bezieht, wurden also bei der Sättigung in diesem Fall 22 mg K⁺ aufgenommen.

Hierzu muss bemerkt werden, dass die Genauigkeit der Totalanalyse für diese Zwecke nur gering ist.

Doch stimmt dieser hier gefundene Wert von 22 mg K^+ per 20 g Boden ziemlich gut mit dem Befund eines früher besprochenen Versuches überein. (Siehe Seite 86, Tabelle 23). Dort wurde bei demselben Boden, nach 5-maliger Trocknung bei 70° C, mit 400 mg KCl per 20 g Boden, eine Fixierung von 20 mg K^+ gefunden.

Wenn also bei der letztgenannten, verhältnismässig schwachen Trocknung praktisch ebensoviel Kalium fixiert wurde als bei der sehr rigoureusen 22-maligen Trocknung bei 105° C beim vorliegenden Sättigungsversuch, dann ist die Annahme berechtigt, dass wir hier tatsächlich mit dem höchst erreichbaren Kaligehalt zu tun haben.

Die Minerale des gesättigten Bodenpraeparates waren also in ihrem Gitterinneren vollkommen mit Kalium abgesättigt, während ihr Adsorptionskomplex dagegen nur Kalzium gebunden hatte.

Dieser Zustand des Bodens äusserte sich nun darin, dass eine Tendenz aufgetreten war, wieder Kalium nach aussen abzugeben. Besonders gross war diese Tendenz in kaliarmer Umgebung, schwächer dagegen in kalireichem Milieu. Dies kam deutlich bei der Bestimmung der Kalifixierung dieses Bodenpraeparates nach der üblichen Methode mit Zugaben von 0, 20 und 80 mg K^+ zum Ausdruck. In der Tabelle 24 sind neben diesen Resultaten zum Vergleich auch die Fixierwerte des nicht gesättigten Bodens aufgenommen.

TABELLE 24.

Fixierwerte von humusfreiem Hedelboden

(Werte in mg K^+ per 20 g Boden)

Kalizugabe	Behandlung	Ungesättigter Boden		Gesättigter Boden	
		Gefundenes bewegliches Kali	Fixierung	Gefundenes bewegliches Kali	Kaliabgabe
0	nicht getr.	0,7	-0,7	5,5	4,8
20	nicht getr.	19,7	1,0	23,1	2,4
20	getrocknet	15,5	5,2	22,3	1,6
80	nicht getr.	75,5	5,2	80,7	0,0
80	getrocknet	71,4	9,3	80,1	-0,6

Wir sehen hieraus, dass bereits ohne Kalizusatz der Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Boden sehr gross ist. Die Kaliabgabe des ersteren war 5,5 mg, die des letzteren nur 0,7 mg K^+ . Die Differenz dieser beiden Werte, also 4,8 mg K^+ stammt von dem, bei der Sättigung fixiertem Kali und ist als solches, wie auch in den übrigen Fällen, in der letzten Spalte der Tabelle 24, angegeben.

Mit steigender Aussenkonzentration, zu der auch die Trocknung gerechnet werden kann, nimmt beim nicht gesättigten Boden die Fixierung zu. Der gesättigte Boden zeigt prinzipiell dieselbe Erscheinung, jedoch auf einem anderen Kaliniveau. Bei ihm nimmt nämlich

mit steigender Aussenkonzentration die Kaliummenge, welche er jeweils freigibt, ab. In beiden Fällen verschiebt sich also das Kaliumgleichgewicht in derselben Richtung und zwar bei steigender Aussenkonzentration nach innen zu.

Die Kalizugabe von 80 mg (ohne Trocknung), welche beim unbehandelten Boden eine irreversible Festlegung von 5,2 mg K^+ zur Folge hat, hemmt den Austritt des Sättigungskalis beim behandelten Boden ganz, sodass in dem Fall die Kaliabgabe der des unbehandelten Bodens ohne Düngung gleich ist. Die weitere Steigerung der Aussenkonzentration durch das Trocknen mit 80 mg K^+ drückt sogar diesen kleinen Rest an austauschbarem Kali in die Gitter zurück.

Man muss sich hier die Fragen stellen, wie es möglich ist, dass einerseits dieser Boden nach seiner extremen Sättigungsbehandlung (mit grossem Kaliüberschuss 22 Mal bei 105° C getrocknet) noch aus der kleinen Konzentration von 80 mg K^+ per 15 cm³ Lösung und einer einmaligen Trocknung bei 70° C Kalium fixieren kann, — und andererseits, wieso das Ammoniumion aus diesem gesättigten Boden, dessen Adsorptionskomplex ganz mit Kalzium belegt ist, doch Kalium austauschen kann.

Die Antwort beider Fragen liegt in der Vorbehandlung. Die Auswaschung des Bodens nach der Sättigungsprozedur mit der Kalziumazetatlösung dauerte ca. 16 Stunden. In dieser Zeit hat das kleine Kalziumion Gelegenheit gehabt, einen kleinen Teil des fixierten Kaliums wieder aus den äussersten Gitterschichten auszutauschen, wodurch „Fixierplätze“ freikamen. Dasselbe geschah auch noch durch einen anderen Vorgang. Im letzten Stadium der Auswaschung des überschüssigen Kalziumazetates und der danach folgenden Trocknung des Bodens an der Luft, war der Boden in einem feuchten Zustand, der ausgleichende Ionenverschiebungen möglich macht. Dabei wird die hohe Kalziumkonzentration im Adsorptionskomplex nicht neben der hohen Kaliumkonzentration in den anliegenden Gitterschichten unverändert bestehen bleiben, sondern einzelne Ionen aus diesen beiden Regionen werden Platz tauschen, um dadurch die allzu scharfen Übergänge auszugleichen. Die Folge davon ist, dass nicht nur Gitterplätze, provisorisch mit Kalzium belegt, für die Fixierung wieder freikommen, sondern dass auch etwas Sättigungskali in austauschbare Form übergeht und dadurch für das Ammoniumion erreichbar wird. Der Kalientzug aus dem Gitter wird hier also tatsächlich nicht vom Ammonium-, sondern vom viel kleineren Kalziumion zuwege gebracht.

Bei dem vorliegenden gesättigten Boden waren 5,5 mg K^+ aus dem Gitter in den Adsorptionskomplex übergegangen. Wenn also bei steigender Aussenkonzentration nur weniger Kalium vom Ammoniumion ausgetauscht wurde, dann bedeutet das, dass dieses beweglich gewordene Kalium wieder in die Gitter zurückgedrückt, also fixiert

wurde und zwar an jenen Fixierplätzen, welche nach der Sättigung beim Auswaschen und Trocknen des Bodens wieder freigekommen sind.

Dieser Versuch gibt ein deutliches Bild über die Kalibewegung im Tonboden, genauer gesagt in den Glimmermineralen. In Bezug auf die Begleiterscheinungen, welche eine solche Kalisättigung mit sich bringt, sagt er jedoch nichts aus. Es sind aber teilweise diese Begleiterscheinungen, welche uns die Möglichkeit geben, das Phänomen der Kalifixierung näher zu umschreiben.

So haben andere Untersucher gefunden, dass das Adsorptionsvermögen eines Bodens äquivalent mit der fixierten Kalimenge vermindert, (128) andere wieder, dass diese Abnahme zwar besteht, aber mit dem fixierten Kali nicht äquivalent ist (71). Bei Bentonit wurde diese Abnahme des Adsorptionsvermögens dagegen gar nicht gefunden (33).

Nach dem obenbeschriebenen Bau der Glimmerminerale und ihrer, mit dem Gitter eng zusammenhängenden Hydrolysefilme, wird es sehr wahrscheinlich, dass nicht nur diese Hydrolysehaut selbst, sondern auch die knapp darunter liegenden Gitterladungen, welche also eigentlich schon zu den fixierenden Ladungstellen gehören, noch an manchen Austauschreaktionen und zwar speziell an solchen mit kleinen Ionen, teilnehmen können.

Die Gleichgewichtseinstellung an diesen Ladungstellen wird langsamer vor sich gehen, je tiefer sie im Mineralinneren liegen. Es ist also — wieder in Bezug auf die kleinen Ionen — eine geringe Abnahme der Adsorptionskapazität durch die Kalifixierung zu erwarten. Auf keinen Fall dürfte diese Abnahme äquivalent mit der fixierten Kalimenge sein, weil das soviel heissen würde, als dass das Innere der Glimmergitter an den spontan verlaufenden Austauschreaktionen teilnehmen kann.

Eine Messung der Adsorptionskapazität in, mit Kalium gesättigten neben ungesättigten Böden, musste darüber einigen Aufschluss geben und es wurde daher ein solcher Versuch angesetzt. Dazu kam nicht der Hedelboden, sondern der viel schwerere, auch sehr stark fixierende Boden No. 2 zur Verwendung.

Die Behandlung, welcher der Boden zur Sättigung unterzogen wird, geht jedoch an und für sich nicht spurlos an der Adsorptionskapazität vorüber und es ist daher bei einem solchen Versuch nötig den zwei Einflüssen, welche die Trocknung mit Salz auf den Boden haben, Rechnung zu tragen.

1. Das wiederholte Eintrocknen des Bodens kann der Anlass zu einer irreversiblen Dehydrierung verschiedener Bodenkolloide sein, wodurch letztere ihr Sorptionsvermögen ganz oder teilweise verlieren. Dabei muss speziell an den Humus gedacht werden. Auch für Mont-

morillonit haben Joffe und Kolodny (71) festgestellt, dass seine Adsorptionskapazität durch das Trocknen bei 200° C abnimmt. Für den Boden wird das jedoch kaum Bedeutung haben, besonders da die Trockentemperatur in unserem Fall ja nicht so hoch ist.

2. Der für die Kalisättigung des Bodens nötige KCl-Zusatz verursacht durch den Austausch von adsorptiv gebundenen Wasserstoffionen gegen Kaliumionen einen Abfall des Suspensions- p_H 's. Nach der Arbeit von Van der Marel (81) ist zu erwarten, dass dieser plötzliche Anstieg der H-ionenaktivität, der sogenannte *Salzschock*, einen Abfall der Adsorptionskapazität zur Folge hat. Besonders im vorliegenden Fall, in welchem durch das wiederholte Eintrocknen starke Konzentrationsanstiege stattfinden, wird sich dieser Einfluss auf den Boden stark geltend machen.

Bei der Ausführung des Versuches wurde diesen Punkten nun Rechnung getragen. Neben der vollkommen unbehandelten Bodenprobe (A) wurde nämlich eine zweite Portion stets ohne Salz eingetrocknet (O) und zwar zur Kontrolle der Auswirkung des Trocknens. Eine dritte Portion unterlag der Trocknung mit Kaliumchloride (K), während eine vierte Portion zur Bestimmung des Salzeffektes mit Natriumchloride eingetrocknet wurde (Na).

Ausführung des Versuches:

Portionen von je 150 g lufttrockenem Boden No. 2 wurden auf folgende Weise behandelt: Portion A vollkommen unbehandelt, Portion O 20 Mal mit stets ca. 60 cm³ dest. Wasser eingetrocknet. Wiederbefeuchtungszeit jeweils 3 bis 4 Stunden. Portion K ebenso, jedoch unter Zugabe von 4 g KCl der Trocknung unterworfen. Portion Na behandelt wie K nur anstatt 4 g KCl die äquivalente Menge von 3,14 g NaCl zugesetzt. Nach der letzten Trocknung wurden die Proben mit $\frac{1}{2}$ Liter 0,05 N Salzsäure durchgespült und danach mit dest. Wasser bis zur negativen Chlorreaktion gewaschen und an der Luft getrocknet. Auch die unbehandelte Portion A wurde dieser Behandlung unterworfen.

Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität wurden Einwagen von je 3 g dieser Böden mit einem Gemisch von steigenden Mengen Natronlauge von bekannter Stärke und abnehmenden Mengen ausgekochtem destilliertem Wasser — zusammen stets je 10 cm³ — versetzt und nach einer Nacht stehen bei 25° C das Suspensions- p_H mittels der Glaselektrode bestimmt.

Die Fixierwerte liessen sich in diesen sauren Böden nicht feststellen, da eine Säurebehandlung das Fixiervermögen sehr stark reduziert. Teile dieser Bodenproben wurden deshalb mit 1% reinem Kalziumkarbonat trocken gemischt, mit dest. Wasser unter fortwährendem Rühren und Mengen bis zu einem guten, nicht zu trockenem Krümmelzustand angefeuchtet und verschlossen im Dunkeln bei 30° C drei Wochen weggesetzt. Diese Methode (64) erwies sich sehr zweckmässig zur Regeneration des Fixiervermögens nach eingreifenderen Behandlungen, wie z.B. hier die Salzsäurebehandlung.

Als Vorbehandlung für die Schlämmanalyse wurden die sauren Proben der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd unterworfen. Die Mutterlauge wurde dann auf der Kolloidmembran abgesaugt, der Boden mit 50 cm³ 0,05 N HCl in kleinen Portionen ausgewaschen und danach mit dest. Wasser bis zur negativen Chlorreaktion nachgespült. Im gesammelten Filtrat wurde das Kalium bestimmt. Im Schlämmszylinder wurde der Boden mit der für die Neutralisation bis zum p_H 7 berechneten Menge Natronlauge peptisiert. Der nachher gemessene p_H -Wert in den Zylindern lag zwischen 7,0 und 7,2.

Der erste Teil der gefundenen Zahlen ist in der Tabelle 25 wiedergegeben.

TABELLE 25.

Behandlung	Totalanalyse in mg K ⁺ per g Frakt. < 50 μ	Schlamm-analyse in %					mg K ⁺ in Humus und Filtrat per 10 g Boden
		Durchm. der Frakt. in μ					
		>50	50-10	10-5	5-2	<2	
A unbehandelt . . .	18,4	23,0	23,1	8,5	6,5	33,5	1,46
O nur getrocknet . .	18,3	24,0	23,7	9,5	6,0	34,0	1,43
K mit KCl getrockn.	23,2	23,8	23,4	7,5	8,0	32,5	5,10
Nz mit NaCl getrockn.	18,5	-	-	-	-	-	-

Da die Totalanalyse, wie bereits erwähnt, nur ungenaue Aufschlüsse über das Fixiervermögen der Böden geben kann, wurde sie hier nicht im Boden als solchen ausgeführt, sondern nur in den Bodenteilen deren Durchmesser weniger als 50 μ betrug. Es kann ja mit Recht angenommen werden, dass die grösseren Teile an der Fixierung nicht nennenswert mitwirken. Das Ausfallen dieser Ballaststoffe erhöht die Genauigkeit der Analyse bedeutend. Es lässt sich nun aus den gefundenen Zahlen berechnen, dass der mit Kalium gesättigte Boden 77 mg K⁺ per 20 g Boden fixiert hatte, ein Wert, der viel höher liegt als bei Boden 1 im vorigen Versuch. Das ist dem viel höheren Tongehalt des Bodens No. 2 zuzuschreiben.

Die Schlamm-analyse wurde ausgeführt, um eventuelle Veränderungen in der Verteilung der Fraktionen festzustellen, die durch die Bildung stark irreversibler Tonaggregate verursacht sein konnte. Die Möglichkeit war ja gegeben, dass solche Aggregate durch die Trocknung als solche, oder durch das Weiterwachsen der Minerale auf Kosten der Allophane, resp. das Zusammenwachsen von kleineren Mineralteilchen zu grösseren — die beiden letzten Fälle als Erweiterung der Remineralisationshypothese von N. J. Volk — entstehen konnten. Die, die Tonteilchen umgebenden Hydrolyseschichten und die Humusbedeckung machen ein Weiter- oder Zusammenwachsen von Mineralen allerdings sehr unwahrscheinlich.

Wie aus den Zahlen ersichtlich ist haben weder diese Vorgänge noch die wiederholten starken Trocknungen, Fraktionsverschiebungen verursacht, welche mit der Schlamm-analyse zu konstatieren sind. Die Variationen der gefundenen Werte liegen alle innerhalb der Fehlergrenze dieser Bestimmungsmethode.

Die Vorbehandlung der Bodeneinwagen zur Schlamm-analyse brachte den Unterschied in Kalisättigung jedoch deutlich ans Licht. Sie bestand aus der Oxydation der Humusstoffe und einer nachfolgenden Durchwaschung mit verdünnter Salzsäure. Während dieser Behandlung wurde aus der Probe K viel mehr Kalium hydrolytisch abgespalten als aus den nicht gesättigten Proben A und O. In der

letzten Spalte der Tabelle 25 sind diese Werte angegeben. Sie stimmen in Grössenordnung mit den Resultaten anderer Versuche überein. (Siehe u.a. die Tabellen 15, 16 und 17.)

Die Bestimmung der Kalifizierung in diesen 4 Proben lieferte Resultate, wie sie im Hinblick auf die des ersten Sättigungsversuches erwartet werden konnten. (Angabe in den ersten zwei Spalten der Tabelle 26). Die nicht mit Kalium gesättigten Bodenproben *A*, *O* und *Na* fixierten ungefähr die gleiche Menge Kalium, nämlich zwischen 4,4 und 5 mg K^+ per 20 g Boden. Dagegen war bei der gesättigten Probe *K* davon keine Rede. Sie gab im Gegenteil ausser der Düngegabe von 20 mg noch 9,5 mg K^+ extra ab.

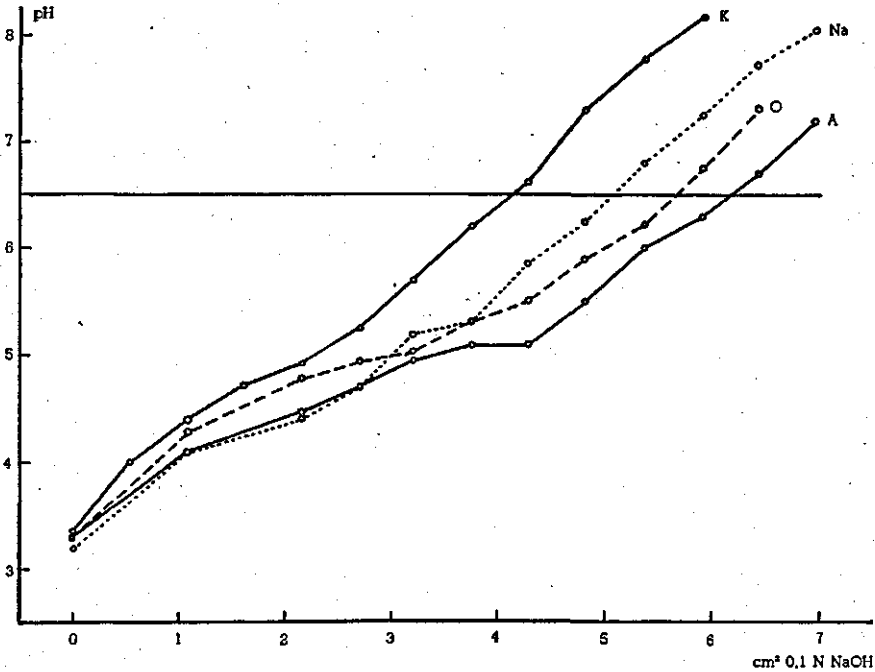
TABELLE 26.

Bodenprobe	Fixiervermögen in mg K^+ per 20 g Boden		Adsorptionsvermögen bei p_H 6,5 in mg aeq per 100 g Boden
	Gefunden	Fixiert	
<i>A</i> unbehandelt	15,0	5,0	20,5
<i>O</i> nur getrocknet	15,4	4,6	18,9
<i>K</i> mit KCl getrocknet	29,5	-9,5	13,8
<i>Na</i> mit NaCl getrocknet	15,6	4,4	17,0

Es hatten also auch in diesen Böden beim langen feuchten Stehen Ionenverschiebungen zwischen dem Adsorptionskomplex und dem Gitterinneren stattgefunden. Erstens wurden durch den Zusatz von Kalziumkarbonat zum H-Boden die Wasserstoffionen zum Grossteil gegen Kalziumionen ausgetauscht und weiterhin wechselten diese dann wieder Platz mit den knapp an den Gitteroberflächen liegenden fixierten Kaliumionen, wie das auch im vorigen Versuch beschrieben worden ist. Dadurch gingen Kaliumionen in austauschbare Form über und konnten bei der Bestimmung der Fixierung durch die Ammoniumionen des Azetates in Lösung gebracht werden. Eine zweite Ursache der Kaliumabgabe ist in diesem Fall, dass durch die Neueinstellung des Hydrolysefilmes von dem tiefen p_H des H-Bodens auf das hohe p_H des Kalziumkarbonates, neben anderen Gitterbausteinen auch Kalium hydrolytisch abgespalten wurde. Es ist jedoch bei diesem Versuch nicht möglich die beiden Reaktionen ziffernmässig von einander zu unterscheiden.

Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität wurden, wie beschrieben, in kleinen Bodeneinwagen nach Zusatz von steigenden Laugemengen die Suspensions- p_H 's gemessen und aus diesen Werten Titrationskurven zusammengestellt. Sie sind in Figur 5 wiedergegeben. Die gemessenen p_H -Werte sind in Ordinate, die zugefügten cm^3 Natronlauge 0,1 N (per 3 g Boden) auf der Abszisse aufgetragen.

Probe *A* hat in diesem, für den Ackerboden wichtigen p_H -Trajekt



Figur 5

zwischen 5 und 8 das stärkste Pufferungsvermögen. Es äussert sich in der nach rechts verschobenen Lage der Kurve. Danach folgen, der Erwartung entsprechend, nach links die Proben *O*, *Na* und schliesslich *K*. Aus den Schnittpunkten der Kurven mit der horizontalen Linie von p_H -Wert 6,5 wurden die Adsorptionsvermögen der vier Bodenproben bei diesem p_H berechnet und in der letzten Spalte der Tabelle 26 notiert. Daraus ist ersichtlich, dass tatsächlich bereits die Trocknung allein das Adsorptionsvermögen um 7,8% (berechnet auf den Wert der Probe *A*) erniedrigt. Diese Abnahme ist also der irreversiblen Dehydrierung von Humus- und anderen Bodenkolloiden zuzuschreiben.

Der Salzeinfluss erniedrigt diesen Wert seinerseits um weitere 9,3% (Differenz zwischen *O* und *Na*). Der Salzschock spielt also hier eine ebenso wichtige Rolle wie die Trocknung.

Schliesslich hat auch die Kalifizierung eine Abnahme des Adsorptionsvermögens zur Folge. Diese übertrifft mit weiteren 15,6% die anderen Einflüsse stark.

Aus diesen Zahlen wird es deutlich, dass es ganz falsch wäre, die Differenz der Adsorptionskapazitäten der unbehandelten und der kaligesättigten Proben als Wirkung der Kalifizierung zu interpretieren. Letztere wird dadurch viel zu hoch vorgestellt. Möglicherweise ist das

ausser Acht lassen dieser beiden Faktoren, nämlich des Salz- und des Trockeneinflusses, der Grund, dass Truog und Jones (128) eine so starke, mit dem fixierten Kalium selbst äquivalente Abnahme der Adsorptionskapazität fanden.

Im vorliegenden Fall ist die Abnahme viel geringer als die fixierte Kalimenge. Sie ergibt sich aus der Differenz der Adsorptionsvermögen der Proben *Na* und *K* und ist somit 3,2 mgäeq per 100 g Boden. Fixiert hatte diese Bodenmenge bei der Kalisättigung jedoch nach der Totalanalyse berechnet 9,84 mgäeq Kalium.

Es liegt also kein Zweifel vor, dass durch die Fixierung des Kaliums ein Teil, hier ungefähr $\frac{1}{3}$, des Adsorptionsvermögens verloren geht, m.a.W. ein Teil der Ladungsstellen zwischen den Glimmerplatten, an welchen das Kalium fixiert werden kann, nimmt an den Austauschreaktionen teil. Von Wichtigkeit ist, dass das Austauschvermögen hier mit Natronlauge bestimmt wurde, also einem Ion, das, seiner Kleinheit wegen, verhältnismässig leicht zwischen die Glimmerplatten eindringen kann.

Einer späteren Einsicht zur Folge hat für den Versuch der Einwand Berechtigung bekommen, dass durch die Salzsäurebehandlung vor der elektrometrischen Titration, eine Kieselsäureschichte um die Bodenteilchen entstanden ist, welche das Ein- und Ausdiffundieren der Ionen in die Gitter erschwert. Inwieweit dies jedoch auch für die kleinen Natriumionen gilt wartet noch auf nähere Aufklärung.

Die verhältnismässig grossen Kalimengen, welche bei der Sättigung des Bodens fixiert werden, werfen die Frage auf, ob die Glimmerminerale dieser Böden durch und durch kaliarm sind, oder ob nur die Aussenschichten der Gitter durch Hydrolyse oder pflanzliche Einflüsse ihres Kalis beraubt sind, m.a.W. ob die genannte Serizitierung der Glimmer nur oberflächlich stattfindet, oder tief in die Gitter vordringt.

Ein diesbezüglicher Versuch hat gezeigt, dass das letztere der Fall ist. Das fixierte Kalium hat seinen Sitz teilweise sehr tief im Inneren der Minerale. Dies wurde bei dem weitgehend mit Kalium gesättigten Boden No. 4, welcher bereits für einen früheren Versuch (Seite 83) angefertigt worden war, nachgegangen.

Der gesättigte Boden wurde zu diesem Zweck, nebst dem nicht gesättigten Vergleichsboden, einer sehr starken Säurebehandlung unterworfen, welche von den Bodenmineralen eine dicke Gitterschichte zerstörte und teilweise in Lösung brachte. Es liess sich dann berechnen, wieviel fixiertes Kalium in dieser Schichte anwesend war.

Ausführung des Versuches:

Je 2 g des gesättigten und des nichtgesättigten Bodens wurden mit 50 cm³ konzentrierter Salzsäure übergossen und blieben 20 Stunden so stehen, dann wurden sie nach Verdünnung mit 50 cm³ dest. Wasser am kochenden Wasserbad 6 Stunden abgedeckt stehen gelassen, danach warm abfiltriert und Boden und Filter mit 200 cm³ heisser Salzsäure 0,05 N ausgewaschen. Im Filtrat erfolgte die Kalibestimmung.

Die Totalkalialanalyse hatte für den nichtgesättigten Boden 20 mg K⁺ per g Boden ergeben. Daraus lässt sich das in den Einwagen total anwesende Kalium mit Hilfe der auf Seite 83 gemachten Angaben berechnen. Es ist in der ersten Zahlenspalte der Tabelle 27 notiert. Der Kalientzug welcher durch die obenbeschriebene Salzsäurebehandlung stattfand ist in den zwei nächsten Spalten angegeben. Daraus wird ersichtlich, dass die Salzsäure in beiden Fällen beinahe $\frac{1}{5}$ des total anwesenden Kalis in Lösung gebracht hat. Wenn man nun in Rechnung zieht, dass der Adsorptionskomplex beider Böden mit Kalzium gesättigt war und es sich hier um nichtaustauschbares, also minerales Kalium handelt, dann zeigt sich, dass $\frac{1}{5}$ der anwesenden Kaliminerale gelöst, resp. ihrem Kalium durch die Salzsäure beraubt wurden. Es handelt sich hier also tatsächlich um einen sehr tiefgehenden Angriff der Minerale, bei welchem ein ansehnlicher Teil des Mineralvolumens hydrolysiert worden war.

Trotz diesem starken Angriff wurde aber nur ein kleiner Teil des bei der Sättigung fixierten Kalis in Lösung gebracht. Der gesättigte Boden enthielt davon 6,2 mg K⁺, (46,2 — 40 mg). Bei der Salzsäurebehandlung gab er aber nur 1,7 mg (8,8 — 7,1 mg) dieses fixierten Kalis ab. Der Mehrentzug beim gesättigten Boden im Vergleich zum nicht gesättigten Boden war 27%, berechnet auf die erst anwesende Menge an fixiertem Kali.

TABELLE 27.

Werte in mg K⁺ per 2 g Boden

Boden	Totalkaligehalt	Entzug durch HCl		Mehrentzug in % des Sättigungskalis
		In mg	In % des Totalkaligehaltes	
Ungesättigt . . .	40,0	7,1	19,0	—
Gesättigt	46,2	8,8	17,8	27,0

Es sind also trotz der Auflösung von ca. 20% des Mineralvolumens der kalihältigen Minerale, welche nach den Röntgenanalysen von Favejee (40) in Hauptsache aus Glimmer bestehen, nur 27% des fixierten Kalis mit in Lösung gegangen.

Damit ist gezeigt, dass das fixierte Kalium seinen Sitz nicht nur an der Oberfläche der Minerale, sondern auch sehr tief in ihrem Inneren hat.

2. Die Sättigung mit anderen Ionen.

Die Tatsache, dass nicht nur das Kalium-, sondern auch das Ammoniumion in stärkerer Masse im Boden fixiert werden kann,¹⁾

¹⁾ Dies würde nicht nur von Chaminade (24), sondern auch am agrilkulturchemischen Laboratorium zu Wageningen, als ein Resultat der nicht publizierten Arbeit, ausgeführt von Herrn M. H. Brodhaag, gefunden.

liess die Vermutung zu, dass auch andere Ionen, sofern sie nur die Grösse der K- oder der NH_4 -Ionen haben, in den Glimmergittern festgelegt werden können. Die Folge davon musste die Möglichkeit sein, die Minerale mit diesen anderen Ionen zu sättigen, wodurch dann eine weitere Kalifizierung verhindert werden müsste.

Dafür kamen in erster Linie das Barium- und das Stronziumion in Frage, da ihre Durchmesser dem des Kaliumions sehr ähnlich sind, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Die Werte sind die Durchmesser der nicht hydratisierten Ionen in Å. (Siehe (16)).

H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH_4^+	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺	O^{--} und OH^-
0,7	1,56	1,96	2,66	2,86	2,98	3,30	1,56	2,12	2,54	2,86	2,7

Für den vorliegenden Versuch wurde zum besseren Vergleich wieder der Boden No. 2 gewählt. Die Ionen, mit welchen der Boden gesättigt, d.h. eingetrocknet wurde, waren: Na, K, NH_4 von den einwertigen und Ca, Sr und Ba von den zweiwertigen.

Ausführung des Versuches:

Je 70 g Boden wurden mit je 25 mg aeq des entsprechenden Salzes — und zwar waren alle Chloride — 5 Mal bei 70° C eingetrocknet. Nach jeder dazwischenliegenden Befeuchtung mit 50 cm³ dest. Wasser war die Schwellzeit wieder 3 bis 4 Stunden. Nach der letzten Trocknung wurden die Böden während 6 Stunden mit 1 Liter Ammonazetat $\frac{1}{2}$ N von pH 6,5 und danach mit dest. Wasser bis zur negativen Ammoniumreaktion (Nessler's Reagenz) ausgewaschen. Bei dem mit Ammoniumionen gesättigten Boden liess sich eine negative Ammoniumreaktion nicht erreichen. Die Waschung wurde deshalb mit den anderen Böden zugleich abgebrochen. Das Ammoniumion wurde als Austauschion verwendet, da es den Austritt der grossen Ionen aus den Gittern verhindert.

Zur Bestimmung der Kalifizierung wurden auf die übliche Art je 20 g der lufttrockenen Proben mit 20 mg K⁺ eingetrocknet. Ausserdem wurde auch hier, wie im vorigen Versuch eine ohne Salz, also mit dest. Wasser eingetrocknete und eine ganz unbehandelte Probe, in den Versuch aufgenommen.

In Tabelle 28 sind die Resultate zusammengestellt.

TABELLE 28.

Behandlung	Gefundenes bewegliches Kali in mg K ⁺	Fixierung in mg K ⁺
Unbehandelt	6,2	13,8
Nur getrocknet	7,2	12,8
Mit NaCl getrocknet	10,5	9,5
„ NH_4Cl „	15,5	4,5
„ KCl „	24,5	-4,5
„ CaCl_2 „	7,2	12,8
„ SrCl_2 „	6,9	13,1
„ BaCl_2 „	8,0	12,0

Es fällt an den Zahlen sofort auf, dass all die zweiwertigen Ionen überhaupt keinen Einfluss auf das Fixiervermögen des Bodens aus-

geübt hatten, während bei allen einwertigen ein solcher Einfluss zu konstatieren ist. Von den letzteren sättigt das Kalium selbst den Boden natürlich am stärksten. Dann folgt das Ammoniumion, welches das Fixiervermögen des Bodens von 13 auf 4,6 mg K^+ , also um 65% zu erniedrigen vermag. Dies verwundert nicht, angesichts der grossen Ähnlichkeit der beiden Ionen.

Merkwürdig ist jedoch, dass das kleine Natriumion, welches ja zwischen den Gitterplatten sehr beweglich sein muss, doch imstande ist das Gitter soweit zu füllen, dass die Fixierung des Kaliumions bis zu einem gewissen Grad, nämlich von 13 auf 9,8, also um 25% zurückgeht. Es wird dadurch sehr fraglich, ob wohl die Ionengrösse der wichtigste Faktor ist, welcher bestimmt, ob ein Ion fixiert werden kann oder nicht. Da das Bariumion und vor allem das Strontiumion, aber selbst auch das Kalziumion, ihrer Grösse nach viel näher beim Kaliumion liegen als das Natriumion, müssten die genannten zweiwertigen Ionen den Boden auch stärker absättigen können, wie das Natriumion. Da gerade das umgekehrte der Fall ist, müssen also andere Faktoren im Spiele sein, deren Einflüsse stärker sind als der des Grössenfaktors.

Der scharfe Unterschied zwischen ein- und zweiwertigen Ionen weist darauf hin, dass die elektrische Ladung im vorliegenden Fall von wichtiger Bedeutung ist.

Wie im Anfang dieses Teiles bereits erwähnt, befinden wir uns, in Bezug auf die vorliegende Ionenbindung zwischen den Glimmerplatten, auf einem Grenzgebiet, das zwischen der freien Grenzflächenadsorption einerseits und dem Gitteraufbau anderseits liegt.

Bei der ersten Bindungsform können die Ladungen durch die adsorbierten Ionen, unabhängig von ihrer Wertigkeit, statistisch neutralisiert werden, u.a. dadurch, dass sie ihre Plätze in der Grenzfläche frei in den „Energieschwerpunkten“ der durch sie neutralisierten Ladungsstellen einnehmen können.

Im Kristallgitter ist diese statistische Neutralisation der Ladungsstellen erschwert oder unmöglich. Die Ionenladungen müssen mit der Verteilung der durch sie zu neutralisierenden Ladungsstellen im Gitter im Einklang stehen, denn dieser Einklang macht ja den Aufbau eines Kristallgitters erst möglich.

Es ist somit sehr gut denkbar, dass im beschriebenen Versuch die Disharmonie zwischen den zweiwertigen Ionenladungen und der Verteilung der Ladungsstellen im Gitter, die Ursache ist, dass Ca, Ba und Sr im Gitter nicht festgehalten werden, sondern letzteres rasch und leicht wieder verlassen. (Im vorliegenden Versuch bei der, auf die Sättigung folgende Fixierbestimmung).

Charakteristisch für das Grenzgebiet, mit dem wir hier zu tun haben, ist, dass neben dieser kristallchemischen Erklärung auch noch eine

kolloidchemische Erklärung der gefundenen Versuchsergebnisse möglich ist und zwar die folgende:

In den wässrigen Lösungen, von welchen ja bei diesen Sättigungsversuchen ausgegangen wird, bedingt die hohe zweiwertige Ladung ein starkes Festhalten eines grossen Wassermantels um jedes Ion. Für das Eintreten der Ionen in die Mineralgitter ist es jedoch nötig, den Wassermantel abzulegen, also das Ion zu dehydratieren und dazu sind Dehydratationskräfte erforderlich. Diese Kräfte können einerseits die freien Gitterladungen sein, welche die Kationen an sich ziehen, andererseits tritt die Dehydratation beim Eintrocknen auf. Beim Fixieren des Kaliumions genügen die Gitterkräfte, um den Kaliumion seinen Wassermantel zu nehmen, resp. es aus seinem Wassermantel herauszuziehen. Das Eintrocknen ist dabei nicht unbedingt nötig, es verstärkt nur die Kaliumeinwanderung.

In Bezug auf das Eintrocknen scheint nun nach den erwähnten Befunden ein ganz bestimmter kritischer Dehydratationspunkt die Grenze zu bilden, über welche hinaus die Kaliumbewegung in das Mineralinnere nicht mehr stattfinden kann. Dieses Aufhören der Kaliumeinwanderung bei einer bestimmten Dehydratation ist nun damit zu erklären, dass das vorhandene Wasser nicht mehr genügend beweglich vorliegt, sondern zu stark an die Kolloide und an die freien Ionen gebunden ist.

Die Dehydratationskräfte sind nun vor dem Erreichen des kritischen Dehydratationspunktes bei der Eintrocknung auf jeden Fall so über die Kolloide und Ionen verteilt, dass bei verhältnismässig starker Hydratation der Kolloide, das Kaliumion leicht für die Einwanderung in die Gitter dehydratiert werden kann.

Diese Verteilung der genannten Kräfte ist es nun, welche bei den zweiwertigen Ionen sehr zu Ungunsten der Ioneneinwanderung verschoben ist. Die Affinität dieser Ionen zu den Gittern genügt nicht, um sie zu dehydratieren, denn sie werden ja in der Nässe überhaupt nicht fixiert (24). Diese Kraftkomponente, welche beim Kaliumion (als Gitterbaustein) eine Hauptrolle spielt, fällt bei den genannten zweiwertigen Ionen also weg. Es bleibt dann nur die zweite Quelle der Dehydratationskräfte, nämlich die Trocknung. Wenn durch letztere allein eine Ioneneinwanderung in die Gitter stattfinden soll, dann müssen die Hydratationskräfte zwischen Kolloid, resp. Mineral und Ionen so verteilt sein, dass die Dehydratation der Ionen einsetzt, bevor noch der kritische Dehydratationspunkt der Kolloide erreicht ist. M.a.W. die Bewegungsmöglichkeit der Ionen im Bodenwasser muss bei der möglichen Ionendehydratation noch gross sein.

Bei den zweiwertigen Ionen, mit ihren grossen Hydratationskräften, sind diese beschriebenen Verhältnisse für die Ioneneinwanderung sehr viel ungünstiger als bei den einwertigen.

Noch ein zweiter Umstand erschwert die Fixierung der genannten

zweiwertigen Ionen. Es wurde bereits erwähnt, dass Kalium zu den Kalimineralen eine grössere Affinität hat, als zu Humus und Montmorillonit (107) und daher nach der Adsorption an den Humus-Montmorillonitfilm rasch und leicht in das Gitterinnere abwandern wird.

Bei den zweiwertigen Ionen liegt das aber gerade umgekehrt. Sie haben eine schwache Affinität zum Glimmegeritter, dagegen eine sehr starke zu Humus und Montmorillonit. Wenn nun durch irgendwelche Umstände tatsächlich zweiwertige Ionen in das Gitterinnere gedrängt werden, dann würden sie bei der ersten Gelegenheit wieder an diese Bedeckungsschichte gesogen werden und dadurch wieder in austauschbare Form übergehen. Diese erste Gelegenheit ist dann gegeben, wenn im ionenbeweglichen Zustand, also bei Anwesenheit von genügend Wasser, einwertige Ionen mit, im Verhältnis stärkerer Affinität zum Gitter, auftreten. Im vorliegenden Versuch war das erstens beim Auswaschen des Überschusses der Sättigungssalze mit Ammonazetat der Fall und zweitens bei der Bestimmung der Kalifixierung, nämlich beim Befeuchten und Eintrocknen mit KCl-Lösung und beim nachfolgenden Perkolieren mit Ammonazetat.

An Hand dieses Gedankenganges ist es nun auch zu verstehen, warum NH_4^- und Na-Ionen die Gitter teilweise sättigen können. Beide Ionen konnten ihrer geringeren Hydratationskraft wegen in die Gitter eintreten und sich dort an den *Fixierplätzen* festsetzen. Zum Teil wurden sie bei der Trocknung mit KCl-Lösung von den Kaliumionen wieder verdrängt. Dass das Ammoniumion dabei, wegen seiner, durch seine Grösse bedingte, geringeren Beweglichkeit zwischen den Gitterplatten, seinen Platz besser behaupten konnte als das kleinere und beweglichere Natriumion ist selbstverständlich. Dies äussert sich in den Zahlen auch dadurch, dass der natriumgesättigte Boden mehr Kalium fixierte als der ammoniumgesättigte.

In Bezug auf die praktische Bedeutung der Sättigung der Minerale mit anderen Ionen, um damit die Kalifixierung zu hemmen, sei erwähnt, dass eine solche wohl nicht besteht. Es ist ja bekannt, dass Natrium in der Nässe überhaupt nicht fixiert werden kann (24), wogegen das Ammoniumion, abgesehen davon, dass es im Boden stets der Nitrifikation anheimfällt, ja selbst einen wertvollen Nährstoff darstellt, der durchaus nicht fixiert werden soll. Die Hemmung der Kalifixierung muss in ganz anderen Massregeln gesucht werden, wie später noch ausführlicher behandelt werden wird.

Über diesen orientierenden Versuch mit anderen Ionen wurde in der vorliegenden Arbeit nicht hinausgegangen. Das Studium anderer Punkte schien wichtiger. Da der Versuch jedoch verschiedene Fragen aufwirft, die für den Einblick in das Funktionieren des fixierenden Bodenkörpers von Bedeutung sind, sollte er nicht unerwähnt bleiben.

d. Die Blockaden der Glimmergitter.

1. Die Blockade durch die Humusoxydation.

Aus den Versuchen über den Einfluss der Humusstoffe auf die Kalifixierung wurde ersichtlich, dass nach der oxydativen Entfernung des Humus das Fixiervermögen des Bodens auf beinahe nichts zurückläuft. Der Humus förderte die irreversible Kalifestlegung scheinbar in hohem Masse, nahm daran selbst aber nicht teil. Dieser letzte Punkt liess sich bereits daraus erklären, dass der Humus, auch wenn er durch eine Eintrocknung nicht wieder zu befeuchtende Aggregate bildet, doch nicht imstande ist dabei Kaliumionen bleibend einzuschliessen, sondern dass die adsorbierten Ionen auch aus diesen festen Aggregaten stets ausgetauscht werden können.

Weiterhin musste die Fixierung, da sie sich praktisch ausschliesslich auf das Kalium- und das mit ihm sehr verwandte Ammoniumion beschränkt, von den allein dafür in Frage kommenden Glimmermineralen bewerkstelligt werden.

Es lag auf der Hand, aus diesen Tatsachen den vorläufigen Schluss zu ziehen, dass der Humus die Mineralgitter für das Einwandern der Kaliumionen *offen hält*, wobei noch nicht feststand, wie das geschehen könnte.

Besonders deutlich zeigte sich das bei einem Vergleich der Auswirkungen, welche die Kaliumkonzentrationserhöhung auf die Fixierwerte der ursprünglichen humushältigen Böden einerseits und auf die oxydierten Böden andererseits hatte. Für die ersteren wurden diese Konzentrationseinflüsse bereits beschrieben. (Siehe u.a. die Figuren 1 und 2). Das Fixiervermögen dieser humushältigen Böden ist gross und der Anstieg der Fixierung durch eine Erhöhung der Kaliumaussenkonzentration sei es durch eine grössere Kaliumzugabe, sei es durch die Trocknung, ist sehr stark (Tabelle 4 und 6).

Das Festlegungsvermögen der oxydierten Böden ist in jeder Hinsicht viel geringer. Dies äussert sich nicht nur bei der kleinen Kalizugabe von 20 mg K^+ (Siehe Tabelle 13), sondern auch bei der Erhöhung der Aussenkonzentration auf das vierfache, also einer, den früheren Versuchen entsprechenden Zugabe von 80 mg K^+ per 20 g Boden. Unterstehend sind diese neuen Werte für dieselben 5 oxydierten Böden in Tabelle 29 angegeben.

Beim Vergleich dieser mit Tabelle 13 wird ersichtlich, dass der Anstieg der Aussenkonzentration durch Trocknung oder höhere Kaliumzugabe bei diesen humusfreien Böden prinzipiell denselben Effekt wie bei den humushältigen Böden hat. Die Kalifixierung wird stärker.

Andererseits sind aber die typischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Böden, welche in den Werten der humushältigen Böden so deutlich zum Ausdruck kommen, nach der Oxydation verschwunden. Sehr deutlich zeigt sich das an der graphischen Vorstellung dieser

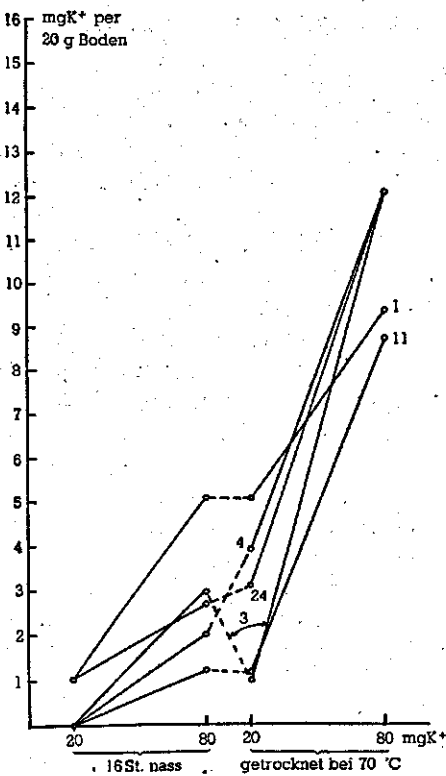
TABELLE 29.

Fixierwerte der oxydierten Böden in mg K^+ per 20 g Boden bei Zugabe von 80 mg K^+ in 15 cm³ KCl-Lösung

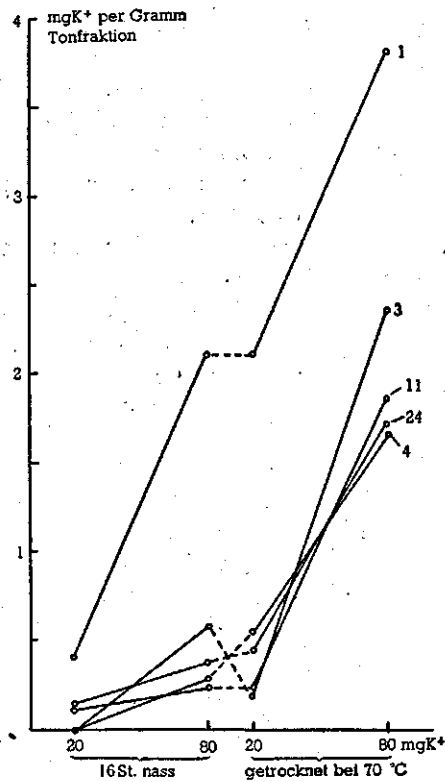
No.	Boden	Nach 16-stünd. Einwirkung	Nach Trocknung bei 70° C
1.	Hedel	5,2	9,3
3.	Raamsdonksveer	3,0	12,0
4.	Kijfhoekpolder	2,0	12,0
11.	Lage Zwaluwe	1,2	8,7
24.	Klundert	2,7	12,0

Werte in Figur 6. Die Linien aller Böden fallen praktisch zusammen. Beim Vergleich dieser mit der übereinkommenden Figur 1 der humushältigen Böden muss darauf geachtet werden, dass die Massstäbe in der Ordinatenrichtung nicht dieselben sind.

Um auch hier wieder einen besseren Einblick in die Art des fixie-



Figur 6



Figur 7

renden feinsten Bodenmaterials zu bekommen, wurden all diese Fixierwerte auf die Einheit Tonfraktion umgerechnet. Eine vollständige Zusammenstellung dieser Zahlen, sowohl von den humushältigen als von den oxydierten Böden ist in Tabelle 30 gegeben.

TABELLE 30.

Fixierwerte in mg K⁺ per 1 g Tonfraktion (< 2 μ)

Kalizugabe (mg K ⁺ /15 cm ²):	Oxydierter Boden				Humushältiger Boden			
	20		80		20		80	
Behandlung:	16 St.	Trockn. 70° C	16 St.	Trockn. 70° C	16 St.	Trockn. 70° C	16 St.	Trockn. 70° C
1. Hedel	0,41	2,10	2,10	3,80	2,84	5,73	3,40	9,00
3. Raamsdonksveer	—	0,20	0,59	2,35	1,40	2,37	2,35	5,90
4. Kijfhoekpolder	—	0,55	0,28	1,66	1,24	2,07	2,35	5,40
11. Lage Zwaluwe	0,12	0,23	0,25	1,84	0,53	1,74	1,48	3,50
24. Klundert . . .	0,14	0,45	0,38	1,68	0,14	0,74	0,77	2,25

Der linke Teil dieser Tabelle ist in Figur 7, der rechte wie früher bereits besprochen in Figur 2 wiedergegeben. Wieder ist auf die Ungleichheit der Masstäbe in Ordinatenrichtung zu achten. In diesen beiden Figuren kommt noch besser wie in den vorhergehenden zum Ausdruck, dass die Fixiervermögen der erst so verschiedenen Tone, durch die Oxydation des Humus alle auf ein einheitlich tiefes Niveau herabsinken. Nur der Ton des leichten Hedelbodens macht dabei wieder eine Ausnahme. Er fixiert durchwegs stärker als die Tone der schwereren Böden.

Die Ausnahmestellung des Hedeltones hat hier dieselbe Ursache wie bei den humushältigen Böden. Sie ist in dem späteren Erreichen des kritischen Dehydratationspunktes zu suchen.

Das Gesamtbild all dieser Resultate weist darauf hin, dass den Kaliumionen die Zugangswege zu dem kaliarmen Inneren der Glimmerminerale, durch die Oxydation irgendwie versperrt worden sind. Wie diese Versperrung zustande kommen kann, ist unschwer zu verstehen.

Die Humusstoffe und ganz besonders die der Tonböden enthalten viel anorganische Substanzen, welche nach der Oxydation in kolloidaler Form zurückbleiben. Die anorganischen Bodenkolloide haben aber, wie u.a. die Untersuchungen von Barbier (9) und von Clarens und Lacroix (26) zeigen, eine sehr starke Tendenz, sich an die Tonoberfläche zu binden. Bei den Sesquioxiden beruht diese Bindung auf ihrer im Boden positiven elektrischen Ladung. Die Bindung der Kieselsäure wird dagegen, wie die des Humus, unter Dazwischenkunft der Sesquioxyde zustande kommen können.

Besonders im Fall des Hydrolyse-Humusfilmes wird durch die Entfernung seiner Humuskomponente die zurückbleibende anorganische

Restschichte einen Überschuss an positiven Ladungen bekommen und sich dadurch sehr leicht und fest an die Tonoberfläche binden.

Dieser Vorgang erklärt nun, warum die fixierenden Böden nach der Humusoxydation kein Kalium mehr festlegen. Die erst lockere organominerale Schutzschicht um die Gitter fällt durch die Entfernung des Humus in sich zusammen. Die anorganischen Kolloide bilden einen dichten Niederschlag an den Mineraloberflächen, welche die Gittereingänge zum Grossteil verlegen. Da die Abstände der Gitterplatten in den Glimmern nur so gross sind, dass die Kaliumionen gerade dazwischen passen, genügt bereits eine kleine Verengung dieser Eingänge, um den Kaliumionen den Eintritt unmöglich zu machen.

Die natürliche Humusschichte übt demnach eine Siebwirkung aus. Sie lässt die Kationen zum Gitter passieren, hält aber die grösseren Kolloide und Menggele von den Eingängen ab und verhindert so eine Blockade der Gitter.

Die Gitter sind jedoch nach der Oxydation nicht vollkommen blockiert. Eine gewisse Einwanderung ist immer noch möglich. Bei der Zugabe von 20 mg K^+ zu 20 g Boden findet sie kaum statt. Rigoreusere Behandlungen, wie starke Konzentrationserhöhungen, oder Eintrocknen des Bodens mit Kalisalz können aber immerhin nennenswerte Kalimengen durch die genannte Blockade in die Gitter drücken. Dies zeigt ja der vielfach erwähnte Anstieg der Fixierung mit zunehmender Behandlungsintensität, auch bei den oxydierten Böden. (Siehe z. B. Tabelle 30).

Die hier beschriebene Blockade bringt aber die Notwendigkeit mit sich, dass durch sie nicht nur der Eintritt, sondern auch der Austritt der Kaliumionen aus den Glimmrigittern gehemmt wird. Tatsächlich wurde auch diese Hemmung des Kaliaustrittes experimentell gefunden.

In dem auf Seite 86 beschriebenen Versuch (Tabelle 23) zeigt sich, dass die Natriumionen aus dem oxydierten Boden (Spalte 4 und 7) stets nur weniger des fixierten Kalis freimachen kann, als aus dem humushältigen Boden. (Spalte 3 und 6). Wir haben hier also tatsächlich mit einer Hemmung des Kaliaustrittes zu tun.

Die Humusoxydation hat aber ausser der Blockade der Gitter noch eine andere Auswirkung. Sie inaktiviert auch die fixierenden Ladungsstellen zum Teil. Dies zeigt sich daran, dass bei maximaler Kalisättigung der oxydierte Boden stets weniger Kalium fixiert hat als der humushältige. Im genannten Versuch (Seite 86) lässt sich aus den Werten der ersten Perkolationen z.B. berechnen, dass bei dieser maximalen Kalisättigung der oxydierte Boden 20 mg K^+ , der humushältige Boden dagegen 30 mg K^+ aufgenommen hat. Dasselbe Verhalten zeigt Boden No. 4. Er hatte nach einmaligem Trocknen mit 200 mg K^+ im natürlichen Zustand 52 mg K^+ festgelegt. (Tabelle 8).

Weitere Trocknungen werden einen sehr starken Anstieg der Fixierung zur Folge haben (Siehe hierfür Figur 3). Nach der Oxydation fixiert dieser Boden aber bei einer 5-maligen Trocknung mit grossen Überschuss an Kalisalz nur 61,8 mg K^+ (Seite 83).

Das maximale Fixiervermögen des Bodens geht also durch die Humusoxydation zurück. Ob dieser Rückgang auf einem, für die Kaliumionen vollkommen undurchdringlichen Abschluss mancher Gitterpartien, oder auf eine teilweise Besetzung und Absättigung der fixierenden Ladungsstellen, durch die bei der Oxydation freikommenden, zum Teil positiv geladenen Kolloide, zurückgeht, wurde nicht näher verfolgt. Diese Frage wartet noch auf ihre Klärung.

Zurückblickend lässt sich also feststellen, dass der natürliche Humus für die Kaliumeinwanderung in die Glimmerminerale insofern von ausschlaggebender Bedeutung ist, als er die Gittereingänge vor einer Verstopfung durch freie Kolloide beschützt und sie für den Eintritt der Kaliumionen freihält. Inwieweit der Humus selbst den lockeren Bau des Hydrolyse-Humusfilmes bedingt und wie der Humus die Gitter offen hält, wird in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit noch besprochen werden.

2. Die Blockade durch p_H -Änderungen.

Das Gefüge des, die Minerale umgebenden und unter den waltenden Umständen stabilen, Hydrolyse-Humusfilmes kann nicht nur durch die Oxydation des Humus, sondern auch durch die Entfernung einer der anderen Komponenten zerstört werden. Dies hat dann ebenso zur Folge, dass die lockeren Strukturen dieser Schichte verloren gehen und von dichten Gellagen ersetzt werden, welche dem Kaliumion den Eintritt in die Gitter verwehren.

Die Hauptbestandteile des Bedeckungsfilmes sind neben dem Humus die schwer löslichen Gitterbausteine Kieselsäure und Tonerde und weiterhin auch Eisengele. Das Verhältnis, in welchem all diese Komponenten in den Film vorkommen, ist abhängig von, resp. entspricht dem im Boden herrschenden p_H -Wert. Plötzliche künstliche p_H -Veränderungen werden das Verhältnis zu verschieben trachten und wenn sie stark genug sind das auch in soferne tun, als sie Bausteine des Filmes in Lösung bringen. Dies hat ein Zusammenbrechen seiner Struktur und damit die Gitterblockade zur Folge.

In erster Linie hat die so vielfach gebräuchliche Säurebehandlung eine solche Wirkung. Dass starke Säuren, wenn sie mit den Bodenteilchen in Berührung kommen, um letztere eine Restschicht aus Kieselsäure legen, welche die Teilchen sogar miteinander verkleben können, haben Roborgh (103), Correns und Engelhardt (29) und andere zur Genüge bewiesen.

Aber auch schwache Säuren haben, wenn auch nicht so weitgehend,

dieselbe Auswirkung (29, 130, 74). Sie lösen die Sesquioxyde aus der Hydrolyse-Humusschicht wenigstens zum Teil heraus. Da diese elektrisch positiven Komponenten, wie erwähnt, eine besonders wichtige Rolle im Boden zu erfüllen haben, sie bilden ja die Verbindungsbrücken zwischen den negativen Kieselsäure- und Humusgelen und den ebenfalls negativen freien Gitterladungsstellen, — wird ihre Entfernung den Bau des Hydrolyse-Humusfilmes vollkommen zerstören.

Der Humus und die Kieselsäuregele verlieren durch die Säurebehandlung ihren Halt und schlagen, da sie ja in hohen Wasserstoffionenkonzentrationen koagulieren, auch um die mineralen Tonteilchen nieder. Diese Koagulationsschicht wird die Mineraloberflächen überdies anfänglich nicht von einem weiteren Angriff der Säure beschützen können, sodass auch aus den Gitteroberflächen positive Bausteine gelöst werden und dadurch die schwer lösliche Kieselsäure zurückbleibt. Die Folge davon ist eine ziemlich vollständige Blockade der Gittereingänge, wie die folgenden Versuche gezeigt haben.

Ausführung des Versuches:

Der stark fixierende Boden No. 4 wurde mit schwacher Salzsäure perkoliert (per 100 g Boden ca. 1 Liter HCl 0,05 N) und danach mit dest. Wasser bis zur negativen Chlorreaktion ausgewaschen. Neben dem humushaltigen Originalboden war auch die humusfreie Probe mit in den Versuch einbezogen worden. Diese beiden H-Böden hatten natürlich sehr tiefe p_H -Werte. Um diesen Faktor als solchen auszuschalten, resp. zu kontrollieren, wurde wieder je ein Teil dieser H-Böden mit einer Kalziumazetatlösung von p_H 6,5 perkoliert und nach der Belegung des Adsorptionskomplexes mit Ca-Ionen das überschüssige Azetat mit dest. Wasser ausgewaschen.

In den so erhaltenen 4 Teilproben wurde nun die Kalifixierung auf die gebräuchliche Art bestimmt und überdies auch die Suspensions- p_H 's und die Humusgehalte ermittelt.

Aus Tabelle 31 sind die Resultate dieser Versuche zu ersehen. Zum Vergleich sind darin auch die diesbezüglichen Werte der Ausgangsböden aufgenommen.

TABELLE 31.

Werte in mg K^+ per 20 g Boden (Zugabe: 20 mg K^+)

Boden	Humus %	p_H	Gefundenes bewegliches Kalium	Fixierung
Humushaltiger Ausg.-boden	4,15	7,5	12,8 (anw. 1,8)	9,0
„ H-boden . .	4,14	3,5	20,2	0,0
„ Ca-boden . .	4,12	6,85	20,5	0,0
Oxydierter Ausg.-boden . .	0,57	7,9	20,0	0,0
„ H-boden . . .	0,42	3,1	20,4	0,0
„ Ca-boden . . .	0,47	6,7	19,9	0,0

Die Kalifixierung ist also durch die Salzsäurebehandlung verschwunden. Der p_H -Wert des Bodens, resp. seine Kationenbelegung

hat darauf keinen Einfluss ausüben können. Das letztere ist à priori auch nicht zu erwarten gewesen. Die Blockade der Gitter fand ja bereits bei der Säurebehandlung statt. Eine nachträgliche Änderung der Kationenbelegung an der blockierenden Restschicht kann daran nichts mehr ändern.

Es wurde weiterhin versucht, die blockierende Kieselsäureschicht, nach der von Roborgh (103) gebrauchten Methode, (Auflösung der Schicht in einer Kalziumazetatlösung von p_H 8,5) zu entfernen, und dadurch das Fixiervermögen wiederherzustellen.

Ausführung des Versuches:

Das Ausgangsmaterial für diesen Versuch waren die beiden H-Böden des vorigen Experimentes. Sie wurden einer Perkolatation mit ca. 1 Liter Kalziumazetat von p_H 8,5 je 60 g Boden unterzogen. Die Behandlungsdauer war ca. 24 Stunden. Dann wurden die Proben mit dest. Wasser bis zur negativen Azetatreaktion ausgewaschen.

Aus den Zahlen in Tabelle 32 geht hervor, dass die Behandlung des Bodens nach Roborgh nicht imstande ist, die blockierten Gittereingänge wieder zu öffnen.

TABELLE 32.

Werte in mg K^+ per 20 g Boden (Kalizugabe = 20 mg K^+)

Boden	p_H	Gefund. bewegl. Kalium	Fixierung
Humushältiger Boden	8,56	20,3	0,0
Oxydierter Boden . .	8,59	20,1	0,0

Die Störung des Hydrolyse-Humusfilmes war also hier so eingreifend, resp. fand während der zweiten starken p_H -Änderung so weitgehend ihren Fortgang, dass die Blockade erhalten blieb.

Das Verschwinden des Fixiervermögens durch die Säurebehandlung hat seine Ursache tatsächlich in der Blockade der Gittereingänge und nicht etwa in der Zerstörung des fixierenden Bodenkörpers. Dies wird auch hier wieder durch die Tatsache bewiesen, dass die Blockade den Austritt der Kaliumionen aus den Gittern genau so hemmt wie ihren Eintritt. Eine Zerstörung des fixierenden Materials müsste andererseits ja das ganze fixierte Kalium in Lösung bringen. Das ist aber nicht der Fall.

Die Hemmung des Austrittes von fixiertem Kali zeigt sich in der Serie B der öfter erwähnten Versuchsreihe (Tabelle 23). Hier wurde nach der fünften Natriumazetatperkolatation je 250 cc Salzsäure 0,1 N durch den Boden gespült. Dabei kamen die kleinen Mengen von 1,0 resp. 1,04 mg K^+ in Freiheit. Diese ca. 4 Stunden dauernde Säurebehandlung bewirkte aber, dass mit der nun wieder nachfolgenden Natriumazetatlösung, welche im übrigen Versuch ziemlich konstante Kaliumerträge lieferte, nur mehr sehr geringe Kaliummengen in Lösung gebracht werden konnten. Die Säure hatte also tatsächlich

durch das Zerstören des Bedeckungsfilmes die Gitter soweit blockiert, dass der Austritt der Kaliumionen weitgehend unterbunden war.

Eine gleiche Blockade, wie die durch die Oxydation und durch die Säurebehandlung verursachte, ist auch von einer Entfernung der elektrisch negativen Komponenten (und damit zugleich einen Teil des Humus) aus dem Bedeckungsfilm zu erwarten.

Die im folgenden beschriebenen experimentellen Befunde beweisen diesen erwarteten Sachverhalt. Ein kalkarmer Boden wurde zu diesem Zweck einer langandauernder Behandlung mit Lösungen von hohem p_H unterworfen.

Ausführung des Versuches:

Je 70 g des humushältigen und des oxydierten Bodens wurden mit 350 cm³ NH₄Cl-Lösung von 8,5 geschüttelt und nach 24 Stunden die Flüssigkeit abgehoben und mit frischer Lösung wieder aufgefüllt. Dies wurde 5 Mal wiederholt. Das NH₄-Salz kam zur Verwendung, da es in diesem p_H -Trajekt stark pufferte.

Nach der letzten Behandlung wurde der Boden auf der Kollodiummembran abgesaugt, ein Mal ausgewaschen mit dest. Wasser und wieder in die Kolben zurückgebracht, nun jedoch mit CaCl₂-Lösung von p_H 10 aufgefüllt. Diese Lösung pufferte so schwach, dass sich das p_H gleich nach der Berührung mit dem Boden auf p_H 7,8 einstellte. Nach dreimaliger Behandlung mit der Kalziumlösung wurde wieder auf der Kollodiummembran abgesaugt und mit der CaCl₂-Lösung und danach mit dest. Wasser bis zur negativen Chlorreaktion durchwaschen.

In diesen Böden wurde neben den Suspensions- p_H 's und dem Humusgehalt das Fixiervermögen auf die übliche Art bestimmt. Die Werte sind aus Tabelle 33 zu ersehen.

TABELLE 33.

Boden	p_H	Humusgehalt %	Fixierung mg K ⁺ /20 g Boden
Humushältig, unbehandelt . .	6,09	2,1	6,8
„ behandelt. . . .	8,59	1,6	0,7
Oxydiert, unbehandelt	5,35	0,2	1,0
„ behandelt	8,58	0,2	1,3

Aus den Zahlen der obenstehenden Tabelle geht hervor, dass die p_H -Erhöhung in diesem sauren Boden denselben Effekt hatte, wie die p_H -Erniedrigung im alkalischen Boden. M.a.W. das Herauslösen der elektrisch negativen Komponenten aus dem Hydrolyse-Humusfilm, hatte ebenso das Zusammenfallen des letzteren zur Folge. Auch hier blockierten die zurückbleibenden Kolloide, die in dem Fall in Hauptsache aus Sesquioxyden bestanden, die Mineralgitter, genau so wie das in den vorigen Versuchen die Kieselsäuregele getan hatten.

Auch beim humusfreien Boden war die, durch die Oxydation be-

wirkte Gitterblockade, durch die Behandlung mit Lösungen von hohem p_H weder gelöst, noch geschwächt worden.

Zusammenfassend geht aus all diesen Versuchen hervor, dass sich die Glimmerminerale in den Böden unter natürlichen Umständen mit einer besonderen organomineralen Schichte bedecken. Sie ist einerseits aus den Komponenten der Hydrolyserestschichte und andererseits aus den Humusstoffen aufgebaut, wobei die Mengen dieser Komponenten in einem bestimmten, vom p_H -Wert abhängigen, Verhältnis zu einander stehen. Die Komponenten selbst sind nach einem lockeren Bauschema, welches den Kaliumionen Durchgangsöffnungen bietet, aneinander gefügt. Diese Konfiguration weicht von denen der einfachen, für das Kaliumion undurchlässigen, Kolloidanhäufungen stark ab und muss demnach einem mehr systematisch geordneten Bau entsprechen.

Damit ist ein Anschluss der experimentellen Wahrnehmungen, mit dem im fünften Teil dieser Arbeit gegebenen, teilweise hypothetischen Überlegungen gefunden worden.

e. Die Regeneration des Hydrolysefilmes.

Das starke Vermögen des Humus, sich an die Tonteilchen zu binden, seine wichtige Rolle, die er als Baustein des Hydrolyse-Humusfilmes spielt und schliesslich die schweren Folgen, die seine Entfernung aus dem Boden nach sich zieht, lassen das Vermuten aufkommen, dass der Humus beim Bau des Bedeckungsfilmes richtende und ordnende Einflüsse auf die anorganischen Kolloide im Boden geltend macht. Diese müssten sich dann darin äussern, dass der Humus imstande ist, einen durch die Oxydation zerstörten Hydrolysefilm zu regenerieren und in seine ursprüngliche lockere Struktur zurückzubringen.

Zwei orientierende Versuche brachten jedoch ans Licht, dass diese richtenden Kräfte des Humus, wenn er sie überhaupt besitzt, nicht gross sind.

Im ersten Versuch wurden einem oxydierten Boden gestaffelte Humusgaben zugesetzt und die Gemische nach der, von Barbier, Demolon und Henin (8, 31, 59) angewandten Methode der wiederholten Trocknung und Wiederbefeuchtung, behandelt. Letztere bezweckt die Mischung und Bindung des Humus mit dem Ton so intensiv wie möglich zu machen.

Ausführung des Versuches:

Zu Portionen von je 50 g humusfreien Hedelboden wurden 50, 100 und 200 cm^3 von der genannten einprozentigen Humussuspension (Seite 59) zugegeben, diese Gemische dann bei 70° C eingetrocknet, mit ca. 40 cm^3 dest. Wasser befeuchtet und nach einer Schwellzeit von 3 bis 4 Stunden wieder getrocknet, etc. Im ganzen fanden 6 solche Trocknungen statt.

In den so erhaltenen Bodenpraeparaten erfolgte nun die Bestimmung des p_H -Wertes,

des Humusgehaltes und auch die des Fixiervermögens. Zu letzterer waren die Einwagen in dem Fall nicht 20, sondern 10 g Boden, welche mit je 7,5 cm³ KCl-Lösung, die 15 mg K⁺ enthielten, mit oder ohne Trocknung behandelt wurden.

Aus den Resultaten in Tabelle 34 ist zu sehen, dass das schwache Fixiervermögen des humusfreien Hedeltones durch die Humuszugabe noch vollständiger verschwunden ist.

TABELLE 34.

Humus- zugabe %	p _H	Humus- gehalt. %	Bestimmung der Kalifixierung Werte in mg K ⁺ per 10 g Boden		
			Einwirkung des K-Salzes	Gefundenes bewegliches Kalium	Fixierung
0	5,52	0,25	16 St. nass	15,5	0,0
0	5,52	0,25	Trocknung 70° C	13,1	2,5
1	4,87	1,10	16 St. nass	15,5	0,0
1	4,87	1,10	Trocknung 70° C	14,0	1,6
2	4,61	1,96	16 St. nass	15,7	0,0
2	4,61	1,96	Trocknung 70° C	15,0	0,6
4	4,27	3,67	16 St. nass	15,4	0,0
4	4,27	3,67	Trocknung 70° C	15,3	0,0

Es sei hier erwähnt, dass der Originalboden 2,1% Humus enthält, ein Wert der ungefähr der mittleren Humusgabe in diesen Versuch entspricht.

Von einer Wiederorientierung der, nach der Oxydation zurückgebliebenen Restschichte, kann also hier nicht die Rede sein. Im Gegenteil, bei den Gemischen mit den zwei höchsten Humusgaben, konnte selbst die Trocknung mit den Kalisalz keine Fixierung mehr zuwege bringen.

Der zweite Versuch zeigte dasselbe Resultat. Hier wurde nicht die Grösse, sondern der p_H-Wert der Humusgaben variiert und zwar weil die reine Humussäure den p_H-Wert der Gemische stark erniedrigte. Für die Bildung von montmorillonitartigen Strukturen ist ja, wie bereits erwähnt, ein saures Milieu ungeeignet. Es wurden deshalb dem Boden ausser der Humussäure auch noch Humate mit steigenden p_H's zugegeben.

Ausführung des Versuches:

Ausgegangen wurde auch hier von der eher beschriebenen Lösung Merckscher Humussäure. (Siehe Seite 59). Sie wurde vor der Zugabe zum Boden mit Natronlauge auf die in der dritten Spalte der Tabelle 35 angegebenen p_H-Stufen neutralisiert.

Für diesen Versuch kam der schwerere Boden No. 2 zur Verwendung. Er enthielt im natürlichen Zustand 3,57% Humus. Die Zugabe in diesem Versuch war 30 cm³ der genannten Suspension zu 10 g oxydierten Boden. Das kommt mit einem Humusgehalt von 2,88% überein.

Die Fixierbestimmung wurde auch hier an 10 g Boden unter Zugabe von 7,5 cm³ KCl-Lösung, welche 15 mg K⁺ enthielt, ausgeführt.

Die erhaltenen Werte sind neben denen des Originalbodens in Tabelle 35 zusammengestellt.

TABELLE 35.

Boden	Humus- zugabe %	p _H des Humates	p _H des Boden- Humusgemisches	Gefundenes Kalium mg K ⁺	Fixierung mg K ⁺ /10 g Boden
Originalboden .	-	-	6,3	9,9	6,0
Oxyd. Boden .	-	-	4,82	15,7	0,2
„ „ .	2,88	2,60	3,83	15,6	0,3
„ „ .	2,88	6,65	5,76	15,5	0,4
„ „ .	2,88	10,90	7,11	16,3	-0,4

Aus den Fixierwerten in der letzten Spalte der Tabelle geht hervor, dass der Humus weder bei tiefem, noch bei hohem p_H imstande war, den zerstörten Hydrolysefilm zu regenerieren. Die Fixierwerte sind im Vergleich mit dem des Originalbodens so gering, dass ihnen im Hinblick auf die Genauigkeit der Analyse keine Bedeutung zugemessen werden kann.

Obwohl der Humus also die Blockade der Gitter nicht lösen konnte, hatte er sich aber doch stark an die Tonfraktion gebunden. Dies war daraus zu ersehen, dass selbst bei den Gemischen mit hohen p_H-Werten die Perkolate nur ganz schwach lichtgelb gefärbt waren und also keine nennenswerten Humusmengen aus dem Boden ausgespült worden waren.

Bei diesen beiden Versuchen wurde, wie gesagt, in Nachfolge von anderen Untersuchern, die innige Mischung vom Humus mit dem Tonboden durch eine 6-malige Trocknung bei 70° C hervorgerufen. Es zeigte sich jedoch, dass dieser stetige Wechsel von Temperatur und Feuchtigkeit für die Einstellung eines stationären Zustandes im Boden — und als solche muss ja die Neuorientierung des Bedeckungsfilmes gesehen werden — ungeeignet ist.

In ausführlichen Untersuchungen fanden Hudig und Reesema (64), dass die Umstände für die Bindung von Humus mit Ton dann sehr günstig sind, wenn sich das Gemisch in mässiger Feuchtigkeit (Krümmelzustand) und bei nicht zu tiefer Temperatur befindet (30° C). Die Einstellung eines stationären Krümmelzustandes dauerte unter diesen, den natürlichen Umständen am Feld sehr ähnlichen Bedingungen, ca. eine Woche.

Auch für die Neuorientierung des Hydrolyse-Humusfilmes zeigt sich nun diese Behandlungsmethode sehr geeignet. In einem diesbezüglichen Versuch hatten sich nach kurzer Zeit in einigen Humus-Tongemischen die, durch die Oxydation zerstörten Hydrolysefilme, wieder weitgehend regeneriert, wie aus folgendem hervorgehen möge.

Ausführung des Versuches:

Zur Verwendung kam einerseits wie im vorigen Versuch der oxydierte Boden No. 2, andererseits die auf Seite 59 beschriebenen Lösungen der Merckschen Humussäure und der des Eisen- und Aluminiumhumates. Ausserdem wurde ein Natriumhumat durch Neutralisation der Humussäure mit Natronlauge bis auf ein p_H von 6,5 hergestellt und in den Versuch einbezogen.

Der oxydierte Boden No. 2 war ziemlich sauer, (p_H 5,1), sodass die Humus-Tongemische nicht über einen p_H -Wert von 5,6 hinauskamen. Es galt hier dasselbe wie im vorigen Versuch, nämlich dass dieses saure Milieu für eine montmorillonitartige Regeneration des Hydrolysefilmes ungeeignet war. Aus diesem Grund wurde die ganze Serie der Humus-Tongemische doppelt angesetzt und der einen Reihe je 1% Kalziumkarbonat (Praezipitat Schering & Kahlbaum) auf den Boden berechnet, zugesetzt. Die Humuszugabe war in diesem Versuch ebenfalls 1%.

Die diversen Gemische (Siehe Tabelle 36) wurden nun an der Luft bis zu einem feuchten Krümmelzustand eingetrocknet und zwar unter oftmaligem Mischen und Rühren. In verschlossenen Glasflaschen kamen dann diese Proben in einen Thermostat, wo sie bei einer Temperatur von 30° C zwei Monate verblieben. Nach dieser Frist wurden sie an der Luft getrocknet und gesiebt. Die Bestimmung des Fixiervermögens erfolgte auf die übliche Art.

Aus den Resultaten in Tabelle 36 ist nun das folgende zu sehen.

TABELLE 36.

Boden resp. Gemisch.	Fixierwerte in mg K ⁺ /20 g Boden	
	Ohne CaCO ₃ -Zugabe	Mit CaCO ₃ -Zugabe
Originalboden	15,0	—
Oxyd. Boden, nicht gekrümmt	3,9	—
„ „ nur gekrümmt	5,1	8,9
„ „ + 1% Na-humat gekr.	5,0	9,0
„ „ + 1% Fe-humat gekr.	4,6	9,0
„ „ + 1% Al-humat gekr.	4,1	8,7

Der unveränderte Originalboden fixierte 15 mg K⁺ und übertrifft damit die anderen Bodenpraeparate weit. Die Oxydation reduzierte diesen Wert auf 3,9 mg, hatte also auch hier eine starke Gitterblockade zur Folge. Letztere hatte sich durch das alleinige feuchte Stehen ohne Kalkzusatz ein wenig gelockert. Die Zusätze der drei Humuspraeparate ohne CaCO₃ hatten auf die Fixierwerte, also auf die Einwanderungsmöglichkeiten der Kaliumionen praktisch keinen Einfluss.

Ganz anders liegt jedoch der Fall bei den bekalkten Bodenproben und Gemischen. Ihr Fixiervermögen war während des langen Stehens in gekrümmelem Zustand, bis über die Hälfte von den des Originalbodens angestiegen. Dabei ist es sehr auffällig, dass der Anstieg bei allen bekalkten Bodenproben ungefähr gleich stark war.

Diese Zunahme der Kalieinwanderung in die Gitter muss durch eine Lockerung der anorganischen Bedeckungsschichte bedingt sein. Diese Lockerung kann im Hinblick auf die früher besprochenen Lösungsversuche und des anwesenden Überschusses an koagulierenden Kalziumionen, nicht in einer Lösungserscheinung gesucht werden. Sie

muss auf einer Neuorientierung der anorganischen Kolloide beruhen. Die Tatsache nun, dass diese Neuorientierung einerseits an den Überschuss von Kalziumkarbonat, also einen hohen p_H -Wert gebunden ist und dass sie sich andererseits an den Gittereingängen abspielt, weist wohl sehr deutlich auf die Bildung *montmorillonitartiger Strukturen in der Hydrolyseschichte* hin.

Trotz der sehr normalen Druck- und Temperaturverhältnisse spielte sich diese Strukturbildung in verhältnismässig kurzer Zeit ab. Möglicherweise ist dies daran zuzuschreiben, dass das dem Montmorillonit so ähnliche Glimmergitter als Kristallisationskern dienen kann.

Unter der Annahme dieser Vorgänge ist es auch verständlich, dass der zugegebene Humus auf diesen Aufbau der neuen Strukturen an das Gitter keinen nennenswerten Einfluss ausübt, wie das aus den Zahlen der Tabelle 36 hervorgeht. Diese Neuorientierung nimmt ja innen am Mineralkern, unter den Einfluss der Gitterkräfte ihren Ausgang, während der Humus sich aussen an die noch nicht orientierte Kolloidschichte anlegt und somit in erster Instanz nicht an der Neuorientierung mitwirken kann. Erst wenn letztere durch die anorganischen Kolloide bis zum Humus durchgedrungen ist, werden sich die organischen Kolloide selbst zu den lockeren anorganischen Strukturen richten und durch weiteres Binden freier anorganischer Kolloide aus der Lösung, sich teilweise in den Hydrolysefilm einbauen können.

Aus all diesen Versuchen geht hervor, dass der Humus selbst zwar nur schwach oder gar nicht *richtende* Einflüsse auf die anorganischen Kolloide ausübt, dagegen aber durch seine stark *bindenden* Kräfte ein wichtiger Baustein des Hydrolyse-Humusfilmes ist.

f. Die Auswirkung künstlicher Humuspräparate.

Die Auswirkungen, welche Zugaben von Humusstoffen auf die natürlichen Ackerböden haben, sind in der meisten Hinsicht sehr günstig. Soweit es sich dabei um stabile Humusstoffe handelt, also solche, die gegen chemische Einflüsse resistent sind, den Mikroorganismen nicht mehr als Nahrung dienen können und daher im Boden unverändert verbleiben, beruht die günstige Wirkung auf dem aggregatbildenden Vermögen dieser Stoffe, dessen Folge dann wieder ein guter Krümmelzustand mit all seinen günstigen Eigenschaften ist.

Da die Aggregatbildung auf dem Zusammenkleben von Tonteilchen beruht und also auch wieder seinen Ausgang an der Oberfläche dieser Teilchen, den Hydrolyse-Humusschichten nimmt, ist es in Bezug auf die irreversible Festlegung des Kalis von grosser Bedeutung zu wissen, ob und wenn ja, wie das Fixiervermögen der natürlichen Böden durch eine Zugabe von stabilen Humusstoffen beeinflusst wird.

Hierüber ist in der Literatur nur eine Angabe bekannt. Sie stammt

von Barbier (8). Dieser Forscher fand, dass eine Zugabe von, aus Boden extrahierten Humusstoffen das Fixiervermögen erniedrigt, andererseits aber nicht imstande ist, das fixierte Kalium wieder zu mobilisieren. Er hatte hierbei also scheinbar auch mit einer Blockade der Gitter zu tun, die in dem Fall von den Humuskolloiden hervorgerufen wurde.

Es ist bekannt, dass nicht alle Tonböden auf die gleiche Weise auf eine Humuszugabe reagieren. Im allgemeinen verläuft die Bedeckung der Tonoberflächen mit dem Humusstoff bei den kalkreichen Böden langsamer als bei den mehr sauren Böden. Dies hängt damit zusammen, dass der Ton bei Anwesenheit von viel Kalk stärker koaguliert ist.

Ebenso wie die Art des Bodens, war auch anzunehmen, dass die Art des Humusstoffes auf die gegenseitige Reaktion und damit für das vorliegende Problem von Bedeutung ist. Besonders in Bezug auf eine Blockade musste die Grösse der primären Humusteilchen eine Rolle spielen, ebenso vielleicht seine Struktur.

Um diese Fragen orientierend zu beantworten ist eine grössere Versuchsserie angesetzt worden.

Die verwendeten Böden stammen alle aus der Gruppe I. Als kalkarme Vertreter wurden die Böden 1 und 2 und als kalkreiche die Böden 3 und 5 gewählt. Ausserdem standen zwei Humuspraeparate zur Verfügung. Erstens die kleinemolekulare Humussäure von Merck, welche hauptsächlich graphitsäureähnliche Strukturen enthält und zweitens das grossmolekulare Praeparat X-2 (Siehe auch Seite 59 und 76). Beide Praeparate haben eine starke Tendenz sich mit dem Ton zu binden. Für X-2 war festgestellt worden, dass eine Zugabe von 0,1% Humus, berechnet auf das Bodengewicht genügt, um eine starke Verbesserung der Bodenstruktur zuwege zu bringen. In den vorliegenden Versuchen wurden neben dieser sehr geringen Zugabe von 0,1% auch noch eine viel höhere und zwar von 1% angewendet.

Ausführung des Versuches:

Die beiden Humuspraeparate waren in ihrer ursprünglichen Form nicht direkt miteinander vergleichbar. Das Praeparat X-2 war mit Ammoniumionen gesättigt, während das Merck'sche Praeparat Humussäure war. Um beide vergleichbar zu machen, wurde letztere mit NH_4OH bis zu einem pH von 7 neutralisiert.

Lufttrockene Bodenproben wurden dann mit der berechneten Humusmenge gemischt und durch langsames Zuspritzen von fein zerstäubtem Wasser so lange unter fortwährendem Rühren und Mischen angefeuchtet, bis eine lockere, nicht zu trockene Krümmelung entstanden war. Danach blieben die Proben auch hier wieder in geschlossenen Flaschen in einem Thermostat von 30° C zwei Monate stehen und wurden dann an der Luft getrocknet und gesiebt.

Die Bestimmung der Kalifizierung erfolgte auf die übliche Art an Einwagen von 20 g Boden, unter Zugaben von je 20 mg K^+ als KCl in 15 cm^3 Lösung, — mit und ohne Trocknung bei 70° C.

Tabelle 37 enthält die mit X-2 erhaltenen, Tabelle 38 die mit Merckhumus gefundenen Resultate.

Ein kurzer Überblick über diese zwei Tabellen bringt ans Licht, dass die Zugabe von Humus das Fixiervermögen in allen Fällen erniedrigt hat. Offenbar können die Gittereingänge also auch von den Humuskolloiden, in Bezug auf das Eindringen der Kaliumionen blockiert werden.

Das stimmt also mit den Befunden von Barbier überein.

TABELLE 37.

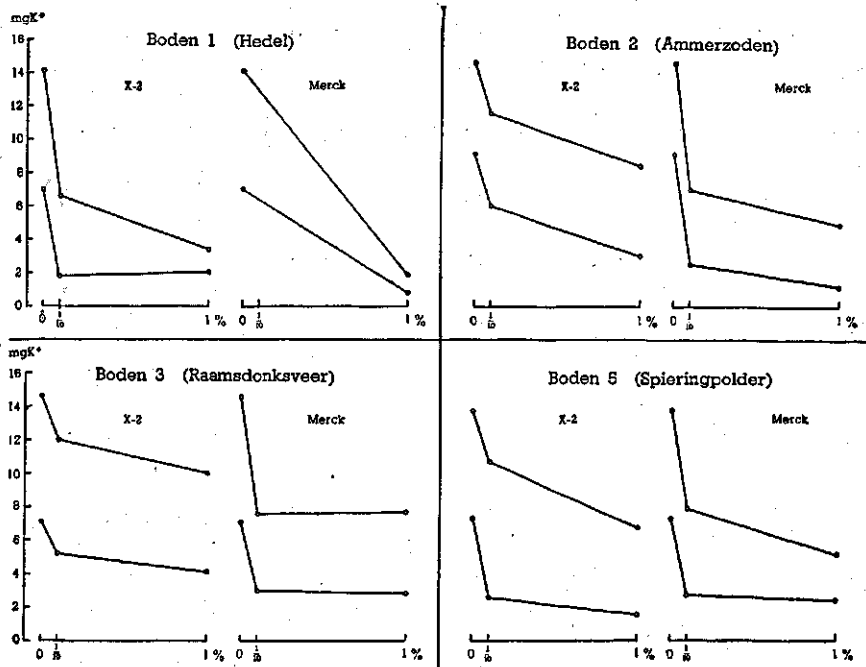
No.	Boden	Behandlung	Fixierwerte nach Zugaben von Praeparat X-2 in mg K ⁺ /20 g Boden		
			0	0,1%	1%
1. Hedel		16 St. nass	7,0	1,8	2,0
		Trocknung 70° C	14,1	6,6	3,4
2. Ammerzoden		16 St. nass	9,1	6,0	3,0
		Trocknung 70° C	14,6	11,6	8,4
3. Raamsdonksveer		16 St. nass	7,1	5,2	4,1
		Trocknung 70° C	14,6	12,0	10,0
5. Spieringpolder		16 St. nass	7,3	2,6	1,5
		Trocknung 70° C	13,8	10,7	6,7

TABELLE 38.

No.	Boden	Behandlung	Fixierwerte nach Zugaben von Merckhumat in mg K ⁺ /20 g Boden		
			0	0,1%	1%
1. Hedel		16 St. nass	7,0	-	0,8
		Trocknung 70° C	14,1	-	1,9
2. Ammerzoden		16 St. nass	9,1	2,5	1,2
		Trocknung 70° C	14,6	7,0	4,9
3. Raamsdonksveer		16 St. nass	7,1	3,0	2,8
		Trocknung 70° C	14,6	7,6	7,7
5. Spieringpolder		16 St. nass	7,3	2,7	2,4
		Trocknung 70° C	13,8	7,9	5,1

All diese Zahlen sind zur besseren Übersicht in Figur 8 graphisch vorgestellt. Jedes Fach in dieser Figur enthält die Diagramme eines Bodens. Die linke Figur bezieht sich dann jeweils auf das Humuspraeparat X-2, die rechte auf das Merckhumat. Auf der Abszisse sind die Humusgaben in %, auf der Ordinate die, von 20 g Boden aus 20 mg K⁺ fixierten Kalimengen in mg K⁺ angegeben. Die obere Linie stellt jeweils die Werte nach der Trocknung, die untere die Werte nach 6-stündiger nasser Einwirkung des Kalisalzes vor.

All diese Linien sind nach unten abgeknickt, d.h. dass die kleine Humusgabe von 0,1% eine relativ starke Gitterblockade zur Folge hat,



Figur 8

die grössere dagegen eine relativ schwächere. M.a.W. die ersten kleinen Humusmengen, welche mit dem Boden in Berührung kommen, haben die stärkste blockierende Wirkung. Weiter zugegebene Humusmengen können an der Blockade nicht, oder nur schwach teilnehmen. So hat die Erhöhung der Humusgabe auf das 10-fache nur in manchen Fällen ein weiteres Sinken des Fixiervermögens zur Folge, es steht aber in einem sehr ungünstigen Verhältnis zu der grossen Mehrzugabe. In manchen Fällen hat letztere überhaupt keinen Einfluss. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das Kalisalz in der Nässe, also ohne Trocknung auf den Boden einwirkt. Dies ist nun ein wichtiger Umstand, denn es wurde bereits mehrmals konstatiert, dass gerade diese, ohne Trocknung erhaltenen Fixierwerte mit den Wahrnehmungen in der Praxis besonders gut korrelieren.

An Hand dieser Zahlen ist also zu erwarten, dass bei einer Anwendung solcher Humuspräparate am Feld, mit einer Zugabe von 0,1%, auf Boden berechnet, bereits sehr günstige Resultate erreicht werden und dass in vielen Fällen eine höhere Humusdüngung nicht mehr rendabel sein wird.

Dies gilt für beide Humuspräparate, wobei allerdings Boden 2 mit dem Präparat X-2 eine, wenn auch schwache Ausnahme macht. Bei ihm erniedrigt 0,1% X-2 den Fixierwert (ohne Trocknen) von 9,1 auf 6 mg K⁺ per 20 g Boden. Wird dagegen 1% X-2 zugesetzt, dann

sinkt die Fixierung auf 3 mg K^+ ab. Die Mehrzugabe hat also hier tatsächlich noch eine starke Verbesserung zur Folge. Es ist hierbei zu bedenken, dass diese Wahrnehmungen zwar besagen, dass 0,1% X-2 für die praktisch erreichbare Verbesserung zu wenig ist, aber nicht, dass 1% für diese Verbesserung nötig ist. Im Gegenteil, — die bei den anderen Böden allgemein konstatierte starke Auswirkung der kleinen Humusmenge macht es sehr wahrscheinlich, dass auch beim Boden 2 eine weitere *kleine* Erhöhung auf z.B. 0,2% Humus, die Auswirkung der einprozentigen Gabe bereits stark nähern wird.

Es ist die Aufgabe späterer Untersuchungen, diese und andere Detailfragen zu lösen.

Von Wichtigkeit ist es nun, die absolute Erniedrigung des Fixiervermögens durch den Humus zu prüfen. Diese ist es ja, die für die praktische Landwirtschaft in Bedeutung an erster Stelle steht.

Die 4 untersuchten Böden hatten ein besonders starkes Fixiervermögen, das bei der Bestimmung ohne Trocknung, zu einer Festlegung von 7 bis 9 mg aus 20 mg K^+ führte. Die Zugabe von 0,1% X-2 erniedrigte diese Werte auf 2, 6, 5 und $2\frac{1}{2}$ mg. Der kleinemolekulare Merckhumus bringt es sogar bei allen Böden auf $2\frac{1}{2}$ —3 mg.

Nun lässt sich an Hand der Tabelle 4 ein Vergleich dieser Werte mit denen, der schwach und gar nicht fixierenden Böden aus Gruppe II und III ziehen. Die Tonböden der Gruppe II (No. 11 bis 16) fixieren 1 bis 4,5 mg, die der Gruppe III (No. 23 bis 27) 0,4 bis 2,9 mg K^+ . Die Humuszugabe von 0,1% hat das Fixiervermögen der Böden aus Gruppe I also auf ein Niveau reduziert, das ungefähr mit den der Gruppe II übereinkommt. Nun gehören aber zur Gruppe II jene Böden, die zwar eine, der Kaliumaufnahme durch die Pflanzen entsprechende Kalidüngung benötigen, die aber dieses Düngekali nicht so stark festlegen, dass es den Pflanzen unzugänglich wird. Die Humuszugabe hat also auf den Kaliumhaushalt der fixierenden Böden eine sehr günstige Auswirkung und zwar in sofern, als sie eine fortlaufende Fixierung des Kalis im Ackerboden, welche besonders am Ende des Pflanzenwachstums Kaliummangel zur Folge hat, mehr oder weniger stark hemmt. Das bringt in diesen Böden eine gleichmäßigere Kaliumversorgung der Pflanzen während der Vegetationsperiode zustande.

Dabei darf allerdings nicht aus dem Auge verloren werden, dass das Fixiervermögen der Böden durch die Gitterblockade nicht verschwunden ist. Der Eintritt der Kaliumionen ist nur erschwert. Der Kaliumhaushalt dieser Böden ist dadurch immer noch ein ganz anderer als der der Böden aus der zweiten Gruppe. Letztere können zwar, wie früher erwähnt, knapp nach der Düngung etwas Kalium oberflächlich fixieren, — als Folge der plötzlichen hohen Kaliumkonzentration in der Bodenlösung, — dieses Kalium kann aber im Laufe der Vegetationsperiode durch die Pflanzen wieder aufgenommen werden. (Siehe Seite 27 und 28).

Anders liegt der Fall aber bei den mit Humus behandelten Böden der Gruppe I. Sie fixieren zwar, dank der Humusgabe, auch schwach, aber das fixierte Kalium wandert tief in die armen Gitter ein und ist überdies auch nach aussen hin durch die blockierende Humusschicht abgeschlossen, sodass die Möglichkeit einer Aufnahme durch die Pflanzenwurzeln wohl nihil ist, im Vergleich zu der bei den Böden der zweiten Gruppe.

Diese starke Festlegung bringt es auch mit sich, dass die mit Humus behandelten Böden der Gruppe I immer noch eine grössere Kalidüngung benötigen, als die aus Gruppe II. Besonders in der ersten Sättigungsperiode steht ja das fixierte Kalium den Pflanzen praktisch gar nicht zur Verfügung. Zweifellos muss also der grosse Vorteil der Humusdüngung, besonders in der genannten ersten Periode, in den günstigen Kultur- und Ertragsmöglichkeiten und nicht in sofortiger Kalidüngerersparnis gesucht werden. Letztere wird sich erst nach einer längeren Sättigungsperiode äussern können, wobei das Düngeneiveau aber auch dann später, das der Gruppe II niemals unterschreiten darf.

Spätere Untersuchungen müssen auch hier über Detailfragen nähere Aufschlüsse bringen.

g. Das Wesen und die Wirkung der Säureextraktion.

Die zwei voneinander grundverschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kalireichtums von Böden, welche gegenwärtig an Versuchstationen angewendet werden, sind erstens die Bestimmung des, von Keimpflanzen aufnehmbaren Kalis nach Neubauer und zweitens die Kaliextraktion mittels chemischer Lösungen, meist schwacher Säuren.

Die Arbeiten von Wiessmann und Lehmann (137) haben ans Licht gebracht, dass die Wurzeln der Keimpflanzen dem Boden viel mehr Kalium entziehen können als die Behandlung mit schwacher Salzsäure. Auch die Versuche von Schachtschabel (105), Chamina (24), Hoagland und Martin (60) u.a. zeigen, dass nicht nur das ursprünglich in den Mineralen anwesende Kalium, sondern auch zum Teil das fixierte Kali von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen werden kann, während das bei den Laboratoriumversuchen nicht, oder nur in sehr geringem Mass, der Fall ist.

Für Massenuntersuchungen zwecks Düngeadvisen ist die Keimpflanzenmethode nach Neubauer immer noch ziemlich zeitraubend und dadurch kostspielig. Dagegen stehen die Werte, welche mit der rascheren und billigeren Säureextraktion erhalten werden, in Bezug auf ihre praktische Verwertbarkeit bei Tonböden, bisher noch auf sehr schwachen Füßen.

Die im folgenden behandelten Extraktionsversuche sollen einen Einblick in die Vorgänge geben, welche sich bei der Säurebehandlung im Boden abspielen und sollen es möglich machen zu beurteilen, inwieweit der Kalireichtum eines Bodens in den, durch die Säureextraktion erhaltenen Werten zum Ausdruck kommt.

Bei der fortlaufenden Durchwaschung eines Tonbodens mit verdünnter Salzsäure zeigt sich immer, dass in den ersten Flüssigkeitsmengen viel Kalium anwesend ist und dass im Laufe der weiteren Extraktion stets weniger Kalium freikommt, bis schliesslich ein konstanter Wert erreicht wird, der nicht mehr abnimmt. In den ersten Säuremengen ist vor allem dasjenige Kalium enthalten, das am Adsorptionskomplex austauschbar gebunden war, neben ein wenig Kalium, das durch die Hydrolyse der Kaliminerale freikam. In den späteren Säuremengen kommt nur mehr das Hydrolysekali vor, da der Angriff der Mineraloberflächen durch die Säure natürlich fortlaufend weitergeht. Dabei bestimmt der Kaliumreichtum dieser Oberflächen und die Schutzwirkung der entstehenden Restschichte, wieviel Kalium in Lösung gebracht wird.

Die durch die Säure freigemachte Kaliummenge ist also nicht nur eine Funktion des Kaligehaltes und der Stabilität der hydrolysierten Mineraloberflächen, sondern auch eine Funktion der Zeit. Bei vergleichenden Extraktionsversuchen muss also streng auf eine konstante Einwirkungszeit geachtet werden.

In Bezug auf den Einfluss, welche das Entstehen der Restschichte auf die extrahierten Kalimengen hat, (nun abgesehen vom adsorptiv gebundenen Kali), gilt folgendes:

In den ersten Augenblicken der Extraktion, in welchen noch keine Restschichte gebildet ist, wird die hydrolytisch abgespaltene Kaliummenge dem Kalireichtum der Mineraloberfläche entsprechen. Ausserdem ist vielleicht noch eine schwache Kaliauswanderung aus dem Gitterinneren möglich. Letztere wird beim ersten Auftreten der Restschichte, also praktisch sofort stillgesetzt. Weiterhin wird der Einfluss der schützenden Restschichte auf das Freiwerden des Kalis immer grösser, sodass also der andere Faktor, nämlich der Kaligehalt der Minerale, immer mehr an Bedeutung verliert. Die Bildung der blockierenden Restschichte ist ja vom Kaligehalt des Minerals vollkommen unabhängig. Es war also die Frage, ob der Sättigungszustand der Minerale in den von der Säure freigemachten Kalimengen zum Ausdruck kommt.

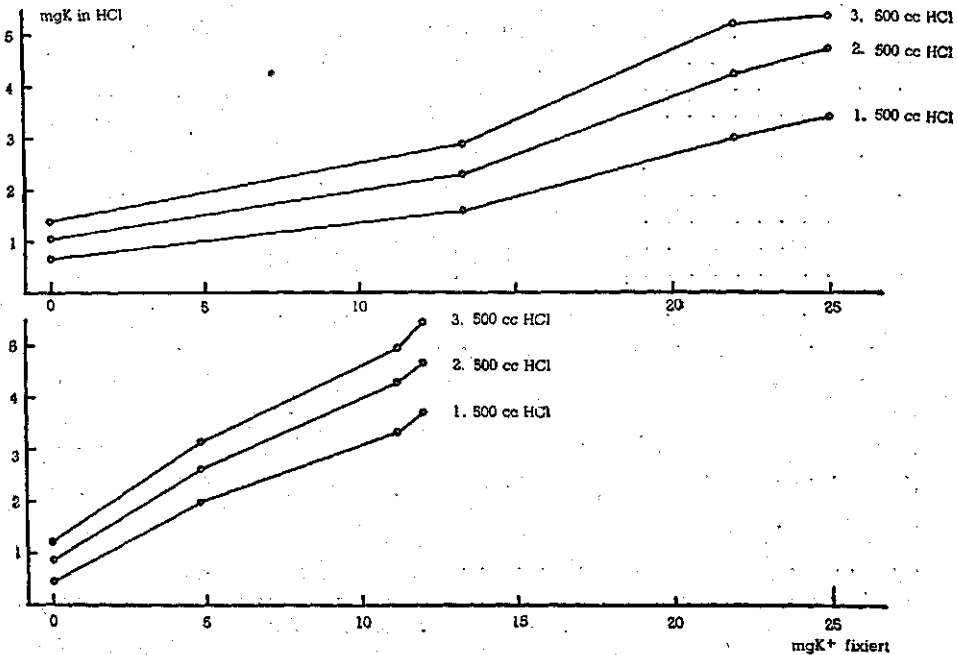
Die im folgenden beschriebenen Experimente erbrachten Hinweise darauf, dass dies nicht der Fall ist. Der erste Versuch war so eingerichtet, dass an Proben desselben Bodens, welche vorher mit steigenden Kalisalzmengen eingetrocknet worden waren, der Verlauf der Kaliabgabe bei der Säureextraktion nachgegangen wurde.

Ausführung des Versuches:

Je 20 g Boden wurden mit 0–20–80–200 mg K^+ per 15 cm³ Lösung bei 70° C eingetrocknet und danach das bewegliche Kalium auf die gebräuchliche Art bestimmt. Daraus liess sich die Kalisättigung der einzelnen Proben berechnen. Anschliessend daran folgte eine dreimalige Perkolatation mit je $\frac{1}{3}$ Liter Salzsäure 0,1 N, unter genauer Einhaltung der Durchlaufzeit von 3 Stunden je $\frac{1}{3}$ L. Säure. In jedem dieser Teilperkolate erfolgte eine Kalibestimmung.

Dieser Versuch wurde einerseits mit humushältigem Boden No. 1, andererseits mit demselben jedoch oxydierten Boden angesetzt.

Tabelle 39 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate. Sie sind ausserdem in Figur 9 graphisch dargestellt. In dieser Figur sind



Oben: Originalboden. Versuch A.
Unten: Oxydierter Boden. Versuch B.

Figur 9

jeweils auf der Abszisse die von Boden fixierten und auf der Ordinate die bei den 3 HCl-Perkolationen abgegebenen Kalimengen in mg per 20 g Boden aufgetragen.

Der Originalboden (Versuch A) hat natürlich aus den verschiedenen Kalizugaben viel mehr Kalium festgelegt als der humusfreie Boden, was sich in der Figur 9 in der weiteren Ausstreckung der Linien nach rechts kennmerkt.

Um nun vorerst auf den Originalboden einzugehen, fällt es auf, dass mit dem ersten halben Liter Säure, mit steigendem Gehalt an fixiertem

Kali auch steigende Mengen dieser Ionen gelöst werden. Es sei darauf hingewiesen, dass an dem Adsorptionskomplex kein Kalium gebunden war, da dieses ja bereits bei der Perkolation mit Ammonazetat entfernt worden ist. Das in der Säure gefundene Kalium war also hydrolytisch unter Einwirkung der hohen Wasserstoffionenkonzentration abgespalten worden.

TABELLE 39. Werte in mg K⁺ per 20 g Boden

Kalizugabe	Fixierung	Durch HCl freigesetztes Kalium			
		1. 500 cm ³	2. 500 cm ³	3. 500 cm ³	Total
<i>Originalboden. Versuch A.</i>					
a. 0	—	0,67	0,38	0,34	1,39
b. 20	13,4	1,58	0,67	0,61	2,86
c. 80	25,0	3,33	1,30	0,64	5,27
d. 200	22,0	2,96	1,22	0,93	5,11
<i>Oxydierter Boden. Versuch B.</i>					
a. 0	—	0,43	0,42	0,33	1,18
b. 20	4,8	1,97	0,63	0,53	3,13
c. 80	11,2	3,33	0,95	0,63	4,91
d. 200	12,0	3,71	0,95	0,80	5,46

Auch in den zweiten und dritten halben Litern kommen die Unterschiede in der Kalisättigung noch einigermaßen zum Ausdruck.

Zieht man von den Werten der teilweise gesättigten Proben jeweils die der ungedüngten (a.) ab, dann erhält man diejenigen Kalimengen, welche vom fixierten Kalium stammen. Sie sind, ausgedrückt in % der fixierten Kalimengen, für die beiden Versuchsreihen in Tabelle 40 angegeben.

TABELLE 40. Werte in % der fixierten Kalimenge

	1. 500 cm ³	2. 500 cm ³	3. 500 cm ³	Total
<i>Originalboden. Versuch A.</i>				
b.	6,8	2,2	2,0	10,1
c.	10,6	3,7	1,2	15,5
d.	10,4	3,8	2,7	16,9
<i>Oxydierter Boden. Versuch B.</i>				
b.	32,0	4,4	4,1	40,6
c.	25,9	4,7	2,7	33,3
d.	27,3	4,4	3,9	35,6

Der erste halbe Liter Säure kann also 6,8 bis 10,4% des fixierten Kalis wieder freimachen. Im zweiten halben Liter sind diese Werte bereits auf 2,2 bis 3,8%, im dritten noch stärker auf 1,2 bis 2,7% gesunken. Dieselbe Tendenz ist ebenfalls in den absoluten Werten in Tabelle 39 zu sehen.

In diesem Absinken der Kaliabgabe kommt also die Bildung der schützenden Restschichte durch die Salzsäurebehandlung sehr deutlich zum Ausdruck. Sie hemmt das Fortschreiten der Hydrolyse in stets stärkerer Masse und blockiert zugleich die Gittereingänge, sodass die im Gitter beweglichen Kaliumionen nicht in die Lösung austreten können.

Im zweiten Teil der Tabellen 39 und 40 und der Figur 9 sind dieselben Werte für den oxydierten Boden wiedergegeben. Da in diesen Proben die Gittereingänge durch die Oxydation bereits zum Teil blockiert waren, fand hier, bei denselben Düngegaben, eine viel geringere Kalifestlegung statt. (Zweite Spalte der Tabelle 39).

Im übrigen hat sich das Bild aber nicht essentiell geändert. Auch hier bringt der erste halbe Liter Säure das meiste Kalium in Lösung. Wieder ausgedrückt in Prozente der fixierten Kalimenge, sind diese Werte viel höher als beim Originalboden. (Tabelle 40). Im ersten halben Liter kommen selbst 25–32% des fixierten Kalis wieder frei. Dieser Prozentsatz nimmt in den nächsten Teilperkolationen ab, bleibt aber immer noch höher als bei denen des Originalbodens.

Die Ursache dieses grossen Unterschiedes liegt natürlich darin, dass der oxydierte Boden viel weniger Kalium fixiert hatte, nicht aber in den absoluten Kalimengen, die freikamen. Sie sind in beiden Versuchsreihen weitgehend *gleich*. Dies ist ein sehr wichtiger Umstand.

Die Hydrolyse hatte also in beiden Fällen ungefähr dieselben Kalimengen frei gemacht, obwohl die Sättigung im Originalboden viel höher war als im oxydierten Boden. Da die Hydrolysebedingungen in beiden Fällen vollkommen vergleichbar waren, weist diese Übereinstimmung der Werte darauf hin, dass die Salzsäure in beiden Böden Mineraloberflächen antraf, deren Kalisättigung gleich war. Letztere ist also unabhängig von der fixierten Kalimenge.

Das ist aus dem früher beschriebenen Mechanismus der Kalifixierung auch zu verstehen. Die Vorbehandlung war ja in den beiden Versuchsreihen ganz gleich. Die Bodeneinwägen wurden ganz bestimmten Kaliumkonzentrationen und derselben Trocknung bei 70° C ausgesetzt. Dabei strebte das Gitter der Kaliminerale und in erster Instanz seine Oberfläche, ein Gleichgewicht mit dieser Aussenkonzentration an. In dieser Einstellperiode konnte der Originalboden zwar mehr Kalium in sein Mineralinneres abführen — fixieren, — wodurch sich sozusagen die Sättigungsfront tiefer in das Gitterinnere verschieben konnte als bei den teilweise blockierten Mineralen des oxydierten Bodens. Die Oberflächen waren aber schliesslich in der letzten Trockenperiode mit der, in beiden Fällen gleich stark ansteigenden Kaliumkonzentration durch die Trocknung, insoferne im selben Gleichgewicht, als die Kalieinwanderung durch das Erreichen des kritischen Dehydratationspunktes in einem, für beide Böden gleichen Moment abgebrochen wurde.

Aus dieser gleichen Vorbehandlung resultierten also auch gleiche Sättigungszustände der übrigens verschiedenen Mineraloberflächen und es ist somit erklärlich, dass eine ebenfalls wieder gleiche Säurebehandlung in ihrem Beginn auch gleiche Kaliummengen aus diesen Oberflächen freimacht. Dass bei hoher Oberflächensättigung mehr Kalium in Lösung geht als bei niedriger ist selbstverständlich.

Im weiteren Verlauf der Hydrolyse spielt die entstehende Restschichte, wie erwartet eine immer grössere Rolle und zwar in dem Sinn, dass sie nach und nach der *limitierende* Faktor für den hydrolytischen Angriff und damit für die Kaliabspaltung wird.

Obwohl also die wirkliche Sättigung der Minerale in den beiden vorliegenden Versuchsreihen ganz ungleich stark war, lieferte die Säureextraktion doch dieselben Werte.

Weiterhin ist aus diesen Resultaten zu sehen, dass der Humus auf die Hydrolyse keinen merkbaren Einfluss ausübt. Durch die Säurebehandlung werden natürlich die Sesquioxidverbindungen zwischen Humus und Ton zum Grossteil zerstört werden, aber auch, wenn der Humus dann regellos um die Tonteilchen niederschlägt, kann er die letzteren doch nicht vor dem weiteren Angriff der kleinen Wasserstoffionen beschützen, wie das die anorganische Restschichte in so hohem Masse ist.

Eine weitere Versuchsreihe hat diesen hier beschriebenen Sachverhalt bestätigt. Sie wurde mit dem Ziel angesetzt, einen Vergleich der Versuche A und B möglich zu machen. Dies konnte nicht ohne weiteres geschehen, da ja die Minerale des oxydierten Bodens, im Gegensatz zu denen des humushältigen, von der blockierenden Humusrestschichte umgeben waren. Um nun diesen Vergleich möglich zu machen, wurde derselbe Boden so stark wie in Versuch A mit Kalium gesättigt und dann, vor der Säureextraktion mit der Humusrestschicht wie in Versuch B umgeben. Ein Vergleich dieses Versuches C mit Versuch B brachte den Einfluss der Kalisättigung der Minerale auf die Werte der Säureextraktion rein ans Licht.

Ausführung des Versuches:

Die Vorbehandlung des Bodens, welche aus einer Trocknung der Einwägen mit 0–20–80 und 200 mg K^+ , nachfolgender Perkolation mit Ammonazetat, Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und nochmaliger Perkolation mit Ammonazetat bestand, wurde auf Seite 61 bereits beschrieben. Nach dieser Vorbehandlung folgte eine den vorigen Versuchen gleiche, dreimalige Perkolation mit je $\frac{1}{2}$ Liter HCl 0,1 N, unter Einhaltung der Durchlaufzeit von genau 3 Stunden, wonach in diesen Teilperkolaten der Kaligehalt bestimmt wurde.

Die nach der Sättigung mit Kalium stattgefundenen Oxydation hydrolysiert auch etwas Kalium ab und bedingt dadurch ein Ansteigen der total freigekommenen Kalimenge im Vergleich zum Versuch B. Dieser Anstieg ist aber über den ganzen Versuch ziemlich konstant, wie aus der vierten Spalte der Tabelle 41 hervorgeht. Durch diese

Vorhydrolyse ist das Niveau der Säureextraktionszahlen etwas niedriger geworden. Wenn man das in Rechnung zieht, dann zeigt sich, dass die Säureextraktionszahlen den Unterschied in Kalisättigung zwischen den Bodenproben der Versuche B und C nicht ans Licht bringen.

TABELLE 41.

Versuch C

Werte in mg K⁺ per 20 g Boden

	Kalizugabe	Fixierung	Freigek. durch Oxydat.	Durch HCl freigesetztes Kalium			
				1. 500 cm ³	2. 500 cm ³	3. 500 cm ³	Total
a.	0	—	2,1	0,42	0,43	0,34	3,20
b.	20	13,7	2,1	0,72	0,72	0,41	3,95
c.	80	23,0 ¹⁾	3,0	1,92	1,03	0,49	6,44
d.	200	19,0	2,9	2,06	1,05	0,50	6,51

¹⁾ In diesen beiden Versuchen sind die Fixierwerte der Proben *c* mit der Zugabe von 80 mg K⁺ höher als in den Proben *d* mit der Zugabe von 200 mg K⁺. Diesem Zurückgehen der Werte kann keine reelle Bedeutung zugemessen werden, da die Fehlergrenze der Bestimmung von so grossen Kalimengen, diese geringen Unterschiede überdeckt.

So hat die Oxydation aus der unbehandelten Probe *a* des Versuches C, 2,1 mg K⁺ freigesetzt. Zieht man diesen Wert vom Totalwert derselben Probe (letzte Spalte der Tabelle 41) ab, dann kommt man auf 3,29 — 2,1 = 1,19 mg K⁺, also ca. den Totalwert der unbehandelten Probe von Versuch B (1,18). Der durch die Oxydation abhydrolysierte Mehrwert an Kalium lässt sich also ungefähr auf 2 mg K⁺ schätzen, sodass im Versuch C auch die Totalwerte der gedüngten Proben *b*, *c* und *d* um diesen Betrag reduziert werden müssen. Geschieht dies, dann kommen die Entzüge durch die Salzsäure in Versuch C ungefähr auf dasselbe Niveau wie die des Versuches B, selbst noch etwas tiefer.

Trotz der sehr ungleichen Sättigung der Minerale in diesen beiden Versuchen, brachte die Säureextraktion also praktisch dieselben Kalimengen in Lösung. Sie waren rein abhängig von der Vorbehandlung der Bodenproben.

Aus all diesen und vorhergehenden Versuchen ergibt sich, dass die von der Salzsäure freigesetzte Kalimenge ausschliesslich vom Zustand und vom Kalireichtum der Mineraloberflächen abhängig ist. Die Kalisättigung des Mineralinneren kommt in den Zahlen nicht zum Ausdruck. Dieser Umstand, dass nämlich die Vorbehandlung für die Säureextraktionszahlen bestimmend ist, ist die Erklärung für die Resultate zweier älterer Versuche, die hier kurz genannt werden sollen.

Im früher beschriebenen Sättigungsversuch auf Seite 94 (Tabelle

26) wurden die Proben A, O, Na und K anschliessend an die Fixierbestimmung mit je $\frac{1}{2}$ Liter HCl 0,1 N nachperkoliert, und die Kaliabgabe bestimmt. Es zeigte sich nun, dass der gesättigte Boden K, welcher in diesem Versuchsstadium noch 63 mg K^+ per 20 g Boden mehr als die anderen Proben enthielt, nur den minimalen Betrag von 0,42 mg K^+ mehr an die Salzsäure abgab. Wenn man nun bedenkt, dass der dort untersuchte Boden No. 2 ca. einen drei Mal so hohen Tongehalt hat als Boden No. 1 der Versuche A, B und C, dann wird es deutlich, dass die absoluten Kaliwerte der Säureextraktion in gar keinen Verhältnis zueinander stehen. Der schwerere Boden mit seiner grösseren hydrolysierbaren Oberfläche und seiner viel stärkeren Kalisättigung, hatte also durch seine Vorbehandlung weniger Kalium an den ersten $\frac{1}{2}$ Liter HCl abgegeben, als der leichte Boden mit weniger fixiertem Kali.

Der zweite Versuch ist auf Seite 97 beschrieben. (Tabelle 27). Dort wurde eine gesättigte und eine ungesättigte Probe des Bodens No. 4 einer sehr starken Salzsäurebehandlung unterworfen, die ca. $\frac{1}{5}$ des total anwesenden Kalis löste. Dabei gingen 27% des, bei der Sättigung fixierten Kalis mit in Lösung. Da bei jeder Sättigung die mineralen Aussenschichten verhältnismässig immer am meisten mit Kali angereichert werden, zeigen auch diese Resultate, dass sich die Einwirkung der Säure rein auf die Oberfläche der Minerale beschränkt und über den, für das vorliegende Problem so wichtigen Kalireichtum des Mineralinneren nicht nur keine Aufschlüsse gibt, sondern dieses Innere selbst durch eine starke Blockade in Bezug auf die Kaliumionen von der Lösung abschliesst.

Schliesslich soll hier noch an Hand einiger Versuchsergebnisse der Einfluss besprochen werden, den eine künstliche Humuszugabe auf die Salzsäurehydrolyse ausübt. Es besteht ja die Möglichkeit, dass der Humus welcher sich um die Tonteilchen legt, letzteren vor den Säureangriff schützt und dadurch vielleicht das Austreten der Kaliumionen aus den Gittern — wie das beim Austausch mit Natriumionen wahrgenommen worden ist (Tabelle 23) — erleichtert, resp. wenigstens im Anfang der Säureextraktion möglich macht.

In den Versuchsserien über die Auswirkung der künstlichen Humuszugaben auf die Kalifixierung wurden alle untersuchten Proben mit $\frac{1}{2}$ Liter Salzsäure 0,1 N nachperkoliert und in den Perkolaten der Kaligehalt bestimmt. All diese Werte sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

Obwohl in diesen Böden also ganz verschiedene Kalimengen fixiert worden waren, wie aus den Tabellen 37 und 38 zu erschen ist, brachte die Salzsäure bei einer bestimmten Vorbehandlung, (also in Tabelle 42 in horizontaler Richtung gesehen), doch immer die gleichen Kalimengen in Lösung. Die Schwankungen dieser Werte bleiben mit wenigen Ausnahmen innerhalb der Fehlergrenze der Analyse,

TABELLE 42.

Werte in mg K⁺ per 20 g Boden

No.	Boden	Behandlung	Kaliumentzug mit $\frac{1}{2}$ Liter Salzsäure				
			Ohne Humus	Bei Zugabe von			
				Praep. X-2		Merckhumus	
				0,1%	1%	0,1%	1%
1. Hedel	16 St. nass	0,43	0,39	0,45	-	0,44	
	Trocknung 70° C	1,35	1,18	1,22	-	1,09	
2. Ammerzoden	16 St. nass	0,33	0,29	0,27	0,25	0,31	
	Trocknung 70° C	0,46	0,47	0,55	0,47	0,50	
3. Raamsdonksveer	16 St. nass	0,40	0,35	0,36	0,37	0,29	
	Trocknung 70° C	0,98	1,00	1,13	1,20	1,16	
5. Spieringpolder	16 St. nass	0,49	0,53	0,49	0,50	0,50	
	Trocknung 70° C	1,22	1,37	1,52	1,56	1,56	

welche mit 0,07 mg K⁺ angenommen werden muss, und es ist ihnen daher keine Bedeutung zuzumessen.

Die Höhe der Kaliabgabe bei der Salzsäurebehandlung wurde also auch hier nicht durch den wirklichen Sättigungsgrad der Minerale — sie war ja hier ganz verschieden, — sondern von der Vorbehandlung bestimmt. Die Humuszugabe hatte darauf nicht den geringsten Einfluss. Die Humusstoffe, welche sich um die Tonteilchen gelegt und mit ihnen gebunden hatten, waren also nicht imstande die letzteren vor dem Säureangriff zu schützen. Angesichts der grossen Permeabilität des Humus, besonders für die kleinen Wasserstoffionen, ist das auch sehr verständlich.

Zusammenfassend ist also über die Säureextraktion folgendes zu sagen:

Die Säure entzieht dem Boden das Kalium auf eine ganz andere Art als die Pflanzenwurzeln dies tun. Letztere zerstören den Hydrolyse-Humusfilm, welcher die Mineralteilchen im Boden umgibt, nicht und sind daher imstande auch etwas Kalium aus den Mineralgittern aufzunehmen. Dieses Kalium, also der Kalireichtum der Gitter, hat für das Pflanzenwachstum eine grosse Bedeutung.

Die Salzsäure dahingegen entzieht dem Boden das Kalium durch einfache Hydrolyse. Sie greift die Oberfläche der Tonteilchen an, wobei auch das adsorptiv gebundene Kalium in Lösung gebracht wird, nebst anderen leicht löslichen Bestandteilen der Mineraloberfläche. Die zurückbleibende Haut von kolloidaler Kieselsäure blockiert nicht nur die Gitterausgänge, sodass die Kaliumionen nicht mehr austreten können, sondern sie hemmt auch das Weiterschreiten der Hydrolyse ins Mineralinnere. Die Kaliextraktion durch die Säure bleibt also auf die Teilchenoberflächen beschränkt und schliesst das Innere der Gitter von der Lösung ab.

Bei sehr kalireichen Böden wird durch die im Boden stets stattfindende Hydrolyse in der Regel auch die, die Minerale umgebende adsorbierende Schichte, verhältnismässig reich an Kalium sein. In diesen Fällen wird eine Säureextraktion wohl höhere Werte geben und damit den Kalireichtum des Bodens anzeigen.

Anders verhält es sich aber bei den Böden mit sehr kaliarmen Mineralen. Der Adsorptionskomplex wird hier immer äusserst kaliarm sein und die Salzsäurehydrolyse wenig Kalium liefern. Das zu wissen ist aber nicht genug, denn es kommt bei diesen Böden gerade darauf an, wie sie auf einen *Kalidruck* von aussen reagieren, d.h. wie schnell und in welcher Menge sie das Düngekali irreversibel festlegen können, also wieviel des gegebenen Düngekalis durch den Boden für das Pflanzenwachstum wirkungslos gemacht wird. Das äussert sich aber in den Säureextraktionszahlen nicht.

Ein einfacher Säureauszug ist also nicht geeignet, einen, zur Beurteilung seines Kalibedürfnisses genügenden Einblick in den Kalizustand eines Tonbodens zu geben. Er zeigt nur den Kalireichtum der Mineraloberflächen an.

VII. TEIL

DIE BEDEUTUNG DER KALIFIXIERUNG FÜR DIE PRAXIS

a. Allgemeines.

Für das Studium von Düngefragen ist die ideale Arbeitsweise immer eine Verbindung der wissenschaftlichen Untersuchungen am Laboratorium mit Feldversuchen, welche dann die Einsicht in die Bedeutung der einzelnen Befunde für die Praxis erhellen und erweitern müssen. Im Rahmen dieser Arbeit war es aus verständlichen Gründen nicht möglich Feldversuche anzustellen, obwohl das auch im vorliegenden Fall in jeder Hinsicht erwünscht gewesen wäre.

Wohl sind in der Fachliteratur sehr zahlreiche Feldversuche, die auch auf das Studium des Kalihaushaltes gerichtet waren, beschrieben worden. Von diesen Angaben über die verschiedensten praktischen Kaliprobleme lassen sich jedoch zu der Literatur über die Kalifixierung kaum feste Brücken schlagen, da die Erforschung des letztgenannten Problems noch zu wenig weit vorgeschritten war und die publizierten Untersuchungen darüber auf sehr theoretischer Basis standen.

Der meist erschwerende Umstand dabei ist, dass in vielen Veröffentlichungen über die Art und Eigenschaften der verwendeten Böden nur spärliche Angaben vorliegen und sie daher vom Leser nicht genügend vielseitig beurteilt werden können. Soweit von diesen Böden dann das Kalifixiervermögen bestimmt worden war, geschah das, wie früher schon erwähnt, auf sehr verschiedene Weisen, die untereinander nicht vergleichbar sind und überdies teilweise überhaupt keine Schlüsse auf die Praxis zulassen. Dies letztere gilt speziell für die Fälle, in welchen anstatt des Fixiervermögens eigentlich der Trockeneffekt bestimmt worden war. (Siehe Seite 41 u.f.).

Über die Ursache der grossen Kaliarmut mancher Böden in Holland, besonders der Tonböden aus dem Stromgebiet der Maas ist noch nichts näheres bekannt. Sowohl das Material, woraus die Böden entstanden sind, als auch ihre weitere Entwicklung können das ihre dazu beigetragen haben, dass sie derzeit viele kaliarme Glimmerminerale enthalten, die imstande sind, in der beschriebenen Weise grosse Kalimengen irreversibel festzulegen.

Die Ausnahmestellung, welche die Fluss- und speziell die Maastone

in Bezug auf den Kalireichtum und das Fixiervermögen gegenüber den Meerestonen in Holland einnehmen, legt es nahe, die Ursache dieser extremen Kaliarmut im Ausgangsmaterial der Böden selbst zu suchen. Dies mit Sicherheit festzustellen würde jedoch eingehende petrographische Untersuchungen nötig machen, die schliesslich weit aus dem Rahmen dieser Arbeit fallen würden.

Von grösserer Bedeutung für die praktische Landwirtschaft ist die Beantwortung der zweiten Frage, ob nämlich ein ungünstiger Kulturzustand und eine schlechte Düngung und Behandlung einen, an und für sich nicht besonders armen Boden zu der extremen Kaliarmut, wie sie bei den genannten Böden gefunden wurde, bringen kann.

Chaminade (24) und danach Schachtschabel (105) haben unzweideutig festgestellt, dass durch wiederholte Bepflanzung ohne Kalidüngung die Eigenschaft der Böden, Kali zu fixieren, erhöht wird, d.h. die Pflanzenwurzeln können, im Gegensatz zu Säuren oder Neutralsalzlösungen, den Bodenmineralen das Kalium sehr stark entziehen und zwar nicht nur aus dem Adsorptionskomplex und den alleräussersten Gitterschichten, sondern auch teilweise aus dem Gitterinneren, ohne dass dabei das Mineralgitter, wie bei der Säurehydrolyse, zusammenfällt. Als Beispiel sei hier folgender Fall genannt (105): Durch eine fünfmalige Bepflanzung nach Neubauer wurden aus 100 g eines schweren Tonbodens 142,4 mg K_2O entzogen. 95,1 mg K_2O stammte aus der ursprünglich nichtaustauschbaren Kalireserve, also aus den Gittern. Nach dieser Verarmung wurde der Boden ein Monat lang mit 80 mg K_2O als KCl bei voller Wassersättigung weggesetzt. Danach waren von den 80 mg wieder 47,8 mg K_2O in nichtaustauschbare Form übergegangen. Die Bodenminerale hatten also ca. die Hälfte des ihnen, von den Wurzeln entzogenen Kalis wieder in ihre Gitter aufgenommen. Die fünfmalige Bepflanzung hatte den Boden schätzungsweise aus Gruppe III, in welche er ursprünglich gehörte, in einen stark fixierenden Boden der Gruppe II verändert. Das nach dieser Veränderung fixierte Kalium kann seinerseits selbstverständlich von den Pflanzenwurzeln wieder aufgenommen werden.

Dass die Entzugskraft der Wurzeln in Bezug auf das Kaliumion, die der Neutralsalzlösungen, welche keine Gitterblockade zur Folge haben, so stark übertrifft, ist nicht ohne weiteres verständlich und bisher noch nicht befriedigend zu erklären. Einen Anhaltspunkt geben die Untersuchungen von Jenny und Overstreet (67, 68). Siehe auch Kolodny und Robbins (73). Sie haben uns gezeigt, dass die Kationen, welche an ein Kolloid adsorbiert sind, mit Neutralsalzlösungen oder verdünnten Säuren zum grossen Teil sehr leicht auszutauschen, resp. gegen das Ion der Lösung umzutauschen sind. Anders ist das aber mit den letzten Spuren der ursprünglich an das Kolloid gebundenen Kationen. Sie sind so fest gebunden, dass ihr Austausch mit Hilfe der genannten Lösungen nicht möglich ist. Dies gelingt jedoch

viel leichter mit Hilfe eines anderen Kolloides, d.h. ein anderes Kolloid hat in Bezug auf adsorbierte Kationen eine viel grössere Entzugskraft, als einfache wässrige Lösungen (Siehe auch Loosjes (77)).

Da nun, wie die genannten Untersucher ebenfalls zeigen, die Wurzeloberfläche in erster Instanz auch die Rolle eines adsorbierenden Kolloides spielt, ist sie imstande, die Bodenteilchen viel weitgehender ihres Kalis zu berauben, als das mit Lösungen möglich ist. Begünstigt wird dieser Umstand noch dadurch, dass die Pflanze das sehr kleine und sehr austauschkräftige Wasserstoffion ausscheidet, welches, sei es mit oder ohne einem Hydratationswassermolekül, also als solches, oder als Hydroniumion, in die Gitter eindringen kann, um die Stellen des Kaliumions einzunehmen. Bei diesem Angriff der Gitter durch Wasserstoffionen wird aber, im Gegensatz zur laboratoriumnässigen Säurebehandlung, das Mineralgitter nicht beschädigt; es fällt nicht in sich zusammen und es tritt keine Gitterblockade auf. Alle Faktoren sind also für einen starken Kalientzug aus den Mineralen günstig. Möglicherweise ist darin die Ursache der grossen Entzugskraft der Pflanzenwurzeln, im Gegensatz zu der der Lösungen zu suchen.

Auf jeden Fall steht also fest, dass eine wiederholte Bepflanzung solcher Böden ohne Kalidüngung, das Vermögen Kalium zu fixieren erweckt, resp. verstärkt. Wie weit diese Kaliverarmung durch die Vegetation gehen kann, ist noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Darüber geben die Versuche über das Wiederaufnehmen des fixierten Kalis von den Pflanzen wohl einigen Aufschluss. So zeigte Chaminate (24), dass die Aufnehmbarkeit des fixierten Kalis nur etwa $\frac{1}{5}$ von der des adsorbierten Kalis war (Siehe auch (73)). Eine Pflanze, die in Bezug auf ihre Kaliernährung keine hohen Ansprüche stellt, wird also noch auf Böden leben können, auf welchen anspruchsvolle Pflanzen bereits absterben. Das heisst aber, dass diese genügsame Pflanze dem Boden sein Kali viel weitgehender entziehen kann als die anspruchsvolle und daher der Boden durch sie auf ein tieferes Kaliniveau gebracht werden kann.

Hoagland und Martin (60, 61) nahmen nun z.B. Versuche mit Tomate und Gerste. Sie fanden dass einem stark fixierenden Boden selbst 11 Bepflanzungen mit diesen Gewächsen nur ca. $\frac{1}{3}$ des fixierten Kalis entzogen werden konnten. Der Versuch wurde dann abgebrochen, da von einem Wachstum der Versuchspflanzen nicht mehr die Rede war. Dies war also der Punkt, bei welchem die verhältnismässig anspruchsvollen Kulturpflanzen Tomate und Gerste nicht mehr wachsen konnten. Es ist selbstverständlich, dass mit anderen sehr anspruchsvollen Pflanzen, z.B. irgend einem Unkraut, das auf kaliumarmen Boden gedeiht, diesem Boden noch mehr Kali zu entziehen gewesen wäre. Im folgenden wird noch erwähnt werden, dass Korbweiden ganz besonders genügsam, und vermutlich dadurch auch imstande sind, den Boden weitgehend an Kali zu verarmen.

Nach dem Gesagten ist also die Möglichkeit gegeben, dass bei dem Entstehen der besonders kaliarmen Böden, die Vegetation eine wichtige Rolle spielt.

b. Zwei Versuchsfelder auf kalifizierenden Böden.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Böden stammten, wie aus ihrer Beschreibung hervorgeht, zum Teil von Versuchsfeldern. Zwei dieser Felder waren mit dem Zweck angelegt worden, die Kalimangelscheinungen an sehr verschiedenen Gewächsen zu demonstrieren. Und zwar geschah dies in zwei Stärkegraden, erstens sehr schwere Mangelscheinungen auf den nicht mit Kali gedüngten Böden und zweitens leichter Kalimangel bei ungenügender Kalidüngung, — beides stets im Vergleich zu den gesunden gut mit Kali versorgten Pflanzen.

Die Versuchsanordnung erlaubte es nun festzustellen, wie die Böden auf die langjährigen Düngungen mit den zwei Kaligaben reagierten, resp. inwieweit diese kaliarmen Böden damit verbessert werden können.

Über diese beiden Felder liegen genaue, wertvolle Angaben vor (siehe Seite 7), welche im folgenden Abschnitt, im Zusammenhang mit den an Boden No. 1 und 2 erhaltenen Versuchsergebnissen besprochen werden sollen. Diese Böden stammen aus den ungedüngten Kontrolleparzellen der beiden Versuchsfelder.

1. Die Lage der Versuchsfelder.

Die beiden Felder liegen im Stromgebiet der Maas. Die Landwirtschaft ist dort hauptsächlich auf die Viehzucht eingestellt, sodass die meisten Böden als Gras- resp. Weideland in Gebrauch sind. Der Grasstand ist grossenteils sehr spärlich und arm, da das Nährstoffniveau des Bodens sehr tief liegt, und die Böden vielfach nicht genügend mit organischen und anorganischen Düngern versorgt werden. Bei guter Behandlung und Düngung können diese Flusstone jedoch ein sehr hohes Fruchtbarkeitsniveau erreichen.

Eine weitere Kultur, die sich in diesem Gebiete eine wichtige Rolle erworben hat, und die bei der Verarmung der Böden vielleicht mit im Spiele ist, ist die der Korbweiden. Diese Pflanzen stellen nämlich praktisch gar keine Ansprüche an den Boden und können einen, in diesen Gebieten vielfach vorkommenden, hohen Grundwasserstand sehr gut vertragen. (Damit soll natürlich nicht gesagt sein, dass die Korbweiden solche Zustände präferieren; im Gegenteil, auch sie ziehen eine gute Düngung und gute Entwässerung den obengenannten schlechten Zuständen vor und reagieren darauf mit sehr erhöhten Erträgen. Siehe Tuinzing (129)).

Vielfach werden diese Weidenfelder überhaupt nicht gedüngt und

andererseits in Bezug auf die verschiedene Reaktion der Gewächse besonders gut möglich.

3. Die Verarmung der Böden.

Beim Zusammenstellen der folgenden Angaben waren die Versuchsfelder in Hedel und Ammerzoden 14 resp. 13 Jahre alt. Der beschriebene Düngeplan ist in dieser ganzen Zeit nicht abgeändert worden.

Im Laufe der Versuchszeit waren regelmässig jedes Jahr nach der Ernte, resp. vor der neuen Düngung Bodenproben aus jeder Teilparzelle, u.a. auf ihren Kaligehalt nach Neubauer untersucht worden. Beim Überblicken dieses sehr grossen Zahlenmaterials zeigt sich, dass die Neubauerwerte einer bestimmten Parzelle im Laufe der Jahre ziemlich stark schwankten und zwar unter dem Einfluss der Fruchtfolge und der Düngung. Die Höhe der letzteren war dem jeweiligen Gewächs einigermassen angepasst.

Um nun die Einflüsse dieser einzelnen Spezialfälle auszuschalten, sind die jährlichen Durchschnitte der Teilparzellen für jede Düngestufe berechnet worden. Daraus ist dann zu ersehen, wie sich der Kaligehalt des Bodens von einer bestimmten Düngestufe — im Durchschnitt über alle Gewächse — im Laufe der Jahre verändert hat. Beim Ver-

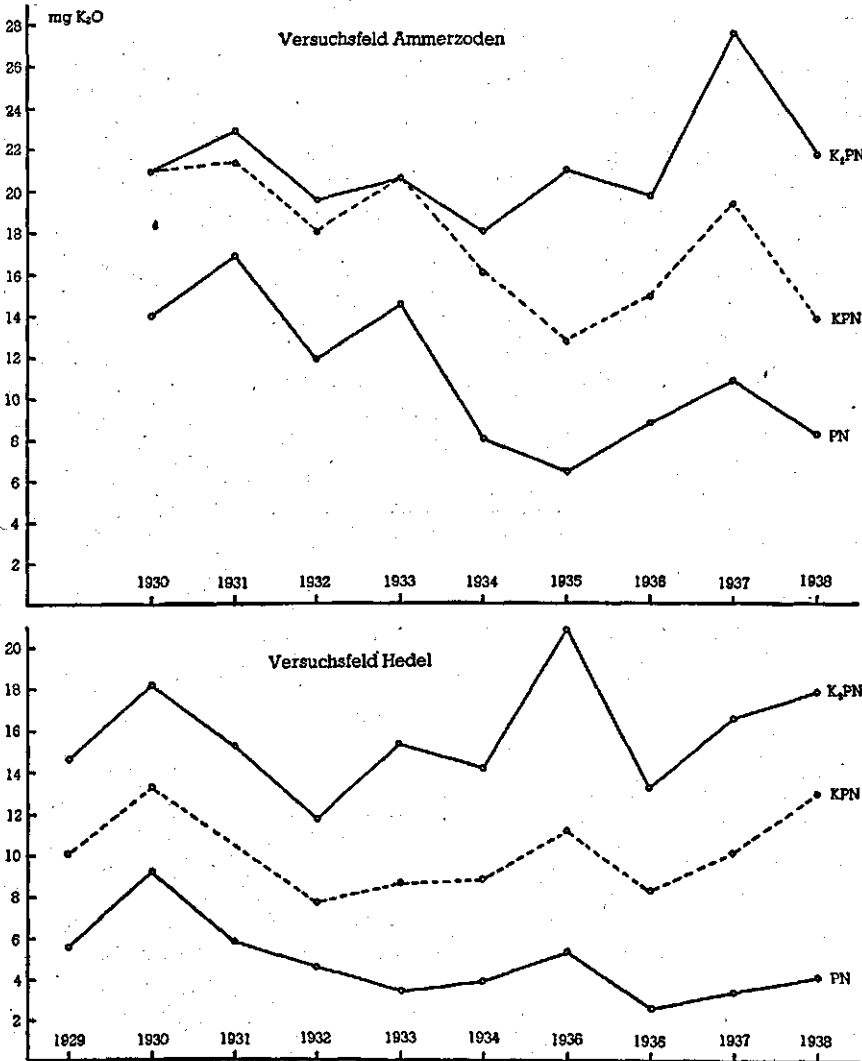
TABELLE 43.

Durchschnitte der Neubauerzahlen per Kalistufe und per Jahr

Versuchsjahr	In mg K ₂ O			In % (Der Wert für K ₂ PN = 100)		
	PN	KPN	K ₂ PN	PN	KPN	K ₂ PN
<i>Versuchsfeld Ammerzoden</i>						
1930	14,0	20,9	20,9	67,0	100,0	100
1931	16,8	21,3	22,8	73,7	93,4	100
1932	11,8	18,0	19,5	60,5	92,3	100
1933	14,4	20,5	20,4	70,6	100,0	100
1934	7,9	15,9	17,9	44,1	88,8	100
1935	6,3	12,7	20,8	30,3	61,0	100
1936	8,7	14,8	19,7	44,2	75,1	100
1937	10,7	19,2	27,4	39,1	70,1	100
1938	8,1	13,7	21,6	37,5	63,4	100
<i>Versuchsfeld Hedel.</i>						
1929	5,5	10,0	14,6	37,7	68,5	100
1930	9,2	13,3	18,1	50,8	73,5	100
1931	5,7	(15,0)	15,2	37,5	(98,7)	100
1932	4,4	7,5	11,6	37,9	64,7	100
1933	3,2	8,5	15,2	21,1	55,9	100
1934	3,7	8,6	14,0	26,4	61,4	100
1935	5,2	11,1	20,7	25,1	53,6	100
1936	2,4	8,1	13,1	18,3	61,8	100
1937	3,3	9,9	16,4	20,1	60,4	100
1938	3,9	12,8	17,7	22,0	72,3	100

suchsfeld Hedel wurden diese Mittelwerte also aus 16, beim Feld Ammerzoden aus 8 Neubauerzahlen berechnet. Sie sind in Tabelle 43 zusammengestellt und in Figur 10 graphisch wiedergegeben.

Von einem gleichmässigen Verlauf dieser Linien kann, obwohl sie sich auf Mittelwerte beziehen, nicht die Rede sein. Die Kaligehalte schwanken von Jahr zu Jahr stark. Dies ist in Anbetracht der vielen Faktoren, welche die Neubauerwerte beeinflussen können auch zu erwarten. In erster Linie stellt die gezogene Bodenprobe niemals einen genauen Durchschnitt der ganzen Parzelle vor, auch dann nicht wenn



Figur 10

sie aus einigen, über das ganze Feld verteilten Spatenstichen gemischt wurde.

Besonders im vorliegenden Fall, in welchem es sich um die jährlich wiederkehrende Verteilung der Kalisalze über die Parzellen einerseits und um den Entzug von Kalium durch die Pflanzen andererseits, handelt, — beides Vorgänge die nie von cm zu cm ganz gleichmässig in der ganzen Ackerkrumme verlaufen, — wird auch der Kaligehalt einer Mengprobe immer noch von dem wirklichen Durchschnitt der betreffenden Parzelle abweichen. Dies führt dann, besonders bei der Suche nach feineren Unterschieden zu Unregelmässigkeiten, die nicht eliminiert werden können.

Eine zweite Quelle für jährliche Schwankungen sind die klimatologischen Faktoren am Feld, wie Niederschläge, Trockenperioden etc. Sie beeinflussen den Boden nicht nur direkt, sondern auch indirekt, via dem Pflanzenwachstum.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Entzugskraft der Keimpflanzen nach Neubauer viel grösser ist als die der Pflanzen am Felde. Dies ist nicht nur der sehr guten Durchwurzelung des Bodens, der ja bei Topfversuchen immer in sehr gute Struktur gebracht wird, zuzuschreiben, sondern auch den optimalen Wachstumsbedingungen, die im Felde nie vorkommen. Die so erreichte, sehr kräftige Konstitution der Keimpflanzen erlaubt letzteren, vor allem bei kaliarmen Böden, ein Maximum an Entzugskraft zu entfalten, welche sowohl auf eine eventuell nötige Vergrösserung der Wurzeloberfläche, wie auch auf ihre Aktivität zurückgeht. Das hat zur Folge, dass diese Pflanzen das bereits ziemlich tief im Mineralinneren fixierte Kalium, welches für die Feldpflanzen lange nicht mehr erreichbar ist, noch aufnehmen können. (Siehe auch 60, 61, 73.) Diese Umstände dürfen für das folgende nicht aus den Augen verloren werden.

Vorerst fällt auf, dass der Boden des Versuchsfeldes zu Hedel allgemein niedrigere Neubauerwerte liefert als der Boden aus Ammerzoden. Das erweckt also den Eindruck, dass der letztere kalireicher ist. Nun muss man dabei aber in Rechnung ziehen, dass der Boden aus Ammerzoden ungefähr dreimal soviel Tonfraktion enthält als der aus Hedel und dass es ein Nachteil der Neubauermethode ist, dass die Keimpflanzen aus schwerem Boden unter gleichen Umständen mehr Kalium aufnehmen als aus leichtem Boden (106). Die absoluten Unterschiede in den Werten dieser beiden Versuchsböden, besagen also als solche noch nichts über den wirklichen Kalireichtum der Bodenminerale. (Wenige aber reiche Minerale können ja an die Keimpflanzen ebensoviel Kalium abgeben als viele kaliarme!)

Genauere Aufschlüsse gibt uns darüber der Verlauf der Kurven einerseits und die in Tabelle 4 gegebenen Fixierwerte andererseits, was sogleich besprochen werden wird.

Weiterhin ist aus den absoluten Werten zu ersehen, dass, abgesehen

von den jährlichen Schwankungen, die Neubauerwerte sich im Laufe der Jahre in jenen Parzellen, die stets die grössere Kaligabe (K_2PN) erhielten, nicht nennenswert geändert hat. Aus den K_2PN -Böden konnten die Keimpflanzen also stets ungefähr die gleichen Kalimengen aufnehmen, während die KPN- und PN-Böden im Laufe der Jahre stets weniger Kalium abgaben; dies soweit es das Feld in Ammerzoden betrifft.

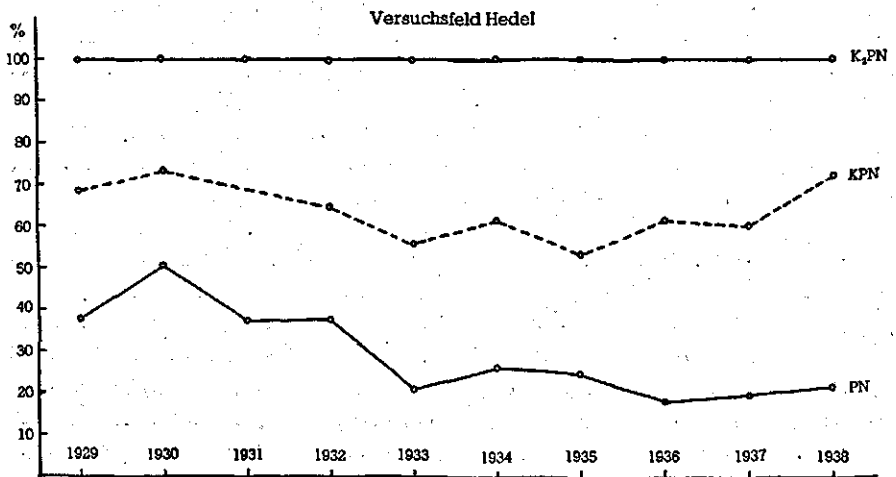
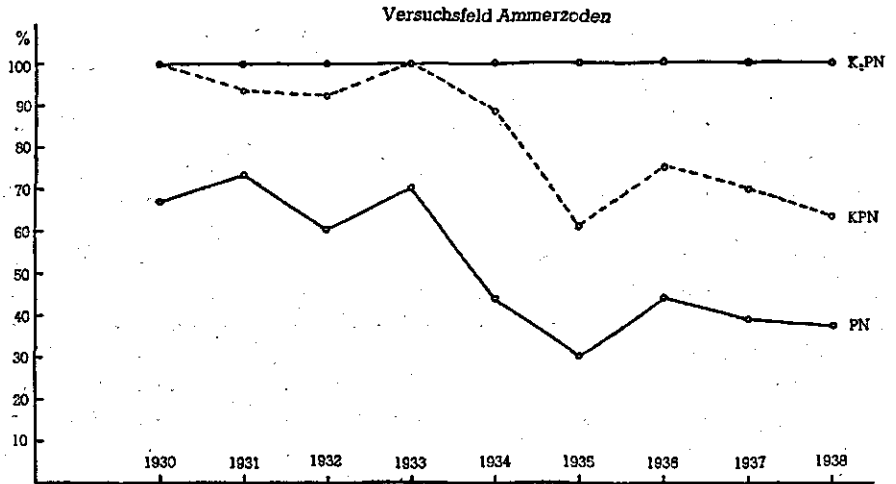
Beim Feld in Hedel sinken die Neubauerwerte nur von den ganz ungedüngten (PN) Feldteilen und nur in den ersten Jahren ein wenig ab, während die der KPN- und K_2PN -Teile sich im Laufe der Jahre nicht nennenswert ändern.

Dieses annähernde Konstantbleiben der Zahlen von den K_2PN -Böden erlaubte es nun, diese Werte auf 100 zu stellen und die zugehörige Werte der KPN- und PN-Böden in % davon auszudrücken. Damit wurde erreicht, dass die starken jährlichen Schwankungen wegfallen und eine Beurteilung des wirklichen Verlaufes des Reichtums an beweglichem Kali in diesen Böden einfacher wird. Diese Zahlen sind in den drei rechten Zahlenspalten der Tabelle 43 und in den Figuren 11 graphisch vorgestellt.

In diesen Figuren kommen nun die Niveauveränderungen des verfügbaren Kalis sehr deutlich zum Ausdruck. Zugleich zeigt sich auch, dass zwischen den beiden Feldern ein sehr grosser Unterschied besteht.

Die unterste Linie bezieht sich wieder auf den ungedüngten Teil des Feldes. In Bezug auf den Boden Ammerzoden ist bei diesen PN-Parzellen im Laufe der Jahre ein stetes Abnehmen des verfügbaren Kalis wahrzunehmen. Die im Anfang des Versuches noch mögliche Nachlieferung von etwas mineralem Kali, geht also im Laufe der Jahre stark zurück. Auf den übereinkommenden Parzellen des Feldes in Hedel ist auch so eine Abnahme zu konstatieren; sie ist aber viel geringer. In den ersten Jahren findet also auch hier eine geringe Nachlieferung von Kali aus dem Mineralinneren statt. Nach 1933 haben aber diese Zahlen ein sehr tiefliegendes Minimum erreicht, welches nicht mehr unterschritten wird. Die Auswanderung von Kaliumionen aus dem Gitter hat hier scheinbar auch in Bezug auf den Keimpflanzenentzug aufgehört, sodass sich selbst diese kräftigen Pflanzen auf das wenige, durch die stets stattfindende Hydrolyse freikommende Kalium beschränken müssen. Die Entzugsziffern sind deshalb auch besonders tief.

Der Boden aus Hedel ist also von Natur aus viel kaliärmer als der Boden in Ammerzoden. Dies äussert sich auch in den früher besprochenen Fixierwerten sehr deutlich. Wenn wir dafür auf die Tabellen 2 und 4 zurückgreifen, dann lässt sich berechnen, dass ein Gramm Tonfraktion des Bodens aus Ammerzoden 2 mg K^+ und ein Gramm von der des Bodens Hedel ca. 3 mg K^+ unter denselben Umständen fixiert; also auch hierin ein sehr grosser Unterschied.



Figur 11

Die Neubauerzahlen der gedüngten Parzellen liegen bei beiden Feldern höher als die PN-Parzellen.

Hierbei sei erwähnt, dass die Kaligaben auf einer bestimmten Teilparzelle nicht jedes Jahr gleich gross waren. Sowohl die Menge, wie auch die Salzform, in welcher das Kali gegeben wurde, war einigermaßen an das jeweilige Gewächs angepasst. So bekamen z.B. Kartoffeln, Bohnen und andere stets Patentkali, während Rüben, Getreide u.a. Kalisalz 40% erhielten. Andererseits war die Kalidüngung für Getreide stets etwas geringer als die für die Hackfrüchte. Fest stand dabei aber immer, dass von den beiden gedüngten Feldteilen die K₂PN-Parzellen genau doppelt soviel Kalisalz bekam wie die dazugehörigen KPN-Parzellen.

Die Düngung war im Durchschnitt über die genannte Versuchsperiode in Hedel 312 kg K_2O /ha (K_2PN) und 156 kg (KPN), in Ammerzoden 322 kg K_2O /ha (K_2PN) und 161 kg K_2O /ha (KPN), also praktisch auf beiden Feldern gleich gross.

Auf diesen stark fixierenden Böden begann natürlich gleich nach dem Ausstreuen des Kalisalzes und seiner Auflösung im Bodenwasser, der Einwanderungsprozess in die Mineralgitter. Besonders die, beim Auflösen der Salzkörner entstehenden, örtlich hohen Kaliumkonzentrationen werden dabei eine starke Fixierung verursachen, wie früher bereits besprochen worden ist. Zu einem Teil kann dieses Kalium von den Pflanzen wieder aufgenommen werden. Ist es jedoch zu tief in die Gitter eingedrungen, dann wird das nicht mehr möglich sein. Bei den höheren Düngegaben ist diese Oberflächensättigung natürlich stärker, sodass die Neubauerpflanzen daraus auch mehr Kalium aufnehmen können. (Vergleiche dieselbe Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächensättigung bei den Extraktionsversuchen, Seite 124 u.f.).

Dem ganz entsprechend, zeigt sich in den Figuren 11, dass das Kaliniveau der KPN-Felder ungefähr in der Mitte zwischen denen der PN- und der K_2PN -Felder liegt. Eine Abweichung hiervon tritt nur in den ersten Jahren beim Versuchsfeld in Ammerzoden auf. Die Erklärung dieser Abweichung verdeutlicht den Verlauf der übrigen Linien und soll deshalb hier gleich besprochen werden.

Das Zusammenfallen der Neubauerwerte von den K_2PN - und den KPN-Parzellen des Feldes Ammerzoden hängt damit zusammen, dass der Boden beim Anfang des Versuches nicht ganz gleichmässig war. Gleich nach der Anlage des Feldes wurden von den drei Hauptbahnen, resp. den zukünftigen Düngegraden, Mengproben genommen und nach Neubauer untersucht. Es zeigte sich dabei, dass die eine Feldseite kalireicher war als die andere. Die Ursache dieses Unterschiedes, welcher ziemlich gross war, ist nicht bekannt, muss aber in Anbetracht der geringen Feldbreite (± 30 m) auf einen Unterschied in früherer Kaliversorgung, oder in der Vegetation, (teilweise Bepflanzung mit Weiden oder dergl.) zurückgehen.

Um den Versuch nicht zu beschönigen, wurde ausser dem Mittelfeld ohne Kalidüngung, die *kalireichere* Feldseite für die *kleinere* und die *kaliärmere* für die *grosse* Kaligabe bestimmt.

An den Kurven kommt dies nun sehr gut zum Ausdruck. Die Neubauerpflanzen nehmen aus den K_2PN -Parzellen nicht mehr als aus den KPN-Parzellen auf. M.a.W. die KPN-Düngung wird von dem natürlichen Kalireichtum des Bodens von diesem Feldteil soweit angefüllt, dass die Kaliumaufnahme der Keimpflanzen da ebensogross ist als bei dem doppelt so stark gedüngten, aber kaliarmen Boden des K_2PN -Teiles. Dasselbe kommt auch in den Kaliumaufnahmen der Kulturpflanzen sehr deutlich zum Ausdruck, wie später noch näher besprochen werden wird.

Im Jahre 1933 gehen die beiden Linien dann auseinander, d.h. dass das bewegliche Kalium, welches das Gewächs am Felde jeweils noch übriglässt im Laufe der Jahre weniger wird. Die Kalinachlieferung aus den Mineralen nimmt stets ab, da die Kulturgewächse selbst, wegen der zu geringen Kalidüngung, soviel Kalium wie möglich aus den obersten Gitterschichten herausholen. Dass diese KPN-Düngung zu gering ist, zeigt sich auch am Stand der Pflanzen sehr deutlich. Nach ihrer ersten guten Entwicklung, für welche sie in der Bodenlösung, im Adsorptionskomplex und in den obersten Mineralschichten genügend Kalium vorfinden, treten Kalimangelerscheinungen auf, die gegen das Ende der Vegetationsperiode immer stärker und stärker werden. Das fixierte Kalium ist für die Wurzeln immer schwerer erreichbar.

Für den Boden in Hedel trifft dasselbe zu, jedoch war hier der Boden schon zum Beginn der Versuchsperiode so kaliarm, dass bei keinem der Felder die Nachlieferung des mineralen, resp. fixierten Kalis stattfinden konnte. Wir sehen daher auch hier eine Einstellung der Oberflächensättigung auf die Höhe der Düngegabe, welche letztere allein bestimmt, wieviel Kalium die Neubauerpflanzen dem Boden entziehen können, die aber, genau so wie bei den Extraktionsversuchen am Laboratorium (Seite 124 u.f.) keinen Aufschluss darüber gibt, wieviel von der Kalidüngung in das tiefere Mineralinnere abwandert, das weiterhin für die Pflanzenwurzeln unerreichbar ist.

Dies ist die Ursache, dass die Neubauerlinien des Versuchsfeldes zu Hedel zwar auf verschiedenen Niveaux, aber über all die Jahre praktisch auf gleicher Höhe, also parallel zur X-Achse verlaufen. Durch die grosse Kaliarmut des Bodens hat sich ein Absinken des verfügbaren Kalis in den ersten Jahren nur in den PN-Parzellen schwach bemerkbar machen können. Diese, schon im Beginn des Versuches sehr grosse Kaliarmut, zeigt sich auch darin, dass die Neubauerzahlen des Feldes zu Ammerzoden in 1938 ebensogross waren, wie die des Jahres 1929 vom Feld in Hedel. Der Boden aus Ammerzoden hatte also eine 10-jährige „Verarmung“ nötig, um auf das Kaliniveau zu kommen, das der Boden von Hedel bereits im Beginn der Versuchsperiode besass.

4. *Der Kalientzug durch die Pflanzen.*

Wenn diese Böden, durch ihr starkes Fixiervermögen jährlich einen Teil des Düngekalis in, für die Pflanzen unerreichbarer Form festlegen, dann muss sich das darin äussern, dass der Kalientzug durch die Pflanzen stets geringer ist als die Düngegabe.

In den ersten Jahren der Versuchsperiode wurden von beiden Feldern einzelne Gewächse auf ihren Kaligehalt untersucht. Mit Hilfe der Ertragszahlen wurde nun berechnet, wieviel Kalium die Pflanzen dem Boden im ganzen entzogen hatten. Man muss dabei bedenken, dass die Genauigkeit solcher Berechnungen nicht sehr gross ist.

Die zur Verfügung stehenden Zahlen bezogen sich leider alle nur auf die Versuchsperiode vor 1935. Sie sind in Tabelle 44 zusammengefasst. In den ersten drei Spalten sind die Kalientzüge in kg K₂O per ha notiert.

Als erstes kommen darin sehr deutlich die grossen Verschiedenheiten der einzelnen Gewächse zum Ausdruck.

Weiterhin sind die Entzüge am Feld in Ammerzoden etwas höher als am Feld zu Hedel. Dies ist daraus verständlich, dass dieser Boden zu Beginn des Versuches noch reicher an verfügbarem Kali war und die Pflanzenanalysen gerade aus den Jahren 1929 bis 1934 stammen, also einer Zeit, in welcher sich die erwähnten Unregelmässigkeiten in den Kaliniveaux des Feldes Ammerzoden noch nicht ausgeglichen hatten.

Diese Unregelmässigkeiten, nämlich der grössere Reichtum an verfügbarem Kalium der KPN-Parzellen im Vergleich zu den K₂PN-Parzellen (siehe Seite 139) äussert sich auch sehr deutlich darin, dass in drei von den vier vorliegenden Fällen, in welchen die Pflanzen aller drei Dünge­stufen analysiert worden waren, der Kalientzug aus der, vom Anfang an reichen KPN- und aus der, vom Anfang an armen K₂PN-Parzellen gleich waren. Dieser Unregelmässigkeiten wegen, geben die Zahlen des Feldes zu Hedel einen besseren Aufschluss über den, von den Pflanzen bewerkstelligten Kalientzug auf solchen Böden.

TABELLE 44.

Feld und Jahr	Gewächse	Entzug in kg K ₂ O per ha					Düngung in kg K ₂ O	
		Total			Aus Düngung		KPN	K ₂ PN
		PN	KPN	K ₂ PN	KPN	K ₂ PN		
Ammerzoden								
1929	Erbsen	44	65	64	21	20	104	208
1929	Weizen	53	65	90	12	36	80	160
1931	Zuckerrüben	157	—	302	—	145	160	320
1931	Rotklee	94	198	197	104	103	160	320
1931	Weissklee	91	214	213	123	122	160	320
1934	Bohnen	27	—	80	—	53	156	312
1934	Erbsen	36	—	77	—	41	156	312
Hedel								
1929	Gerste	31	81	105	50	74	80	160
1929	Hafer	60	100	189	40	129	80	160
1929	Luzerne	12	19	23	7	11	120	240
1929	Kanariensamen	8	23	59	15	51	130	260
1929	Bohnen	9	33	52	24	43	130	260
1929	Flachs	11	20	44	9	33	130	260
1929	Erbsen	18	49	53	31	35	120	240
1931	Zuckerrüben	190	—	427	—	237	160	320
1931	Flachs	5	37	42	32	37	160	320
1934	Mohn	49	—	54	—	5	120	240
1934	Bohnen	6	—	76	—	70	182	364
1934	Senf	11	—	23	—	12	120	240

In dieser Zusammenstellung fällt es auf, dass, trotz der grossen Kaliarmut der PN-Parzellen, doch manche Gewächse noch ziemlich viel Kalium aus diesen Boden aufnehmen können. Besonders Zuckerrüben, Klee und die Getreidesorten zeichnen sich in dieser Hinsicht aus. Bohnen und Flachs konnten dem ungedüngten Boden dagegen nur wenig Kalium entziehen. Diese letztgenannten Gewächse waren daher in ihrer Kaliversorgung besonders auf eine Kalidüngung angewiesen.

Es wäre falsch anzunehmen, dass die Pflanzen aus den ungedüngten Parzellen nur das Düngekali aufnehmen, denn es finden im Boden ja fortlaufend Hydrolyseprozesse statt, die Kalium mobilisieren. Dieses Hydrolysekali kommt langsam, aber sehr konstant frei, sodass es, besonders in diesen kaliarmen Böden wohl vollständig von den Pflanzenwurzeln aufgenommen wird.

Mit aus diesem Grunde findet auf den PN-Parzellen, die ja keine Kalidüngung erhalten hatten, noch stets eine Kaliaufnahme statt. Zieht man dieses, auf den PN-Teilen aufgenommene Kali, von den, auf den gedüngten Teilen aufgenommenen Kali ab, dann erhält man Zahlen, die das von der Düngegabe stammende Kalium angeben. Sie sind in der vierten und fünften Zahlenspalte der Tabelle 44 notiert, während die letzten beiden Spalten die Düngungen selbst angeben. Es ist nun zu sehen, dass die aus der Düngung stammende Kalimenge stets tief unter den zugegebenen Düngemengen selbst bleibt. Der Hafer entzieht dem Boden mit 129 von 160 kg K_2O/ha , also 80%, den höchsten Prozentsatz des zugegebenen Düngekalis. Die Zuckerrüben nehmen 237 von 320 kg, also ca. $\frac{2}{3}$ des Düngekalis auf. Bei allen anderen Gewächsen sind diese Prozentsätze noch viel ungünstiger und es würde sich aus diesen Zahlen ergeben, dass die jährliche Festlegung des Düngekalis bei normaler Fruchtfolge 25 bis 50% beträgt. Diese Vorstellung wäre jedoch etwas zu ungünstig.

Aus verschiedenen Untersuchungen ist es bekannt, dass die Aufnahme von mineralem Kali, bei Vorhandensein von viel beweglichem Kali, geringer wird (137, 60, 61). Umgekehrt bemüht sich die Pflanze, bei Mangel an beweglichem Kali, das minerale Kali aufzunehmen.

Übertragen auf die Kalientzüge bei den vorliegenden Versuchsfeldern ist also zu erwarten, dass die Pflanzen der PN-Parzellen mehr minerales, — das ist also abhydrolysiertes und nicht allzu tief im Gitter fixiertes, — Kali aufnehmen, als die, der gedüngten Parzellen.

Die wirklich rein aus der Düngung aufgenommenen Kalimengen werden also zwischen den Werten der zweiten und vierten, resp. der dritten und fünften Zahlenspalten der Tabelle 44 liegen. Natürlich werden sich die physiologischen Eigenarten der einzelnen Gewächse, welche z.B. die Zuckerrüben imstande stellen, aus dem ganz armen Boden viel Kalium aufzunehmen, sich auch bei den höheren Dünge-stufen äussern. Bei letzteren wird die Rübe dann, neben der, durch ihre Wurzeln verstärkten, hydrolytischen Kaliabspaltung, auch noch

vom Entzug eines Teiles des früher fixierten Kalis profitieren können. Umgekehrt haben Bohnen, Erbsen, Flachs etc. ein physiologisch schwaches Entzugsvermögen, wodurch sie, wie gesagt, stark auf die jeweils letzte Kalidüngung angewiesen sind.

Wenn man nun den Totalentzug (Zahlenspalten 2 und 3) mit den Düngungen (zwei letzte Spalten) vergleicht, dann zeigt sich, dass selbst dieser Totalentzug, in welchem das Hydrolyse-Kalium enthalten ist, nur in zwei Fällen (Hafer und Rüben) die gegebene Düngung überschreitet. Bei allen anderen Gewächsen liegen selbst diese Werte, gleich mit (Gerste), oder tief unter den Düngewerten.

Dies besagt, dass das obenbeschriebene Bild über die Kalifixierung im Laufe der Jahre richtig ist. Es werden hier also tatsächlich grosse Kalimengen in, für die Pflanzen nicht erreichbarer Form, festgelegt.

Der Verlauf dieser Festlegung ist am Pflanzenwachstum einiger Massen zu verfolgen. Die Pflanzen können sich im Anfang ihrer Wachstumsperiode gut mit Kalium versorgen, da die Kalidüngung knapp vor der Aussaat gegeben wird. Die Sättigung der Bodenminerale, welche natürlich sofort nach der Düngung einsetzt, schiebt sich langsam ins Gitterinnere fort. Wenn sich die Pflanzenwurzeln nun rasch entwickeln, können sie ausser den nicht fixierten Rest in Bodenlösung und Adsorptionskomplex, auch noch Kalium aus den äusseren Gitterschichten entziehen, jedoch das tief ins Gitterinnere eingedrungene Kalium können sie nicht, oder nur zu einem sehr geringen Teil, resp. zu langsam erreichen. Die typische Entwicklung der Pflanzen auf solchen Böden ist auch die bereits beschriebene, nämlich ein ziemlich gutes Wachstum im Beginn und ein stets heftigeres Auftreten der Kalimangelsymptome, gegen das Ende der Vegetationsperiode.

Besonders stark zeigt sich dieser Entwicklungsverlauf bei Gewächsen, welche physiologisch kein hohes Kalientzugsvermögen besitzen. Sie sind auf das bewegliche Düngekalium angewiesen und das letztere ist in ihrer späteren Entwicklungsperiode für sie unerreichbar fest fixiert.

Es liegt klar zu Tage, dass gerade für diese Pflanzen das Hemmen der raschen Fixierung im Boden eine grosse Verbesserung ihrer Kaliversorgung zur Folge haben muss. Dies kann, nach den vorliegenden Versuchen, durch eine Zugabe von stabilen Humuspräparaten erreicht werden. Durch die, mit Hilfe der Humuskolloide hervorgerufene Blockade der Mineralgittereingänge, wird die Kalifixierung stark verzögert. Dadurch bleibt das Düngekalium viel länger in beweglicher Form im Boden anwesend und ist dadurch also auch in fortgeschrittener Entwicklungsperiode für Pflanzen mit schwachem Kalientzugsvermögen zugänglich.

Mit dieser Massnahme einer Zugabe von stabilen Humuspräparaten ist also die Möglichkeit gegeben, bei *bleibender guter Kaliversorgung* die Pflanzenernährung so zu regulieren, dass es möglich wird, auch auf

diesen fixierenden Böden, kaliempfindliche Gewächse mit Erfolg zu verbauen.

Was die Kalisättigung des armen Bodens in diesem Fall betrifft, sei gesagt, dass sie durch eine Humuszugabe niemals aufgehoben, sondern nur auf eine längere Kulturperiode hinaus verteilt werden kann. Aus diesem Grunde kann es auch auf, mit Humus gedüngten fixierenden Böden, als Unmöglichkeit angesehen werden, ohne bleibende gute Kalidüngung befriedigende Felderträge zu bekommen. Der Vorteil muss in erster Linie in der besseren Verteilung des beweglichen Kalis über die Vegetationsperiode gesucht werden.

Feldversuche müssen in dieser Richtung noch nähere Aufschlüsse bringen.

Dass die Fixierung des Kaliums auch im Felde nicht spontan verläuft, sondern einige Zeit benötigt, in welcher sich also die erste Entwicklung der Pflanzen gleich nach der Kalidüngung vollziehen kann, geht aus der Tatsache hervor, dass Herbstdüngungen mit Kali auf solchen Böden viel schwächere Auswirkungen haben als die Frühjahrsdüngungen. Das ist bei den Landwirten dieser Gegenden allgemein bekannt. Eine Kaligabe im Herbst hat praktisch keinen Erfolg. In den Gebieten der Meerestone, also auf nicht fixierenden Böden ist das anders. Da wird häufig das Kalisalz im Herbst ausgestreut. Dies bringt dort nicht die geringste Schwächung der Kaliwirkung mit sich.

Diesen Sachverhalt hat Cham in ade (24) in einem seiner Versuche in Zahlen festlegen können. Er setzte zwei Versuchsserien nach Neubauer mit stark fixierenden Böden an, wovon die eine ein Jahr vor der Bepflanzung, die andere unmittelbar vor der Bepflanzung mit gleicher Menge Kali (KCl) gedüngt worden war. Die Neubauerpflanzen konnten nach der langen Einwirkungszeit nur viel weniger Kalium aus dem Boden aufnehmen als aus dem frischgedüngten Boden. Bei zwei anderen Serien mit nicht fixierendem Boden hatte die lange Wartezeit nach der Düngung keinen Einfluss auf die Kaliaufnahme. Dass sich dieser Unterschied auch im Ertrag bemerkbar macht, zeigte derselbe Forscher an einem Topfversuch, wobei, im Vergleich zu einer Herbstdüngung, die Frühjahrsdüngung bei fixierenden Böden stets einen Mehrertrag von ca. 12% lieferte.

5. *Das Fixiervermögen am Ende der Versuchsperiode.*

Von beiden Feldern wurden im Herbst 1940 Mischproben der drei Düngestufen gezogen und auf ihren Gehalt an beweglichem Kali und auf ihr Fixiervermögen untersucht. Aus den diesbezüglichen Zahlen in der Tabelle 45 zeigt sich das folgende:

TABELLE 45.

Werte in mg K⁺ per 20 g Boden

Feld	Parzelle	Bewegliches Kalium	Fixierwerte	
			20 St. nass	Trockn. 70° C
Ammerzoden	PN	1,7	8,1	15,9
	KPN	1,9	6,7	13,9
	K ₂ PN	2,7	4,5	12,0
Hedel	PN	0,9	6,1	14,3
	KPN	1,6	4,5	12,7
	K ₂ PN	2,7	1,8	9,8

Bei den beiden Versuchsfeldern nimmt mit steigender Kalidüngung auch der Gehalt an beweglichem Kali, welcher in der ersten Zahlenspalte der Tabelle 45 notiert ist, zu. Ganz parallel mit diesem Ansteigen geht die Kalisättigung der Bodenminerale, die sich im Abnehmen des Fixiervermögens äussert. Besonders sprechend sind dabei wieder die Werte, welche ohne Trocknung bestimmt worden sind.

Der Boden Hedel ist durch die 14-jährige hohe Düngegabe auf ein Kalisättigungsniveau gekommen, das diesen Boden, zu schliessen nach der Fixierung in der Nässe, in die zweite Gruppe einteilt (Vergleiche Tabelle 4). Das Fixiervermögen nach der Trocknung liegt jedoch für die zweite Bodengruppe zu hoch und verrät dadurch, dass die besagte Sättigung sich noch nicht auf die Mineralkerne bezieht, sondern nur auf Oberflächen der Minerale, wenn auch vielleicht eine dicke Oberflächenschichte.

Die Minerale des Bodens aus den K₂PN-Parzellen sind also, im Gegensatz zu denen der Meerestone, nicht durch und durch mit Kalium gesättigt, sodass durch die Trocknung, welche ja die Kaliumionen besonders tief in die Gitter vorschieben kann, noch eine starke Zunahme der Fixierung verursacht wird.

Mit den Boden aus Ammerzoden ist in grossen Zügen dasselbe der Fall. Da dieser Boden aber viel schwerer ist als der erstbesprochene, vollzieht sich die Sättigung einerseits, und die Verarmung der wenig-, oder ungedüngten Parzellen andererseits nicht so rasch wie beim Hedelboden. Leider sind vom Beginn der Versuchsperiode keine Bodenproben mehr vorhanden, sodass über die Veränderung des Fixiervermögens im Laufe des Versuches nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann. Der Verlauf der Neubauerzahlen (Figuren 10, 11) gibt dafür keine Anhaltspunkte, da die Keimpflanzen den Boden das Kalium viel rigoureuser entziehen, als das die Kulturpflanze am Feld jemals kann. Nach Neubauer wird also immer auch ein Teil jenes Kalis aus dem Boden entzogen, welcher seinen Sitz bereits so tief im Mineralkern hat, dass es in der Praxis als fixiert angesehen werden muss, weil die Kulturpflanzen es am Feld doch nicht mehr aufnehmen können.

In diesen Fixierwerten spiegelt sich also der Kalizustand des Bodens, der bei diesen Versuchen ja aus der Vorbehandlung bekannt ist, in besonders sprechender Weise ab. Sie zeigt nicht nur inwieweit die Bodenminerale oberflächlich mit Kalium gesättigt sind — welche Sättigung für die erste Kulturperiode in der Praxis von grosser Bedeutung ist, — sondern die Werte nach der Trocknung geben auch an, dass der Boden innerlich noch Kaliarm ist und daher eine kurzdauernde Vernachlässigung der Kaliversorgung auf diesen Boden sehr schwere Folgen haben wird. Die Minerale können ja bei einem Wegbleiben der Kalidüngung, im Gegensatz zu den durch und durch reichen Mineralen der Meerestone kein Kalium aus ihrem tiefen Inneren nachliefern. Dieser Sachverhalt bewahrheitet sich in den letzten Wahrnehmungen am Versuchsfeld zu Hedel sehr gut im schlechten Stand der Pflanzen auf den, derzeit nicht mit Kali gedüngten, früheren KPN-Parzellen (Siehe später).

Es braucht wohl keiner Erörterung, dass ein Salzsäureauszug, oder ein Neubauerversuch diese wichtigen Informationen über den Kalizustand eines Bodens nicht geben kann.

6. *Die neuesten Wahrnehmungen am Versuchsfeld zu Hedel.*

In den letzten Jahren war auf den PN-Parzellen dieses Versuchsfeldes wie gesagt keine Rede mehr. Die Pflanzen kamen nicht mehr über die allerersten Entwicklungsstufen hinaus. Dies war der Anlass, den Düngeplan dieses Feldes zu ändern und zwar folgendermassen:

Die KPN-Parzellen bekommen fortan keine Kalidüngung mehr; die PN-Parzellen erhalten die grosse Kalidüngung, werden also fortan K_2 PN-Parzellen, auf welchen also die Auswirkung einer starken Düngung auf sehr verarmten Boden zu sehen sein wird. Die alten K_2 PN-Parzellen bleiben gleich, werden also weiter mit der grossen Düngegabe beschickt.

In der ersten Wachstumsperiode nach diesen Veränderungen waren nun sehr interessante Wahrnehmungen zu machen.

Erstens war die Auswirkung der ersten grossen Kaligabe auf den ursprünglich kalilosen Parzellen sehr stark. An den jungen Pflanzen war selbst zwischen diesem Feldstreifen und dem danebenliegenden, welcher bereits 14 Jahre diese hohe Kaligabe erhielt, kaum ein Wachstumsunterschied zu sehen, — soweit es wenigstens die einjährigen Gewächse betrifft. Mitte Juli begann jedoch der frühere PN-Streifen gegenüber den langjährigen K_2 PN-Parzellen zurückzubleiben. Nicht nur das Wachstum wurde schwächer, sondern es traten auch deutliche Kalimangelscheinungen auf. Im Laufe der weiteren Vegetationsperiode wird dieser Feldstreifen vermutlich immer schlechter werden und stärker zurückbleiben.

Zweitens zeigte der frühere KPN-Streifen, welcher nun keine Kalidüngung mehr bekommen hatte, vom Anfang an eine schlechtere

Pflanzenentwicklung, welche ebenfalls noch stets zurückgeht. Wohl ist hier der Stand besser als auf den extrem armen PN-Parzellen des vorigen Jahres, aber die Nachwirkung der langjährigen KPN-Düngung ist immerhin nur sehr gering und reicht keinesfalls, selbst nicht in diesem ersten Jahr, sogar nicht in der ersten Wachstumsperiode, für die Pflanzenernährung aus. Es ist hier also der ganze Überschuss von Düngekali der letzten Jahre so stark fixiert worden, dass es nicht mehr nachgeliefert werden kann.

Diese Ergebnisse, welche nun die Änderung des Düngeplanes gezeitigt hatte, sind im Lichte der obigen Arbeit vollkommen zu erklären.

Die erste Kalidüngung auf den stark fixierenden Boden der alten PN-Parzellen hatte natürlich ein kräftiges Aufsaugen der Kaliumionen durch die armen Glimmerminerale zur Folge. Die Gittersättigten sich dabei oberflächlich. Als sich dann knapp danach die Pflanzen entwickelten, konnten sie mit den Wurzeln ihren ersten Kalibedarf aus der Bodenlösung und den obersten Gitterschichten decken. Während dieser Zeit schob sich aber in den Mineralen ein Teil des fixierten Kalis tiefer in das Gitterinnere fort, wodurch es in Regionen kam, aus welchen es von den Pflanzenwurzeln nicht mehr aufgenommen werden konnte; es war fixiert.

Die Kaliversorgung der Pflanzen wurde dadurch im Laufe der Vegetationsperiode immer schwieriger, bis im Juli dann endlich ein deutlicher Abfall des Wachstums auftrat. Es wird interessant sein zu sehen, wie weit diese Verschlechterung bis zur Ernte der verschiedenen Gewächse noch ansteigen wird.

Bei den früheren KPN-Parzellen, die dieses Jahr kein Kalium mehr bekommen hatten, liegt der Fall etwas anders. Dieser Boden war durch die jahrelange schwache Kaliversorgung so arm geblieben, dass das wenige fixierte Kalium so fest sitzt, dass es nicht nachlieferbar ist. Wir haben hier also noch mit einem stark fixierenden Boden zu tun. Er konnte den, im Anfang der Vegetationsperiode grossen Kalibedarf der Pflanzen keineswegs decken, d.h. die Wurzeln konnten das Kalium aus dem tiefen Gitterinneren nicht in genügender Masse freimachen. Es mussten also hier beinahe sofort Kalimangelercheinungen auftreten.

Die zweite sehr interessante Beobachtung auf diesem Feld war folgende:

Zwischen den einjährigen Kulturen waren seit 2 Jahren verschiedene Obststräucher und -bäume gepflanzt worden. Sie hatten sich in den ersten zwei Jahren vor der Änderung des Düngechemas nur auf den K₂PN-Parzellen gut entwickelt, während ihr Stand auf den PN-Parzellen sehr schlecht und auf den KPN-Parzellen nicht viel besser war. Nach der Änderung des Düngeplanes zeigte sich nun, dass diese Obststräucher und -bäume von der ersten Düngung auf den früheren

PN-Parzellen nicht sichtbar profitieren konnten. Es war Mitte Juli demzufolge das merkwürdige Bild entstanden, dass neben den gut entwickelten einjährigen Gewächsen die dreijährigen Obstbäume und -sträucher im selben Armutszustand wie in den vorigen Jahren auf demselben Feldteil vorkamen.

Die tieferliegenden Wurzeln der mehrjährigen Gewächse sind also von Düngkali nicht erreicht worden. Letzteres wurde vollständig in der obersten Bodenschicht festgehalten und konnte da natürlich den einjährigen Pflanzen als Nahrung dienen. Es sei hier bemerkt, dass unter den Bäumchen resp. Sträuchern nichts gepflanzt war, sodass also ein Entzug des Düngekalis durch andere Pflanzen nicht in Frage kommt. Dennoch hat das Kali nicht bis zu den Wurzeln vordringen können.

Dieses Hängenbleiben des Düngekalis in den obersten Bodenschichten zeigte auch die überaus ärmliche Entwicklung der Bäume und Sträucher auf den früheren KPN-Parzellen auch in den beiden vorigen Jahren, als dort noch die kleinere Kaligabe verabreicht und überdies schliesslich schon seit dem Anfang des Versuches gegeben worden war. Von der langjährigen Düngung konnten also diese tiefwurzelnden Gewächse beinahe gar nicht profitieren. Sie standen wenig besser als auf den PN-Parzellen, während die einjährigen Pflanzen während der ganzen Versuchsperiode mit den KPN-Düngungen viel besser gediehen als mit den PN-Düngungen.

Dies weist besonders stark darauf hin, dass das Düngkali, in einer Dosis von 156 kg K_2O per ha gegeben, nicht nennenswert in diesen Boden eingedrungen ist. Die Minerale waren so ungesättigt geblieben, dass noch stets jährlich ein Teil des Düngekalis fixiert werden konnte.

Auch andere Befunde (97, 135, 65) wiesen darauf hin, dass das Düngkali im allgemeinen sehr wenig an Ausspülung unterworfen ist. Für kalkhaltige Tonböden wurde das am agrikulturchemischen Laboratorium in Wageningen weitgehend bestätigt (Siehe auch (78)).

Zurückgreifend auf das frühergenannte Verhältnis von Kaligaben und Kalientzug durch die Pflanzen am Versuchsfeld zu Hedel, ist also die Annahme, dass dort kein Kalium ausspülte, vollkommen berechtigt. Für den schwereren Boden in Ammerzoden gilt das in noch höherem Masse.

In praktisch allen Tonböden, besonders jenen in gutem Kalkzustand, wird man also nicht mit einer Ausspülung von Kalium, resp. einer Einspülung dieser Ionen in tiefere Bodenschichten rechnen können, wenn man diesen Düngestoff nicht in grossem Übermass zur Anwendung bringt. Ausser mit diesem unökonomischen Kaliübermass wurden in letzter Zeit bei der Düngung von Obstbäumen auch mit der Döngelanzel¹⁾ gute Erfolge erzielt (136).

¹⁾ Die Döngelanzel ist ein röhrenartiges Instrument, das bis zur gewünschten Tiefe in den Boden gestochen wird und durch welches gelöste Düngestoffe unter hohem Druck in den Boden gepresst werden können.

Eine weitere Möglichkeit zur Einbringung des Kalis in grössere Bodentiefen bietet jedoch auch hier wieder die Zugabe von Humusstoffen. Da letztere das Kalium beweglicher erhalten, ist mit einer Humusdüngung zu erreichen, dass sich das Kalium durch die oberen Bodenschichten hindurchbewegt und erst in einer grösseren Tiefe an die Bodenteilchen gebunden wird. Diese Humuswirkung konnte von Meyer und Schneider (84) in einer neueren Untersuchung tatsächlich nachgewiesen werden.

c. Betrachtungen über die Anwendung von Kali in der Praxis.

Die laboratoriummässigen Untersuchungen von Böden auf ihren Nährstoffgehalt stellen uns in die Lage zu schätzen, wieviel eines gewissen Nährstoffes der untersuchte Boden erhalten muss, um ein gutes Wachstum einer bestimmten Kulturpflanze zu versichern. Auf diese Weise ist es möglich grosse Düngefehler zu verhindern.

Diese Schätzung des Nährstoffreichtums eines Bodens ist stets basiert auf den Vergleich der Einzelprobe mit einem grösseren statistischen Material. Die statistische Bearbeitung der gesammelten Angaben schliesst aber immer ein, dass ein gewisser Prozentsatz der Einzelfälle stark aus dem Rahmen der statistischen Durchschnitte fällt und dass die, auf diese Zahlen basierten Düngevorschriften ebenso stark von angestrebten Düngungsoptimum abweichen. Das Ziel, diesen Prozentsatz der abweichenden Fälle zu reduzieren, lässt sich nicht durch die Ausbreitung des statistischen Materials, sondern immer nur durch das Studium der abweichenden Einzelfälle selbst erreichen.

In Bezug auf den Nährstoff Kalium war besonders bei den Tonböden die Verwertung der Kalizahlen schwierig. Auch hier musste die genauere Kenntnis der Vorgänge im Boden wertvolle Aufschlüsse zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten bringen können.

Die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag zur Lösung dieses Problems sein. Dabei ist sich der Autor davon bewusst, dass noch viele Fragen unbeantwortet geblieben sind, resp. dass neue Fragen aufgeworfen wurden, die ihrer Lösung noch harren.

Trotzdem stellen uns die erhaltenen Befunde aber imstande, die Erscheinung der Kalifixierung in das bereits früher, in der Problemstellung beschriebene Bild über das Vorkommen und die Bewegung des Kalis im Boden, folgerichtig und in Übereinstimmung mit den praktischen Tatsachen und Wahrnehmungen einzufügen. Durch die erweiterte Kenntnis der Reaktionen zwischen Boden und Düngesalz ist es nun auch möglich, einen tieferen Einblick in den Kalihaushalt der Böden zu bekommen. Die Untersuchung eines Bodens nach seinem Kalifixiervermögen geben Aufschlüsse, welche uns erlauben das Los, das einer Kalidüngung im Boden zuteil wird, mit grösserer Sicherheit vorauszusagen und bei Düngemassnahmen damit Rechnung zu tragen.

Dieses Los des Düngekalis wird nun in den verschiedenen Bodenarten nach den neuen Erkenntnissen folgendes sein:

Humusböden.

Die Humuskomplexe fixieren kein Kalium (Siehe auch (6)). Eine Kalidüngung wird also in Humussand- oder Moorböden immer in beweglicher Form vorliegen. Die Gefahr eines Kaliverlustes beruht in diesen Böden ausschliesslich darauf, dass gelöstes Kalisalz mit dem Regenwasser ausspült. Nur die adsorptive Bindung der Kaliumionen an den Humuskomplex kann diese unerwünschte Ausspülung verhindern (123). Es ist jedoch schwierig die adsorptive Bindung in Humusböden zu bewerkstelligen. Eine richtige Bekalkung bis auf einen p_H -Wert von 6,5 wirkt sich in dieser Beziehung wohl günstig aus, wie aus dem folgenden hervorgehen mag ¹⁾:

25 g eines mit Kalzium gesättigten Humussandbodens (Gehalt an organischen Stoff: 4,6%) legte bei Durchspülung mit 250 cm³ einer 1/20 N KCl-Lösung 0,87 mg_{aeq} K adsorbtiv fest. Derselbe halb mit H- und halb mit Ca-ionen gesättigte Boden adsorbierte unter denselben Umständen dagegen nur 0,72 mg_{aeq} K und der reine H-Boden nur 0,62 mg_{aeq}. Bei der Durchspülung mit einer stärkeren KCl-Lösung von 1/5 N waren diese Werte für den Ca-Boden 1,43 mg_{aeq}, für den Ca-H-Boden 1,11 mg_{aeq} und für den H-Boden 0,79 mg_{aeq} K. Im letzten Fall hat der Ca-gesättigte Bodenkomplex also beinahe doppelt soviel Kalium adsorbieren können als der H-gesättigte Boden.

Ähnliche Versuche mit einem anderen Humussandboden gaben noch markantere Resultate. ²⁾

Auch hier wurde der Boden mit Kalisalzlösungen perkoliert (500 cm³ 0,1 N). Die verschiedenen Salze sind in der ersten Spalte der Tabelle 46 angegeben. Die übrigen Spalten beziehen sich von rechts nach links auf stets denselben Boden mit abnehmender Ca-, resp. zunehmender H-Belegung seines Adsorptionskomplexes, die ihrerseits in den ersten zwei Horizontalzeilen der Tabelle verwerkt sind.

TABELLE 46.

Ca-Belegung in % des Ads.-vermögens:	100	72	42	0
H-Belegung in % des Ads.-vermögens:	0	28	58	100
mg _{aeq} K adsorbiert per 33 g Humus aus:				
K ₂ SO ₄	85	70	54	27
KNO ₃	82	66	52	22
KCl	77	62	56	22

¹⁾ Nicht publizierter Versuch, ausgeführt von Herrn J. W. Lackamp am agrikulturchemischen Laboratorium zu Wageningen.

²⁾ Nicht publizierter Versuch ausgeführt von Herrn J. J. Eshuis am agrikulturchemischen Laboratorium zu Wageningen.

Eine gute Kalziumbelegung des Adsorptionskomplexes fördert die adsorptive Festlegung des Kaliums. Für den ökonomischen Gebrauch der Düngesalze ist es also nötig den Humusboden gut zu bekalken. Die Ausspülung der Kalisalze ist bei den höchsten p_H -Werten am geringsten. Bei hohen Kaligaben bleibt aber auch dann noch in Humusböden, welche wohl kein höheres p_H haben dürfen als 6,5, ein grosser Teil des Kaliums in wässriger Lösung.

Für kleine Parzellen wie Versuchsfelder, etc., lässt sich die Adsorption des Kalis durch die Anwendung alkalischer Kalisalze, wie z.B. Potasche, erhöhen. Die OH-Ionen dieser Lösungen neutralisieren die H-Ionen aus dem Komplex, wodurch die adsorbierenden Ladungsstellen von Kaliumionen besetzt werden können. So zeigen die Versuche von Ir. O. Cleveringa ¹⁾, dass die Kalizahlen ²⁾ vom Humusboden des Kaliversuchsfeldes N.Ge. 67 mittels neutralen Kalisalzen nicht auf die gewünschten hohen Werte gebracht werden kann. Mit alkalischen Salzen gelingt dies jedoch leicht. Die folgende Tabelle 47 möge das veranschaulichen. In dieser Tabelle sind die Kalizahlen fett und die Düngegaben (in kg K_2O/ha) kursiv gedruckt.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die, in den ersten Versuchsjahren angewandte Düngung mit KCl, resp. K_2SO_4 , die Kalizahlen nicht nennenswert erhöht; die später angewandte Düngung mit K_2CO_3 tat dies dagegen sehr stark. Weiterhin spricht die Tabelle 47 für sich selbst.

Da mit so stark alkalischen Düngesalzen wie Potasche auf Humusböden jedoch vorsichtig umgegangen werden muss, um örtlich zu hohe pH-Anstiege und die damit unwiderruflich verbundene Peptisation der Humusstoffe zu verhindern, werden solche Düngestoffe, — ganz abgesehen von ihrem Kaufpreis, — im grossen kaum Anwendung finden können.

Ein geringer Kaliverlust durch die Ausspülung wird auf diesen Böden in der Praxis vorläufig nur dadurch erreicht werden können, dass neben einer richtigen Bekalkung das Kalisalz nicht zu lange vor dem Anbau des Feldgewächses ausgestreut, oder ein Teil des Salzes als Kopfdünger verwendet wird. Letzteres lässt sich eventuell mit einer Unkrautbekämpfung mittels Kainit kombinieren.

Kalibedürftige Tonböden ohne starkes Fixiervermögen.
(Tonböden der Gruppe II in vorliegender Arbeit).

In diesen Böden sind die Bedingungen für eine gute Wirkung der Kalidüngung sehr günstig. Erstens können diese Böden bis zu einem

¹⁾ Mit der freundlichen Genehmigung von Ir. O. Cleveringa können hier diese noch nicht publizierten Resultate Erwähnung finden.

²⁾ Bestimmt am bodenkundlichen Institut in Groningen nach der dort für Humusböden gebräuchlichen Methode. Siehe „Grondonderzoek“ Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek te Groningen. Oktober 1938.

TABELLE 47.

Kalizahlen (fett gedruckt) und Kalidüngung in kg K₂O/ha (kursiv gedruckt) des Versuchsfeldes N.Ge. 67

Alle Angaben sind Durchschnittswerte von 4 Parallelparzellen.

Jahr	Gewächs	Monat der Probe-nahme resp. der Düngung	Düngesalze	Kalistufen:			
				1	2	3	4
1931	Hafer	Febr.		15	15	15	13
1931		Febr.	<i>K-Salz 40%</i>	0	0	0	120
1931		Sept.		15	15	15	18
1932	Futterrüben	März	<i>K₂SO₄</i>	0	80	160	320
1932		Okt.		11	14	15	22
1932		Okt.	<i>K₂SO₄</i>	0	80	160	320
1933	Sommerweizen	Juni		8	10	13	23
			—	0	0	0	0
1933		Sept.		12	13	17	33
			—	0	0	0	0
1934	Kartoffeln	März		11	13	17	27
1934		März	<i>K₂CO₃</i>	0	170	225	285
1934		April		12	31	32	62
1934		April	<i>K₂CO₃</i>	0	170	225	285
1934		Mai		12	43	51	80
			—	0	0	0	0
1934		Sept.		11	32	41	77
			—	0	0	0	0
1935	Winterroggen+Serradella	Aug.		10	19	27	49
			—	0	0	0	0
1936	Futterrüben+Legumino-sen	Sept.		13	15	18	22
			—	0	0	0	0
1937	Winterroggen+Rotklee	Sept.		10	12	14	19
1938	Kartoffeln	April	<i>K₂CO₃</i>	0	310	420	624
1938		Sept.		9	19	24	43
			—	0	0	0	0
1939	Winterroggen+Rotklee	Aug.		7	14	20	34
1939		Sept.	<i>K₂CO₃</i>	0	340	450	570
1940	Hafer	Aug.		7	32	36	51

Überschuss an CaCO₃ bekalkt werden und sind dann in der Lage, einen Grossteil des Düngekalis an den Komplex zu adsorbieren (Vergleiche (78)). Örtlich starke Konzentrationsanhäufungen werden dabei zu vorübergehender oberflächlicher Fixierung des Kalis führen, wodurch es später den Pflanzen doch wieder zur Verfügung steht. Wenn überhaupt eine Gefahr der Kaliausspülung auf diesen Böden besteht, ist sie auf jeden Fall bei normalen Kaligaben sehr gering, sodass also auch der Zeitpunkt der Düngung hier nicht so eine grosse Rolle spielt.

Eine normale Kalidüngung, die das jeweils von den Pflanzen aufgenommene Kalium ersetzt, wird hier für alle Gewächse eine gute gleichmässige Kaliversorgung sichern.

Kalifixierende Tonböden.

Das in diese Böden gebrachte Düngkali wird nur sehr kurze Zeit in der Bodenlösung verbleiben. Auch hier wird zwar die Bekalkung ein stärkeres Adsorbieren der Kaliumionen an den Bodenkomplex verursachen; diese Adsorption geht aber bei den fixierenden Böden damit zusammen, dass die Glimmerminerale die Kaliumionen aus ihren adsorbierenden Aussenschichten entziehen und sie in das Innere des Gitterkernes einsaugen (Vergleiche auch (2, 117, 58)). Dadurch wird das Düngkali im Laufe einer Vegetationsperiode immer schwerer für die Pflanzen aufnehmbar. Dies ist eine Frage der Zeit und es liegt daher auf der Hand, dass es auf solchen Böden sehr unvorteilhaft ist, das Kalisalz lange vor dem Anbau der Kulturgewächse auszustreuen, da der Boden ja dann zuviel Zeit hat das Kalium zu fixieren.

Einen Teil des fixierten Kalis, und zwar jenen, welcher noch nicht zu tief in das Gitter eingedrungen ist, kann die Pflanze den Mineralen wieder entziehen. Es ist jedoch nicht leicht aufnehmbar und kommt daher den Wurzeln nur langsam und in kleinen Mengen zur Verfügung.

Besonders im Anfang der Wachstumsperiode, in welcher die Pflanze in kurzer Zeit grosse Kalimengen aufnehmen will, reicht dieses oberflächlich fixierte Kalium keinesfalls für die Deckung des Kalibedarfes zu. Wie aber Feldwahrnehmungen in der Praxis zeigen, genügt auf diesen fixierenden Böden auch in späteren Entwicklungsperioden das verfügbare Kalium für eine normale Pflanzenentwicklung nicht. Es treten Kalimanglerscheinungen auf und zwar auch dann, wenn vor dem Anbau der Gewächse eine Kalidüngung gegeben wurde, welche auf den armen nicht fixierenden Tonböden mehr als zureichend gewesen wäre.

Neben der Wahl des Düngezeitpunktes knapp vor dem Anbau der Gewächse, wird sich auf diesen Böden in manchen Fällen noch eine zweite Massnahme, die zweimalige Anwendung einer kleineren Düngegabe, bewähren. Die Ursache der schlechten Kaliversorgung der Pflanzen wird aber in beiden Fällen nicht beseitigt; höchstens wird diese Schwierigkeit kurzfristig und wahrscheinlich unvollständig umgangen und kommt, da ja das Fixiervermögen des Bodens unverändert bestehen bleibt, stets wieder zurück.

Vorläufig steht uns nur ein sicherer Weg offen, um die Kaliversorgung der Kulturpflanzen auf diesen Böden grundlegend zu verbessern. Dieser Weg ist die Sättigung der fixierenden Bodenminerale mit Kalium. Eine starke jährliche Kalidüngung wird bei den meisten fixierenden Böden nach einigen Jahren zu einer Sättigung führen, die es erlaubt auch kaliempfindlichere Gewächse mit gutem Erfolg zu verbauen. Dies zeigt sich auch auf den beschriebenen Versuchsfeldern sehr deutlich.

Weiterhin haben Madorsky und Clark (79) über ein, in Wasser

praktisch unlösliches Kaliummetaphosphat berichtet, welches einen sehr guten Düngeeffekt hat. Die Möglichkeit besteht, dass damit auf kalifizierenden Böden günstige Resultate erreicht werden können. Dies wartet jedoch noch auf nähere Untersuchung.

Ein dritter Weg, das genannte Ziel vielleicht noch kurzfristiger zu erreichen, wurde in dieser Arbeit vorgeschlagen. Er ist basiert auf die Tatsache, dass Humuskolloide die Fixierung hemmen, resp. verzögern. Dabei ist aber von einem vollkommenen Unterdrücken der Fixierung keine Rede. Eine künstliche Humuszugabe wird also in erster Linie für eine gleichmässigeren Verteilung des verfügbaren Kalis über die ganze Vegetationsperiode sorgen. Die zweite wichtige Folge der Humuszugabe wird die sein, dass die Sättigung der Minerale auf längere Zeit hinaus ausgedehnt wird, wodurch die Düngung jährlich nur ein geringeres Übermass über den wirklichen Pflanzenbedarf zu haben braucht, jedoch dieses Übermass mehr Jahre hindurch angewendet werden muss.

Ob diese erwartete Auswirkung der Humusstoffe in der Praxis mit Erfolg erreicht werden kann, steht vorläufig noch nicht fest. Dazu wird es nötig sein die Humuswirkung mit Hilfe von Feldversuchen zu studieren. Es sei hier noch einmal speziell darauf hingewiesen, dass im vorgehenden Text unter Humus stets ausschliesslich die stabilen Humusstoffe verstanden werden, welche gegen die Oxydation im Boden weitgehend resistent sind. Es liegt auf der Hand, dass die beschriebene Humuswirkung nicht von z.B. einer Stallmistdüngung zu erwarten ist. Letztere wird ja in einem gut durchlüfteten Boden in ein bis zwei Jahren vollkommen verbrannt sein.

Aus all dem obenbesprochenen möge hervorgehen, dass zur Beurteilung des Kalireichtums und des Kalihaushaltes eines tonhältigen Bodens die Kenntnis über sein Kalifixiervermögen von grosser Bedeutung ist. Einerseits wird es an Hand der Fixierwerte möglich sein genauere Düngenvorschriften zu geben, andererseits wird es mit diesen raschen einfachen Bestimmungen der Kalifixierung möglich sein, für Böden ganz unbekannter Gebiete, z.B. bestimmte Kolonialböden, gute Grundlagen für die Kalidüngung und die Anlage der stets nötigen Feldversuche zu bekommen und dadurch langdauernde orientierende Feldversuche mit ihren Enttäuschungen gegebenenfalls auszusparen.

ZUSAMMENFASSUNG

I. Teil.

Im ersten Teil werden die Bindungsformen, in welchen das Kalium im Boden vorkommen kann, kurz belichtet. Die dem Boden zugegebene Kalidüngung verschiebt die Ionengleichgewichte im Boden und damit auch die Gleichgewichte zwischen jenen Bindungsformen. Die Entdeckung Houghland's, dass das Kalium im Boden auch in nicht-austauschbarer Form festgelegt werden kann, weist wieder darauf hin, dass die Auswirkungen der Düngestoffe auf die Pflanzen sekundär sind und im hohen Masse abhängen von den primären, zwischen Düngung und Boden stattfindenden Reaktionen.

Dies führte zu der Problemstellung für die vorliegende Arbeit. Sie lautet: Wie reagiert das Kalidüngesalz mit den Böden, worauf beruht die Kalifestlegung in nichtaustauschbarer Form und welche Bedeutung kommt ihr für die Pflanzenernährung zu?

II. Teil.

Im zweiten Teil wird an Hand der zur Verfügung stehenden Literaturangaben ein Bild über den Stand des Problems entwickelt. Dabei zeigt sich dass über den Mechanismus der Kalifixierung kaum Anhaltspunkte vorliegen. Die Richtigkeit der Remineralisationshypothese von N. J. Volk wurde durch die neueren Untersuchungen über Remineralisationsvorgänge ziemlich widerlegt. Auch die zweite, von Gorbunov zur Erklärung der Kalifixierung aufgestellte Hypothese, kann viele wichtige Tatsachen nicht erklären.

In Bezug auf den Zusammenhang zwischen Kalifixierung und Pflanzenwachstum weisen verschiedene Befunde darauf hin, dass ein gewisses Gleichgewicht zwischen dem austauschbaren und dem nicht-austauschbaren Kalium im Boden besteht. Die Pflanzen sind imstande einen Teil ihres Kalibedarfes aus der nichtaustauschbaren Reserve im Boden aufzunehmen (Tabelle 1).

Durch den genannten Entzug von nichtaustauschbarem Kali steigt das Kalifixiervermögen eines Bodens an, sodass die Vermutung nahe liegt, dass die Fixierung der umgekehrte Vorgang des Kalientzuges aus der mineralen Reserve ist.

III. Teil.

Für die Untersuchungen wurden sehr verschiedene Bodentypen herangezogen, die mit Ausnahme von zwei indischen Böden, alle aus

Holland stammen. Ihre Charakterisierung erfolgte durch die Bestimmung von: p_H , mechanischer Zusammenstellung, und den Gehalten an Wasser, Kalziumkarbonat und Humus (Tabelle 2).

Bei der Einteilung der Böden ergaben sich im Hinblick auf die praktische Auswirkung der Kalidüngungen drei Gruppen und zwar:

Gruppe I: Sehr kalibedürftige, „kalifixierende“ Böden, im Feld zu erkennen am Auftreten von Kalimangelerscheinungen bei den Pflanzen im fortgeschrittenen Wachstum, trotz reichlicher Kalidüngung vor dem Anbau.

Gruppe II: Kalibedürftige Böden, die bei guter Kaliversorgung auch mit kaliempfindlichen Gewächsen gute Erträge liefern.

Gruppe III: Kalireiche Böden, deren grosse Kalireserve eine Kalidüngung unnötig und auch wirkungslos macht.

Bei dieser Zusammenstellung der Böden fällt auf, dass Gruppe I mit Ausnahme der indischen Böden ausschliesslich Flusstone und Gruppe III ausschliesslich Meerestone umfasst, während in der zweiten Gruppe alle Typen vorkommen. Diese natürliche Gruppeneinteilung wurde mit dem, in der Einführung beschriebenen Gleichgewichtszustand zwischen austauschbaren und nichtaustauschbaren Kalium im Boden im Zusammenhang gebracht.

IV. Teil.

Hier wird vorerst näher auf die laboratoriummässige Bestimmungsmethode der Kalifixierung eingegangen und es ergibt sich, dass nur bei Inachtnahme ganz bestimmter Arbeitsweisen, die Versuchsergebnisse mit den praktischen Beobachtungen korrelieren können (Siehe Seite 34 und 35).

Diese Bestimmungsmethoden auf die genannte Bodenkollektion angewendet, brachte sehr deutlich die Unterschiede ans Licht, wie sie nach den theoretischen Überlegungen und nach den Feldwahrnehmungen erwartet werden konnten (Tabelle 4).

Es zeigte sich dabei, dass alle Böden, welche eine anorganische Kolloidfraktion besitzen, in stärke sind Kalium in nichtaustauschbarer Form festzulegen; die kalireichen weniger, die kaliarmen mehr. Humusböden ohne Tonfraktion fixieren dagegen kein Kalium. Das Fixiervermögen ist in erster Linie von der Art, resp. dem Kalireichtum des Tonmaterials abhängig. Der Tongehalt ist nicht massgebend. Die holländischen Flusstöne, besonders aus dem Stromgebiet der Maas, fixieren Kalium besonders stark, Meerestone dagegen im allgemeinen schwach oder gar nicht. Der Grund hierfür ist in der Armut der Minerale (Tabelle 5), oder in der Humuswirkung zu suchen, wobei Humusreichtum den Trockeneffekt zu vergrössern scheint. Die Bestimmung des Trockeneffektes allein genügt nicht zur Erlangung einer Einsicht in den Kalihaushalt eines Bodens.

Die Erhöhung der Kaliumkonzentration im Bodenwasser lässt, genau so wie eine Trocknung, die Kalifixierung zunehmen, von einer kleinen Kaligabe wird jedoch prozentuell mehr Kalium fixiert als von einer grossen (Tabelle 4 und 6). Auf diese Konzentrationserhöhung reagieren alle, auch die kalireichen Böden, mit einer erhöhten Kalifestlegung.

Das Einwandern der Kaliumionen in das Mineralinnere ist an einen gewissen Feuchtigkeitsgrad des Bodens gebunden. Unter dieser kritischen Hydratation kann sie nicht mehr stattfinden (Tabelle 7).

Auch Montmorillonit und Phosphate sind imstande Kalium zu fixieren (Tabelle 10 und 11). In Anbetracht der kleinen Mengen, in welchen diese Stoffe jedoch in den untersuchten Böden vorkommen, ist ihr Anteil an der Kalifixierung im Boden von keinerlei Bedeutung (Tabelle 12).

Der im Boden anwesende Humus spielt bei der Kalifixierung eine sehr besondere Rolle. Er selbst kann zwar, wie auch alle anderen Humusstoffe, kein Kalium selbständig fixieren (Tabelle 14 bis 18). Seine Entfernung bedingt aber ein starkes Zurückgehen der Fixierung (Tabelle 13).

V. Teil.

In diesem Teil werden die Befunde der Voruntersuchungen mit einigen Literaturangaben im Zusammenhang gebracht und daraus ein Bild über den Bau des fixierenden Bodenkörpers entwickelt.

Es ergibt sich, dass die Kalimineralien der Glimmergruppe den Hauptbestandteil des fixierenden Bodenmaterials vorstellen. Ihre stabilen Gitter zerfallen bei der Verwitterung nur sehr langsam, oder gar nicht. Wohl kann dabei aber das zwischen den Gitterschichten befindliche Kaliumion in Freiheit treten und durch H^+ - oder H_3O^+ -ionen ersetzt werden (Serizitierung).

Diese, auf jeden Fall an ihren Aussenschichten serizitierten Glimmer umgeben sich aber ausserdem noch mit einer Hydrolysehaut, welche kein unregelmässiger Kolloidniederschlag ist, sondern auf bestimmte, unter den herrschenden Umständen stabile Art, geordnet ist. Diese Ordnungen oder Strukturen sind die Gitterkonfigurationen der natürlichen Remineralisationsprodukte im Boden, also der Tonminerale.

Zu diesen montmorillonitartigen Konfigurationen haben die Humusstoffe, soweit sie selbst stabile Strukturen besitzen, eine grosse Bindungsaffinität, wobei in vielen Fällen die Sesquioxide als Bindeglieder fungieren. Der Humus legt sich in sehr lockerer Packung um die Glimmer und baut sich teilweise in den Hydrolysefilm ein.

Die Kaliumionen sind zwischen den Glimmerplatten beweglich und es besteht dadurch bei Kaliarmut, z.B. nach einem starken Kalientzug, dank der grossen Stabilität der Glimmergitter und der sie umgebenden

Hydrolyse-Humusschichte, die Möglichkeit der Wiedereinwanderung von Kaliumionen, also der Fixierung.

VI. Teil.

Die praeferente Bindung der Kaliumionen im Glimmergitter gegenüber der am Hydrolysefilm, erschwert einen Wiederaustritt der fixierten Kaliumionen weitgehend. Letzterer ist durch die Waschung mit einem Ammoniumsalz nicht zu bewerkstelligen, da das NH_4 -ion dem K-ion in seinen Eigenschaften zu sehr ähnelt (Tabelle 20 und 21). Die kleinen Natriumionen können dagegen einen geringen Teil des fixierten Kaliums wieder in Lösung bringen (Tabelle 23).

Durch eine starke Sättigung der Minerale mit Kalium verschwindet das Fixiervermögen gänzlich (Tabelle 24).

Die grössere Beweglichkeit der kleinen Natriumionen bedingt, dass letztere auch bei einfachen Umtauschreaktionen tiefer ins Gitterinnere eindringen können. Dadurch nimmt die mit den kleinen Ionen gemessene Austauschkapazität des Bodens, durch eine starke Kalifixierung, bei welcher ja solche umtauschenden Ladungsstellen im Gitter mit den grossen schwer austauschenden Kaliumionen besetzt werden, ab (Tabelle 26). Weitere Abnahmen der Adsorptionskapazität werden aber auch durch die Trocknung des Bodens selbst und durch die Einwirkung der, zur Kalisättigung nötigen hohen KCl-Konzentration, resp. die durch sie freigemachten H-ionen (Salzchock) verursacht (Figur 5). Die rein durch die Kalifixierung verursachte Abnahme des Umtauschvermögens ist nicht äquivalent mit, sondern viel geringer als die fixierte Kalimenge, ein Beweis, dass nur ein Teil der fixierenden Ladungsstellen im Gitter an den Umtauschreaktionen der kleinen Ionen teilnimmt. Die fixierten Kaliumionen haben ihren Sitz auch tief im Mineralkern. Eine Rückprobe durch Auflösung der äusseren Mineralschichten mittels starker Salzsäure bestätigte dies (Tabelle 27).

Auch NH_4 -ionen können das Gitter teilweise sättigen. Dasselbe gilt in viel geringerem Masse für das Natriumion (Tabelle 28). Das Kalifixiervermögen des Bodens wird auch dadurch reduziert.

Die zweiwertigen Ionen können keine Sättigung der Minerale zuwege bringen.

Für diesen Unterschied zwischen ein- und zweiwertigen Ionen sind zwei Erklärungen möglich, wovon die eine von mineralogischen, die andere von kolloidchemischen Standpunkt ausgeht. Sie werden im Text besprochen.

Die Gittereingänge können in Bezug auf das Kaliumion auf verschiedene Weise blockiert werden, und zwar durch eine Störung des lockeren Hydrolyse-Humusfilmes. Durch den Entzug von einer der aufbauenden Komponenten dieses Filmes, fällt die lockere Struktur in sich zusammen zu einem dichten Kolloidniederschlag, der die Kaliumionen nicht oder nur schwer passieren lässt. Diese Blockade der

Gittereingänge kann z.B. durch den Entzug der Humuskomponente aus dem Bedeckungsfilm zuwege gebracht werden (Tabelle 30), sodass hierin die Erklärung für das plötzliche Abnehmen des Fixiervermögens bei der Oxydation zu finden ist. Die zurückbleibenden anorganischen Kolloide blockieren dann die Gittereingänge.

Dieselben Auswirkungen haben Behandlungen mit Lösungen von tiefem oder hohem p_H -Wert, wobei im ersten Fall die positiven Sesquioxyde (Tabelle 31), im zweiten Fall die Kieselsäure und eine Fraktion des Humus (Tabelle 32 und 33) aus dem Film entfernt werden.

Nach der Zerstörung des Bedeckungsfilmes durch die Oxydation ist es nicht möglich den Film durch eine künstliche Humuszugabe wieder in die alte Struktur zurückzubringen (Tabelle 34 und 35). Eine teilweise Regeneration der lockeren Strukturen findet jedoch dann statt, wenn der Tonboden sich mit einem Überschuss an Kalk einige Zeit in feuchtkrümmeligem Zustand befindet (Tabelle 36). Dies ist ein Hinweis darauf, dass hier tatsächlich die Bildung von montmorillonitartigen Strukturen im Hydrolysefilm stattfinden. Eine Humuszugabe hat auch darauf keinen Einfluss, und zwar weil die Neuorientierung des Hydrolysefilmes vom Mineralkern aus, unter Einwirkung der Gitterkräfte beginnt und der Humus sich erst an das fertige Gebäude der Hydrolysehaut an- und einordnen kann.

Die Zugabe von künstlichen Humusstoffen hat auf die Kalifixierung einen sehr starken Einfluss. Das Fixiervermögen wird durch sie geschwächt (Tabelle 37 und 38). Diese Abnahme der Fixierung beruht ebenfalls auf einer Blockade der Gittereingänge, in dem Fall jedoch ohne die Zerstörung des natürlichen Hydrolyse-Humusfilmes.

Dieser Rückgang des Fixiervermögens öffnet die Möglichkeit auch in der Praxis den Kalihushalt der stark fixierenden Böden durch eine Humuszugabe zu verbessern. Da die Fixierung dadurch aber nicht ganz unterdrückt, sondern nur verzögert wird, kann damit die Kalisättigung dieser Böden auf eine längere Zeitspanne ausgedehnt werden. Dadurch ist die, von der Fixierung verursachte Abnahme des beweglichen Kalis im Laufe der Wachstumsperiode geringer.

Zur Ermittlung des Kalireichtums eines Tonbodens gibt die Säureextraktion nur unvollkommene Aufschlüsse. Da durch die hohe H-Ionenkonzentration sofort bei Beginn der Extraktion eine Kieselsäure-restschiechte um die Minerale entsteht, welche das Gitterinnere von der Aussenlösung abschliesst, (Tabelle 39) wird im Salzsäureextrakt nur jenes Kalium gefunden, welches an und in der Mineraloberfläche vorkommt und zwar bis zu einer Tiefe, die die Hydrolyse erreicht. Andererseits lässt sich an Hand der Säureextraktionszahlen auch nichts darüber aussagen, wieviel Kalium die Minerale in nichtaustauschbarer Form festlegen können.

VII. Teil.

Von zwei Versuchsfeldern der Handelmaatschappij „Uniphar“ (Amsterdam), welche auf stark kalifixierenden Böden angelegt worden sind, wurde ein Teil des, im Laufe der Jahre gesammelten Versuchs- und Analysematerials, mit den obigen Wahrnehmungen im Zusammenhang gebracht. Die Felder tragen jeweils drei Objekte: Kalilos, 160 kg K_2O /ha und 320 kg K_2O /ha.

Aus den jährlich bestimmten Neubauerwerten geht hervor, dass der Boden des Feldes Ammerzoden ohne Kalidünger im Laufe der Jahre ärmer an pflanzenverfügbarem Kali wird. Dasselbe ist in geringerem Masse bei der kleineren Kaligabe der Fall. Die höhere Düngestufe hält die Neubauerwerte auf ungefähr konstantem Niveau (Figur 10). Letzteres ist auch beim Versuchsfeld in Hedel der Fall. Da hier jedoch der Boden schon zu Beginn der Versuchsperiode extrem arm war, kann von einer Verarmung an Neubauerkali bei den Parzellen mit der kleinen Kaligabe überhaupt nicht und bei den Null-Parzellen nur in sehr geringem Masse die Rede sein.

Aus den totalen Kalientzügen durch die Kulturgewächse ging hervor, dass die Pflanzen auch in den Parzellen mit den kleinen Kaligaben immer nur einen Teil, die meisten sogar nur einen sehr kleinen Teil des gegebenen Düngekalis aufgenommen hatten (Tabelle 44). Die letzten Wahrnehmungen am Feld zu Hedel schlossen die Möglichkeit einer nennenswerten Ausspülung von Düngekali bei diesem Boden aus. Daraus ergab sich, dass jährlich ein Teil des Düngekalis von den Bodenmineralen fixiert wurde. Die grosse Kaligabe hatte dadurch die Glimmerminerale oberflächlich soweit gesättigt, dass das ganze Wachstum, auch von kaliempfindlichen Gewächsen, normal verlaufen kann. Bei den kleineren Kaligaben treten am Ende der Wachstumsperiode stets Kalimangelscheinungen auf, als Folge des Entzuges von beweglichem Kali durch die fixierenden Minerale.

Da die Fixierung nicht spontan verläuft, sondern das Kalium langsam in das, für die Pflanzenwurzeln unerreichbare Mineralinnere fortschreitet, ist eine Herbsdüngung auf diesen Böden ungeeignet und empfiehlt es sich das Kalisalz knapp vor dem Anbau der Gewächse auszustreuen. Eventuell kann ein Teil des Salzes nach der Ausbildung der Wurzeln als Kopfdünger gegeben werden.

Die Fixierwerte und der Gehalt an beweglichem Kali der Böden von allen drei Düngegraden dieser Felder wurden bestimmt (Tabelle 45). In diesen Werten spiegelt sich der Kalizustand der Böden sehr deutlich ab. Mit zunehmender Kaligabe wurde die oberflächliche Kalisättigung der Minerale grösser, was sich in der abnehmenden Fixierung (ohne Trocknung) äusserte. Auch bei der Fixierbestimmung mittels Trocknung liess sich eine Abnahme der Kalifestlegung konstatieren. Diese hohen Fixierwerte nach der Trocknung (im Vergleich zu den kalireichen Tonböden), brachte jedoch die innere Kaliarmut der

Bodenminerale ans Licht und besagte, dass von einer mineralen Kalireserve in diesen Böden noch keine Rede ist. Dies bewahrheitete sich sehr frappant in den letzten Wahrnehmungen am Feld zu Hedel, wo nach 14-jähriger Düngung mit 160 kg K_2O /ha, das einmalige Weglassen dieser Kaligabe, sofort schwere Kalimangelercheinungen, schon in der ersten Wachstumsperiode, in den Pflanzen hervorrief. Das Einbringen des Kalis in tiefere Schichten dieser Böden, besonders wenn ihr Kalkzustand gut ist, lässt sich schwer bewerkstelligen. Mit der geeigneten Bodenbearbeitung lässt sich dies erreichen. Wo diese nicht angewendet werden kann, ist, abgesehen von der Zugabe sehr hoher Düngegaben, die Düngealanze ¹⁾ eventuell mit Erfolg zu gebrauchen.

Eine weitere Möglichkeit liegt in der Düngung mit Humuspräparaten. Da das Kali in den mit Humus behandelten Bodenschichten beweglicher gehalten wird, lässt sich dadurch erreichen, dass das Kali durch diese Schichten durchspült und erst in grösseren Tiefen an die Bodenteilchen gebunden wird.

Schliesslich wird eine kurze Übersicht über den Kalihaushalt der untersuchten Bodentypen gegeben.

¹⁾ Siehe Fussnote auf Seite 148.

SAMENVATTING

Deel I.

In het eerste deel wordt kort uiteengezet in welke vormen het kalium in den grond gebonden kan worden. Een aan den grond toegevoegde kalibemesting verschuift de ionenevenwichten in den bodem en wijzigt daardoor ook de evenwichten tusschen de genoemde bindingen. De ontdekking van Houghland, dat het kalium in den bodem ook in niet-uitwisselbaren vorm vastgelegd kan worden, is tevens een aanwijzing, dat de uitwerking, die de meststoffen op de plant hebben, secundair is. Zij hangt in hooge mate af van de primaire reacties, die tusschen meststof en bodem plaats vinden.

Deze feiten leidden tot de probleemstelling voor het verrichte onderzoek. Zij luidt als volgt: Hoe reageert het kalizout met den grond, waarop berust de kalivastlegging in niet-uitwisselbaren vorm en wat is de beteekenis van deze kalivastlegging voor de plantenvoeding?

Deel II.

In het tweede deel wordt aan de hand van de beschikbare literatuurgegevens een beeld over den stand van het probleem ontwikkeld. Daarbij blijkt, dat over het mechanisme van de kalifixatie nauwelijks aanknoopingspunten te vinden zijn. De juistheid van de remineralisatiehypothese van N. J. Volk wordt door de laatste onderzoekingen over de remineralisatieprocessen nagenoeg weerlegd. Ook de tweede door Gorbunov opgestelde hypothese ter verklaring van de kalifixatie kan vele belangrijke feiten niet verklaren.

Met betrekking tot den samenhang tusschen de kalifixatie en den plantengroei wijzen verschillende bevindingen op een evenwichtstoestand tusschen uitwisselbaar en niet-uitwisselbaar kalium in den bodem. De planten zijn in staat een deel van de kali, die zij voor hun groei noodig hebben, uit de niet-uitwisselbare kalireserve op te nemen (tabel 1). Door deze onttrekking van niet-uitwisselbaar kalium neemt het fixatievermogen van den grond toe. Dit feit doet het vermoeden ontstaan, dat de kalifixatie een aan de kalionttrekking tegengesteld proces is.

Deel III.

In het onderzoek werden zeer verschillende grondtypen opgenomen. Zij waren met uitzondering van twee indische gronden alle uit Nederland afkomstig. Ter karakteriseering van de gronden werden de vol-

gende grootheden bepaald: de p_H , de mechanische samenstelling en de gehalten aan vocht, calciumcarbonaat en humus (tabel 2).

De gronden werden ingedeeld naar de uitwerkingen, die zij bij de bemesting met kali in de practijk te zien geven. Er zijn drie groepen te onderscheiden:

Groep I: Zeer kalibehoefteige „kalifixeerende” gronden. Zij zijn in het veld te herkennen aan het sterke optreden van kaligebreksverschijnselen in latere groeistadia. Deze treden op ondanks een ruime kalibemesting vóór de beplanting.

Groep II: Kalibehoefteige gronden. Zij leveren bij een goede kalivoorziening ook met kaligevoelige gewassen goede opbrengsten.

Groep III: Kalirijke gronden. Door hun groote kalireserve is een kalibemesting onnoodig en blijft zonder uitwerking.

Bij deze rangschikking der gronden valt op, dat groep I, met uitzondering van de twee indische gronden, uitsluitend rivierkleien, en groep III uitsluitend zeekleien bevat, terwijl in groep II alle typen voorkomen. Deze natuurlijke groepsindefining werd in verband met den eerder genoemden evenwichtstoestand tusschen het uitwisselbare en het niet-uitwisselbare bodemkalium besproken.

Deel IV.

Hier wordt eerst de methode ter bepaling van de kalifixatie op het laboratorium behandeld. Daarbij blijkt, dat alleen bij het toepassen van zeer bepaalde werkwijzen de proefresultaten met de practische waarnemingen correlleeren.

Door het toepassen van deze werkwijzen op de genoemde grondcollectie kwamen zeer duidelijk de verschillen aan het licht, die ook op grond van theoretische overwegingen en van veldwaarnemingen verwacht konden worden (tabel 4).

Daarbij bleek, dat alle gronden, die een anorganische colloïdfraction bevatten, in staat zijn het kalium in niet-uitwisselbaren vorm vast te leggen; de kalirijke gronden minder, de kaliarme meer. In tegenstelling hiermede fixeeren humeuze gronden zonder kleifraction geen kalium. Het fixeeren vermogen is voornamelijk van den aard, resp. den kalirijkdom van het kleimateriaal afhankelijk. Het kleigehalte is hiervoor niet bepalend. De Nederlandsche rivierkleien, vooral die uit het stroomgebied van de Maas, fixeeren kalium bijzonder sterk; zeekleien doen dit over het algemeen weinig of niet. De oorzaak hiervan is in de kaliarmoede van de mineralen (tabel 5), of in de werking van den humus te vinden, waarbij humusrijkdom het droogeffect blijkt te vergrooten. De bepaling van het droogeffect alleen is niet voldoende om een inzicht in de kalihuishouding van een grond te krijgen.

De verhooging van de kaliumconcentratie in het bodemwater veroorzaakt evenals de droging een toename van de kalifixatie, waarbij

van kleine kaligiften een grooter percentage wordt gefixeerd dan van grootere giften (tabellen 4 en 6). Op de verhooging van de concentratie reageeren alle, ook de kalirijke gronden, met een verhoogde fixatie.

Het binnentreden van de kaliumionen in het mineraalrooster is aan een zeker watergehalte van den bodem gebonden. Beneden deze critische hydratatie kan het niet meer plaats vinden (tabel 7).

Ook montmorilloniet en fosfaten zijn in staat om kalium in niet-uitwisselbaren vorm vast te leggen (tabellen 10 en 11). Gezien echter de kleine hoeveelheden, die van deze stoffen in de onderzochte gronden voorkomen, is hun aandeel aan de kalifixatie van geen beteekenis (tabel 12).

De humus, die in den grond aanwezig is, speelt bij de fixatie van kalium een zeer bijzondere rol. Hij kan zelf, — zooals ook alle andere humusstoffen —, geen kalium fixeeren (tabellen 14 t/m 18). Zijn verwijdering uit den grond veroorzaakt echter een sterke daling van de fixatie (tabel 13).

Deel V.

In dit deel worden de resultaten van het vooronderzoek met enkele literatuurgegevens in verband gebracht en daaruit een beeld over den bouw van het fixearend bodemcomplex gevormd.

Het blijkt, dat de kalimineralen van de glimmergroep het hoofdbestanddeel van het fixearend materiaal van den grond uitmaken. Hun stabiele kristalroosters vallen door de verweering weinig of niet uiteen. Echter kunnen deze roosters wel hun kalium verliezen. De kaliumionen worden dan door H^+ - of H_3O^+ -ionen vervangen (Sericiteering).

De glimmers, waarvan in ieder geval de buitenste lagen gericiteerd zijn, omgeven zich bovendien nog met een hydrolysehuid. Deze is geen onregelmatig colloïdneerslag, maar de bestanddeelen zijn naar een, onder de gegeven omstandigheden stabiel systeem, geordend. De structuren, die zich vormen, zijn roosterconfiguraties van de natuurlijke remineralisatieproducten in den grond, — dus van de kleimineralen.

Tot deze montmorillonietachtige configuraties hebben de humusstoffen, voor zoover zij zelf stabiele structuren bezitten, een groote affiniteit. In vele gevallen zullen de sesquioxyden bij deze bindingen als schakel fungeren. De humus legt zich in zeer losse pakking om de glimmerdeeltjes heen en wordt gedeeltelijk in de hydrolysefilm ingebouwd.

De kaliumionen zijn tusschen de glimmerplaten bewegelijk. Hierdoor, en als gevolg van de groote stabiliteit van de roosters en de hydrolyse-humusfilm, bestaat de mogelijkheid, dat bij kaliarmoede van dit systeem kaliumionen weer in de roosters opgenomen worden, — het gezochte fixatieproces.

Deel VI.

Het feit, dat de kaliumionen door het glimmerrooster sterker gebonden worden dan door de hydrolyse-humusfilm, bemoeilijkt het vrijkomen van het gefixeerde kalium. Door de groote gelijkenis van het K^+ - en het NH_4^+ -ion komt het gefixeerde kalium bij de percolatie met ammoniumzoutoplossingen niet vrij. (tabellen 20 en 21) Daarentegen kunnen de kleine natriumionen een deel van het vastgelegde kalium weer in oplossing brengen (tabel 23).

Door een sterke verzadiging van de mineralen met kalium verdwijnt het fixearend vermogen geheel (tabel 24).

De kleine natriumionen kunnen ook bij de eenvoudige uitwisselingsreacties diep in het rooster indringen. Doordat de dieper liggende ladingsplekken bij het fixatieproces met kalium bezet worden, neemt de uitwisselingscapaciteit, voorzoover zij met kleine ionen gemeten wordt, door de fixatie af (tabel 26). Daarnaast wordt de adsorptiecapaciteit echter ook nog door twee andere oorzaken verlaagd, nl. ten eerste door de indroging van den grond en ten tweede door de inwerking van de H^+ -ionen, die door de, voor de kaliverzadiging benodigde, hooge kaliumchlorideconcentratie geactiveerd worden, den zoogenaamden „zoutshok” (figuur 5). De daling van de adsorptiecapaciteit, die uitsluitend door de kalificatie wordt veroorzaakt, is niet equivalent aan, maar veel geringer dan de hoeveelheid gefixeerde kalium. Daaruit blijkt, dat slechts een gedeelte van de fixeurende ladingsplekken in het rooster aan de omwisselingsreacties met kleine ionen deelneemt. De gefixeerde kaliumionen bevinden zich dus ten deele diep in de minerale kernen. Een contrôleproef, waarbij de buitenste lagen van de minerale deeltjes met behulp van sterk zoutzuur opgelost werden, bevestigt dit (tabel 27).

Ook ammoniumionen kunnen de roosters gedeeltelijk verzadigen. Hetzelfde geldt in mindere mate voor de natriumionen. (tabel 28) Ook in deze gevallen wordt het fixearend vermogen verlaagd.

De tweewaardige ionen kunnen de mineraalroosters niet verzadigen. Voor dit verschil in gedrag tusschen een- en tweewaardige ionen zijn twee verklaringen mogelijk, waarvan de eene uitgaat van mineralogische, de andere daarentegen van colloïdchemische gezichtspunten. Ze worden in den tekst besproken.

De toegangswegen tot de roosters kunnen op verschillende wijzen door verstoringen van de losse hydrolyse-humusfilm ten opzichte van de kaliumionen geblokkeerd worden. De onttrekking van een van de opbouwende componenten uit deze film heeft het ineenstorten van de losse structuur tot een dichte massa ten gevolge, die voor de kaliumionen niet of moeilijk te passeeren is. Een dergelijke blokkade kan b.v. door de onttrekking van de humuscomponenten uit de film tot stand komen (tabel 30). Daarin is de verklaring te vinden voor het plotselinge afnemen van het fixearend vermogen door de oxydatie. De an-

organische colloïden, die in dit geval aan de mineraaloppervlakten achterblijven, blokkeeren dan de toegangswegen.

Soortgelijke uitwerkingen hebben behandelingen met oplossingen van lage of hoge p_H 's. In het eerste geval worden de positieven sesquioxyden (tabel 31) en in het tweede geval het kiezelzuur en een fractie van den humus (tabellen 32 en 33) uit de film verwijderd.

Nadat de hydrolysefilm door de oxydatie ineengestort is, kan zij door een kunstmatige humusgift niet meer in de oorspronkelijke structuur teruggebracht worden (tabellen 34 en 35). Een gedeeltelijke regeneratie van de losse structuren heeft echter wel plaats, wanneer de kleigrond zich eenigen tijd met een overmaat aan kalk in een vochtigen kruimeltoestand bevindt. (tabel 36) Dit is een aanwijzing, dat hierbij inderdaad montmorillonietachtige structuren in de hydrolysefilm gevormd worden. Een humusgift heeft ook daarop geen uitwerking, omdat de nieuwe oriëntering van de film aan de minerale kern onder invloed van de roosterkrachten begint en van daar uit naar buiten toe voortschrijdt. Pas aan deze nieuw gevormde structuren kan de humus zich oriënteren.

Giften van kunstmatig bereide humusstoffen hebben op de kalifixatie een zeer sterken invloed. Zij verlagen het fixeërend vermogen (tabellen 37 en 38). Deze daling berust eveneens op een blokkade van de toegangswegen tot de roosters. In dit geval heeft zij echter zonder vernieling van de natuurlijke hydrolyse-humushuid plaats.

Deze vermindering van het fixatievermogen opent de mogelijkheid, om ook in de practijk de kalihuishouding van sterk fixeërende gronden door een humusgift te verbeteren. Aangezien hierdoor echter de fixatie niet geheel onderdrukt maar alleen vertraagd wordt, kan daarmee de kaliverzadiging van deze gronden alleen over een langere periode uitgestrekt worden. De hoeveelheid bewegelijk kalium neemt dan in den loop van de vegetatieperiode minder sterk af.

De zuurextractie geeft bij de bepaling van den kalirijkdom van kleigronden slechts onvolledige inlichtingen. Aangezien door de hooge waterstofionenconcentratie direct bij het begin van de extractie een kiezelzuurhuidje aan het mineraaloppervlak ontstaat, dat de roosters afsluit, (tabel 39) wordt in het zoutzuurextract alleen het kalium gevonden, dat aan en in de mineraaloppervlakte voorkomt tot de diepte, die de hydrolyse bereikt. Van den anderen kant kan door middel van zuurextracties niet vastgesteld worden, hoeveel kalium de mineralen niet-uitwisselbaar vast kunnen leggen.

Deel VII.

Van twee proefvelden van de Handelmaatschappij „Uniphar”, Amsterdam, — aangelegd op sterk fixeërende gronden —, werd een gedeelte van de gegevens, die in den loop der jaren waren verzameld, met de bovengenoemde proefresultaten in verband gebracht. Beide

proefvelden zijn ieder in drie objecten verdeeld, één zonder kalibemesting, één met 160 kg K_2O /ha en één met 320 kg K_2O /ha.

Uit de jaarlijks volgens Neubauer bepaalde kalicijfers blijkt, dat de grond van het veld in Ammerzoden zonder kalibemesting in den loop van de jaren armer wordt aan kali, dat door de planten opgenomen kan worden. Hetzelfde geldt in mindere mate voor de gronden met de kleine kaligiften. Door de zware bemesting blijven de Neubauer-cijfers echter ongeveer op constante hoogte (figuur 10). Het laatste is ook bij het proefveld te Hedel het geval. Op dit veld is echter op de perceelen met de kleine kaligift van een verarming niets te zien, omdat de grond al in het begin van de proef extreem kaliarm was. Alleen op de perceelen zonder kalibemesting zijn in het eerste jaar de Neubauer-cijfers iets gedaald.

Uit de cijfers van de totale kalionttrekking door de cultuurgewassen blijkt, dat de planten, ook op de perceelen met de kleine kaligiften, steeds maar een deel, meestal zelfs een zeer klein deel, van het toegediende kalium opgenomen hadden (tabel 44).

De laatste waarnemingen op het veld in Hedel sluiten de mogelijkheid van een beteekenende uitspoeling van kali bij dezen grond uit. Daaruit blijkt, dat jaarlijks een deel van de toegediende kali gefixeerd werd. Hierdoor werd vooral de oppervlaktelaag van de bodemmineralen zoover met kalium verzadigd, dat de geheele groei, ook van kali-gevoelige gewassen, normaal kon verlopen. Bij de kleine kaligiften treden aan het einde van de vegetatieperiode steeds kalihongerverschijnselen op, ten gevolge van onttrekking van bewegelijke kali door de fixeerende mineralen.

Gezien het feit, dat de fixatie niet spontaan verloopt, maar dat de kaliumionen langzaam naar de binnenste kern van de mineralen doordringen, waar zij voor de plantenwortels niet meer bereikbaar zijn, is een kaligift in den herfst voor deze gronden ongeschikt. In gevallen als deze verdient het aanbeveling, het kalizout vlak voor den nieuwen aanplant uit te strooien. Eventueel kan een gedeelte van het zout na de eerste wortelvorming als overbemesting gegeven worden.

In grondmonsters, afkomstig van de drie kalitrappen van beide proefvelden, werd het gehalte aan bewegelijk kalium en het fixeerd vermogen bepaald (tabel 45). In de cijfers komt de kalitoestand van de gronden zeer duidelijk naar voren. Met toenemende kaligiften werd de kaliverzadiging van de mineraaloppervlakten groter. Dit uitte zich in een afnemen van het fixeerd vermogen (zonder droging). Ook bij de bepaling met indroging werd een daling van de fixatie geconstateerd. De sterke vastlegging door het drogen bracht echter de kaliarmoede van de minerale kernen aan het licht en toonde aan, dat van een minerale kaliereserve in deze gronden nog geen sprake kan zijn. Dit wordt zeer sprekend door de laatste waarnemingen op het proefveld te Hedel bevestigd. Hier werd na 14 jaarlijksche giften van 160 kg

K_2O /ha de kalibemesting het laatste jaar weggelaten, wat direct, reeds in het begin van de groeiperiode, een sterk optreden van kalihongerverschijnselen tot gevolg had.

Het inbrengen van kalium in diepere bodemlagen is vooral bij een goeden kalktoestand moeilijk. Met een geschikte grondbewerking is dit te bereiken. Waar deze echter niet toegepast kan worden is, — afgezien van zeer hoge kaligiften —, de „Düngelanze“¹⁾ eventueel met succes te gebruiken.

Een derde mogelijkheid is het toedienen van humuspraeparaten. Doordat het kalium namelijk in bodemlagen, die met humus behandeld zijn, bewegelijker is, kan door een humusgift bereikt worden, dat het toegediende kalizout door deze grondlagen heenspoelt en pas in grotere diepte door de bodemdeeltjes gebonden wordt.

Ten slotte wordt een kort overzicht over de kalihuishouding van de onderzochte bodemtypen gegeven.

¹⁾ De „Düngelanze“ is een buisachtig instrument, dat men tot de gewenschte diepte in den grond steekt en waardoor dan de opgeloste meststoffen onder hoogen druk in de diepere bodemlagen geperst worden (zie lit. No. 136).

LITERATUR

1. Abel, F. A. E. & Magistad, O. C., (1935). *J. Am. Soc. Agron.* **27** 437.
2. Allaway, R. & Pierre, W. H., (1939). *J. Am. Soc. Agron.* **31** 940.
3. Allison, L. E., (1935). *Soil Sci.* **40** 311.
4. Arnold, C. W. B. & Page, H. J., (1930). *J. Agr. Sci.* **20** 460.
5. Badger, A. E. & Ally, A., (1932). *J. Geol.* **40** 745.
6. Bakhulin, M. D., (1940). *Chemisation Socialistic Agr. (U.S.S.R.)* **10** 78.
7. Bär, A. L. S. & Tendeloo, H. J. C., (1936). *Kolloid-Beihefte* **44** 96.
8. Barbier, G., (1935). *Ann. agron.* **V** 765.
9. ——— (1938). *Ann. agron.* **VIII** 35.
10. Barlett, J. B., Rubble, R. W. & Thomas, R. P., (1937). *Soil Sci.* **44** 123.
11. Bartholomew, R. P. & Janssen, G., (1931). *Ark. Agr. Expt. Sta., Bull.* **265**.
12. Bijvoet, J. M. & Nicuwenkamp, W., (1934). *Chem. Weekblad* **31** 740.
13. Blanck, E., (1912). *J. Landw.* **60** 97.
14. ——— (1913). *J. Landw.* **61** 1.
15. Blume, J. M. & Purvis, E. R., (1939). *J. Am. Soc. Agron.* **31** 857.
16. Bragg, W. H. & Bragg, W. L., (1933). „*The Crystalline State*“. London 1933.
17. Brammal, A. & Leech, J. G. C., (1937). *Nature* **139** 754.
18. ——— (1937). *Bull. Inst. Mining Met.* No. **393**.
19. Bray, R. H., (1936). *Soil Sci. Soc. Am., Proc.* **1** 153.
20. ——— (1937). *Soil Sci.* **43** 1.
21. ——— & De Turk, E. E., (1938). *Soil Sci. Soc. Am., Proc.* **3** 101.
22. Buehrer, T. F. & Williams, J. A., (1936). *Soil Sci. Soc. Am., Proc.* **1** 165.
23. Buerger, M. J., (1935). *Z. Krist.* **90** 186.
24. Chaminade, R., (1936). *Ann. agron.* **VI** 818.
25. ——— & Drouineau, G., (1936). *Ann. agron.* **VI** 677.
26. Clarens, J. & Lacroix, J., (1937). *Bull. soc. chim.* (5), **4** 1916–20.
27. Cornelius, H. P., (1935). *Schweiz. mineral. petrog. Mitt.* **15** 146.
28. Correns, C. W., (1940). *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* **21/22** 656.
29. ——— & Engelhardt, W. von, (1938). *Chem. Erde* **12** 1.
30. Demay, A., (1935). *Bull. soc. géol. France* **5** 3.
31. Demolon, A. & Henin, S., (1932). *Soil Research* **3** 1.
32. Dittler, E., (1932). *Tonind. Ztg.* **56** 891 und 939.
33. Drosdoff, M., (1935). *Soil Sci.* **39** 463.
34. Dyer, B., (1894). *J. Chem. Soc.* **65** 115.
35. Edelman, C. H., (1937). *Landbouwkund. Tijdschr.* **49** 358.
36. ——— & Favejee, J. Ch. L., (1940). *Z. Krist. (A)* **102** 417.
37. ——— & Baren, F. A. van, (1939). *Meded. Landbouwhoogeschool* **43** No. 4.
38. Engelhardt, W. von, (1937). *Chem. Erde* **11** 17, (1940). *Chem. Erde* **13** 1.
39. Ensminger, L. E. & Gieseking, J. E., (1939). *Soil Sci.* **48** 467.
40. Favejee, J. Ch. L., (1939). *Meded. Landbouwhoogeschool* **43** No. 5.
41. Fehér, D., (1934). *Phosphorsäure* **4** 508.
42. ——— & Frank, M., (1936). *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk.* **43** 5.
43. ——— (1936). *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* **1** 196.
44. Frear, W. & Erb, E. S., (1918). *J. Agr. Research* **15** 59.
45. Fuchs, W., (1930). *Chem. Zentr.* 1931 **II** 1657.
46. ——— (1935). *Mineral. Ind., Penna, State Coll.* **4** No. 3 1.

47. Fuchs, W. & Daur, R., (1931). *Brennstoff-Chem.* **12** 266.
48. Gedroiz, K. K., (1931), *Soil Sci.* **32** 51.
49. Goldschmidt, V. M. & Johnson, E., (1922). *Norges Geol. Unders. No. 108. Status Raastof Komite publ. No. 8.*
50. Gorbunov, N. J., (1935). *Chemisation Socialistic Agr. (U.S.S.R.)* **8** 13.
51. ——— (1936). *Chemisation Socialistic Agr. (USSR)* **2-3** 82.
52. Grimm, R. E., Bray, R. H. & Bradley, W. F., (1937). *Am. Mineral.* **22** 813.
53. Gruner, J. W., (1940). *Econ. Geol.* **35** 867.
54. Hamburger, H. J., (1915). *Biochem. Z.* **71** 415.
55. Hardon, H. J., (1939). *Mededeel. Algem. Proefsta. Landbouw. No. 37. Buitenzorg Java.*
56. ——— (1940). *Mededeel. Algem. Proefsta. Landbouw. No. 39. Buitenzorg Java.*
57. Harrassowitz, H., (1937). *Kali, verwandte Salze und Erdöl* **1937** 11.
58. Harris, H. C., (1937). *Soil Sci.* **44** 265.
59. Henin, S., (1936). *Ann. agron.* **VI** 455.
60. Hoagland, D. R. & Martin, J. C., (1933). *Soil Sci.* **36** 1.
61. ——— (1935). *Proc. 3th. Intern. Congr. Soil Sci.* **1** 91.
62. Hoffmann, U., Endell, K. & Wilm, D., (1933). *Z. Krist.* **86** 340.
63. Houghland, G. V. C., (1928). *Soil Sci.* **26** 329.
64. Hudig, J. & Reesema, N. H. Siewertsz van, (1940). *Landbouwkund. Tijdschr.* **52** 371-398, 529-634.
65. Jacob, E., (1939). *Ernähr. Pflanze* **35** 201.
66. ——— (1940). *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* **21/22** 621.
67. Jenny, H. & Overstreet, R., (1939). *Soil Sci.* **47** 257.
68. ——— & Ayers, A. D., (1939). *Soil Sci.* **48** 9.
69. Joffe, J. S. & Kolodny, L., (1937). *Soil Sci. Soc. Am., Proc.* **1** 187.
70. ——— (1938). *Soil Sci. Soc. Am., Proc.* **2** 239.
71. ——— (1939). *Soil Sci. Soc. Am., Proc.* **3** 107.
72. Kelley, W. P. & Jenny, H., (1936). *Soil Sci.* **41** 367.
73. Kolodny, L. & Robbins, W. R., (1940). *Soil Sci.* **49** 303.
74. Krüger, S., (1939). *Chem. Erde* **12** 236.
75. Lamb, J., (1935). *Soil Sci.* **40** 365.
76. Lindner, J. I. & Gruner, J. W., (1939). *Econ. Geol.* **34** 537.
77. Loosjes, R., (1940). *Landbouwkund. Tijdschr.* **52** 836.
78. MacIntire, W. H., Shaw, W. M. & Young, J. B., (1930). *J. Agr. Sci.* **20** 499.
79. Madorsky, S. L. & Clark, K. G., (1940). *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **32** 244.
80. Maegdefrau, E. & Hoffmann, U., (1938). *Z. Krist.* **98** 31.
81. Marel, H. W. van der, (1935). *Bijdrage tot de kennis van de kationen- en anionen-adsorptie van tropische en Nederlandsche gronden. Diss. Wageningen.*
82. Mehmel, M., (1938). *Chem. Erde* **11** 307.
83. Meyer, L., (1935). *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenkun.* **39** 211.
84. ——— & Schneider, R., (1940). *Ernähr. Pflanze* **36** 109.
85. Michel-Levy, A. & Wyart, J., (1939). *Compt. rend.* **209** 175.
86. Myers, H. E., (1937). *Soil Sci.* **44** 331.
87. Nagelschmidt, G., (1934). *Z. Krist.* **87** 120.
88. Noll, W., (1932). *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Klasse* **122**.
89. ——— (1932). *Naturwissenschaften* **20** 366.
90. ——— (1934). *Centr. Mineral. Geol.* **1934 A** 80.
91. ——— (1934). *Mineral. Petrogr. Mitt.* **45** 175.
92. ——— (1935). *Naturwissenschaften* **23** 197.
93. ——— (1936). *Mineral. Petrogr. Mitt.* **48** 210.
94. ——— (1937). *Chem. Erde* **11** 294.
95. Norton, F. H., (1937). *Am. Mineral.* **22** 1.
96. ——— (1939). *Am. Mineral.* **24** 1.
97. Nostitz, A. von, (1940). *Ernähr. Pflanze* **36** 85.

98. Page, H. J. & Williams, W., (1924). *Trans. Faraday Soc.* **20** 573.
99. Pallmann, H., (1938). *Soil Research* **6** 21.
100. Prianischnikow, D., (1906). *Landw. Vers. Sta.* **63** 151.
101. ——— (1912). *Landw. Vers. Sta.* **77** 399.
102. Riehm, H., (1935). *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenkun.* **39** 28.
103. Roborgh, R. H. J., (1935). *A study on the nature of clay. Diss. Wageningen.*
104. Salminen, A., (1935). *Maatalonskoelaitoksen Maatutkimusosasto Agrogeol. Julkaisuja No. 40* 1.
105. Schachtschabel, P., (1937). *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* **3** 107.
106. ——— (1939). *Ernähr. Pflanze* **35** 132.
107. ——— (1940). *Kolloid Beihefte* **51** 199.
108. Scheibler, C., (1862). *Siehe Fresenius, C.R., „Anleitung zur quantitativ chemischen Analyse“.* 6. Auflage, Braunschweig 1875 S. 452.
109. Schwarz, R., (1933). *Naturwissenschaften* **21** 252.
110. ——— (1933). *Z. anorg. allgem. Chem.* **215** 190.
111. ——— (1935). *Naturwissenschaften* **23** 512.
112. Sears, O. H., (1930). *Soil Sci.* **30** 325.
113. Sedletskii, I. D., (1935). *Kolloid-Z.* **73** 90.
114. ——— (1936). *Chémisation Socialistic Agr. (USSR)* **11** 77.
115. ——— (1936). *Trav. inst. Lomonosoff géochim., crist. minéral.* No. 8 61.
116. ——— (1939). *Compt. rend. acad. sci. (USSR)* **23** 258.
117. Shaw, W. M. & MacIntire, W. H., (1938). *Soil Sci. Soc. Am., Proc.* **1** 143.
118. Simon, K., (1930). *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenkun.* **A 18** 323.
119. ——— (1934). *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenkun.* **A 34** 144.
120. Smith, J. L., (1871). *Ann.* **159** 82. (Th. Döring (1910). *Z. anal. Chem.* **49** 158.)
121. Springer, U., (1938). *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* **6** 312.
122. Stevens, R. E., (1932). *J. Wasch. Acad. Sci.* **22** 540.
123. Tacke, Br., (1939). *Ernähr. Pflanze* **35** 307.
124. Tamm, O., (1929). *Medd. Stat. Skogsförsöksanst.* **25** 1.
125. ——— (1934). *Arkiv. Kemi Mineral. Geol.* **11** A No. 14.
126. Tjulin, A. Th., (1938). *Soil Sci.* **45** 343.
127. ——— (1940). *Bödenkunde u. Pflanzenernähr.* **21/22** 544.
128. Truog, E. & Jones, R. J., (1938). *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **30** 882.
129. Tuinzing, W. D. J., (1938). *Verlag over het Rijksgriendproefveld te Langbroek en de andere griendproefvelden van 1931 tot 1938. 's-Gravenhage, 1938.*
130. Tunn, W., (1938). *Chem. Erde* **12** 275.
131. Udluft, H., (1935). *Ceram. Abstracts* **15** 136.
132. Várallyay, G., (1939). *Mezőgazdasági Kutatások* **12** 54.
133. Volk, G. W., (1938). *Soil Sci.* **45** 263.
134. Volk, N. J., (1933). *Soil Sci.* **37** 267.
135. Wanderer, W. & Gourley, J. H., (1938). *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* **35** 326.
136. Wenk, (1941). *Ernähr. Pflanze* **37** 59.
137. Wiessmann, H. & Lehmann, W., (1934). *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenkun.* **A 35** 129.
138. Zemyatchenskii, P., (1933). *Trans. Dokuchaev Inst. Soil Sci.* **8** 1.