

ÜBER TITRATIONS-KURVEN VON HUMUSBÖDEN

von

Dr. D. J. Hissink und Dr. Jac. van der Spek,
Groningen, Holland.

63.4177 · 63.4151

595.2

In der landwirtschaftlichen Wissenschaft nimmt die Frage, wieviel Kalk die Ton-Humus-Substanz eines sauren Bodens adsorbieren muss, um neutrale Reaktion ($\text{pH} = 7$) zu erlangen, eine wichtige Stelle ein. Um diese Kalkmenge zu ermitteln, kann man eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Bodens mit einer passenden Base bis zur Neutralität ($\text{pH} = 7$) potentiometrisch titrieren.

Im nachfolgenden sollen die Resultate der potentiometrischen Titration einiger wässriger Suspensionen von Humusböden mit starken Basen [NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$] mitgeteilt werden. Ehe wir zu einer bestimmten Arbeitsweise übergangen, haben wir den Einfluss der Einwirkungszeit der verschiedenen Basen, sowie der Verdünnung auf die Titrationsergebnisse untersucht.

I. Vorversuche.

1) *Einwirkungszeit.*

20,75 g. trockene Bodensubstanz von Probe B 1690 (s. weiter unten), die 5 g. organische Bestandteile enthielten, wurden in ausgedämpften Flaschen aus Jenaer Glas der Einwirkung von 200 ccm einer 0,0075 N-Lösung der starken Base während je 5, 24, 48, 72 und 96 Stunden überlassen. Bei der ersten dieser Versuchsreihen (Einwirkung 5 Stunden) wurde während der ganzen Einwirkungszeit rotiert; bei den übrigen jeweils $7\frac{1}{2}$ Stunden pro Tag. Bei der 72-stündigen fiel während eines Sonntags das Rotieren aus. Ein Teil der Flüssigkeit wurde nach beendeter Einwirkung und kräftigem Durchschütteln in ein Röhrchen von 45 ccm Inhalt übergeführt. Die Versuchsreihen mit 72- und 96-stündiger Einwirkung waren direct in den Unter-

suchungsröhren angesetzt worden (2,075 g. Boden mit 20 ccm 0,0075 N Basenlösung). Die potentiometrische Messung fand mit der Büllmann-Elektrode statt; die Ablesung erfolgte nach 30 Minuten (1). Einige Bestimmungen wurden doppelt oder dreifach ausgeführt. Die Messungsergebnisse (pH gefunden) sind in der Tabelle I zusammengestellt.

TABELLE I.

Einfluss der Einwirkungszeit auf die gefundene pH.

Base	Einwirkungszeit in Stunden				
	5	24	48	72	96
NaOH	7.50	7.27	7.14	7.10	6.91
	7.50	7.27	7.07	7.09	7.01
			7.04		6.98
	Mittel: 7.50	7.27	7.08	7.09	6.97
Ca(OH) ₂	6.83	6.55	—	6.53	—
	6.88	6.50	—	6.55	—
	Mittel: 6.85	6.53	—	6.54	—
Ba(OH) ₂	6.85	6.60	6.52	6.51	6.34
	—	—	6.49	—	6.34
	Mittel: 6.85	6.60	6.51	6.51	6.34

Man gewinnt den Eindruck, dass bei 72-stündiger Einwirkung das Gleichgewicht erreicht wird, wobei jedoch zu beachten ist, dass bei dieser Versuchsreihe während der letzten 24 Stunden nicht rotiert worden ist. Bei 96-stündiger Einwirkung erhält man wieder etwas kleinere pH-Werte. Wir glauben die Ursache für den Einfluss der Einwirkungszeit in der Peptisation der Humusgele suchen zu müssen. Bei den Titrationen von *Bradfield* (2) stellte sich allerdings das Gleichgewicht in den kolloiden Tonsuspensionen sofort ein. *Crowther* (3) glaubt,

dass die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich ist, von der pH selbst abhängig ist; bei sauren Suspensionen (pH bis ungefähr 6) wurde Gleichgewicht innerhalb 24, bei alkalischen frühestens in 48 Stunden erreicht. Wenn diese Frage auch noch nicht vollkommen aufgeklärt worden ist, so sind doch wohl alle Wissenschaftler, die sich damit befassen, sich darüber einig, dass man vor der Titration die Basen mindestens 24 Stunden lang einwirken lassen muss. Wir haben die Basen stets 72 Stunden einwirken lassen und dabei pro Tag etwa 7—8 Stunden rotiert.

2) Der Einfluss der Konzentration.

20,75 g. trockner Boden mit 5 g. organischen Bestandteilen (B 1690) wurde 72 Stunden lang der Einwirkung von je 100 ccm 0,0125 N (Versuchsreihe A), 200 ccm 0,00625 N (Versuchsreihe B) und von 400 ccm 0,003125 N (Versuchsreihe C) Basenlösung ausgesetzt. Es kamen also stets äquivalente Basenmengen zur Verwendung.

TABELLE II.

Einfluss der Basenkonzentration auf die gefundene pH.

Base		Versuchsreihe		
		A	B	C
Na OH	pH	6.78	6.91	6.94
		6.81	6.81	7.10
	Mittel:	6.79	6.86	7.02
Ca(OH) ₂	pH	6.28	6.35	6.42
		6.28	6.35	6.32
	Mittel:	6.28	6.35	6.37
Ba(OH) ₂	pH	6.18	6.38	6.42

Die Doppelbestimmungen zeigen zwar mitunter weniger gute Uebereinstimmung, doch ist im allgemeinen ein bestimmter Einfluss der Verdünnung festzustellen; stets führen die verdünnteren Lösungen zu weniger sauren pH_z-Werten. Der Unterschied zwischen der B_z- und der C_z-Reihe ist bei NaOH ziemlich gross, bei den Kalk_z und Barytreihen gering.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde stets in Anwesenheit von 5 g. organischer Substanz und mit 200 ccm Flüssigkeit, also unter den Bedingungen der Versuchsreihe B gearbeitet.

3) *Der Einfluss der Base.*

Die Zahlen der Tabellen I und II lassen überdies einen Einfluss der speziellen Base erkennen. In Tabelle III sind die Zahlen für 72stündige Einwirkung und 200 ccm Basenlösung zusammengestellt.

TABELLE III.

Einfluss der Base auf die gefundene pH.

Base	Normalität	
	0.00625	0.0075
NaOH	6.86	7.09
Ca(OH) ₂	6.35	6.54
Ba(OH) ₂	6.38	6.51

Man erkennt, dass Kalk und Baryt nahezu gleiche; NaOH, in aequivalenter Menge, wesentlich höhere pH_z-Werte finden lassen. Wie sich aus den folgenden Untersuchungen ergeben wird (s. die Diagramme Seiten 78, 80, 82, 84) verläuft die Titrationskurve für Kalk (und Baryt) flacher als diejenige für Natronlauge. Bei der Titration mit Natronlauge wird daher die Linie pH = 7 bei geringeren Mengen NaOH geschnitten, als den aequivalenten Mengen Ca(OH)₂ und Ba(OH)₂ bei der Titration mit Kalk und Baryt entsprechen würden. Die Erklärung hierfür liegt auf der Hand; Calcium_z und Bariumhumat sind minder löslich und auch minder dissoziiert als Natriumhumat.

Die Hydrolyse und daher auch der gefundene pH-Wert, sind darum bei Natriumhumat höher. Bei der Leitfähigkeitstitation äussert sich dieser Unterschied in höherem Leitvermögen (4).

4) Beschreibung der Arbeitsmethode.

Von den untersuchten Böden wurden solche Mengen, die 5 g. organische Substanz enthielten in ausgedämpften Jenaer Glasflaschen mit eingeschiffenen Stopfen mit 200 ccm Lauge behandelt und zwar:

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1. Reihe mit Ca(OH)_2 -Lösung, 72 Stunden | } (8—9 Stunden
pro Tag rotiert). |
| 2. Reihe mit NaOH -Lösung, 72 Stunden | |
| 3. Reihe mit NaOH -Lösung, 5 Stunden unter dauerndem Rotieren. | |

Nach Ablauf der 72, bzw. 5 Stunden wurden die Flaschen gut durchgeschüttelt und etwa je 20 ccm des Inhaltes in Reagensgläser eingefüllt. Die Reagensgläser wurden mit Korken gut verschlossen und etwa 30 Minuten lang in einem Thermostaten bei 18° belassen. Hierauf wurden ca. 50 mgr. Chinhydron zugesetzt, einige Minuten kräftig geschüttelt, die Elektrode eingeführt und nach 6—8 min. gemessen.

Da hierbei, namentlich bei humusarmen Sandböden, grosse Mengen Substanz erforderlich waren, haben wir bei manchen Untersuchungen Bodenmengen, die 0,5 g. organische Substanz enthielten, mit 20 ccm Lösung direct in den Reagensröhrchen rotiert. Man erhielt allerdings auf diesem Wege mitunter weniger gute Resultate; die so bestimmten Punkte fallen nicht immer auf die Titrationskurve. Wir glauben dies auf die mangelhafte Homogenität der humusarmen Sandböden zurückführen zu müssen.

II. Beschreibung der Bodenproben (5), Untersuchungsmethoden und -ergebnisse (s. Tabelle IV).

1718/1724; Niederungsmoor; zwei nebeneinander liegende Parzellen eines Versuchsfeldes, mit und ohne Kalk.

1856/58; 1857/59; Niederungsmoor; vier kleine Parzellen eines Versuchsfeldes, mit und ohne Kalk.

1868/70; 1869/71; ebenso, mit und ohne Kalkdüngung.

1610/1609; Niederungsmoor; zwei Stücke desselben Ackers, eines mit, das andere ohne Kalkdüngung (6).

1690/91; mit Hochmoor vermischter Sandboden (sogen. „Dalgrond“); zwei Parzellen eines kleinen Versuchsfeldes (Sappemeer, Prov. Groningen). 1690 nur mit Stallmist gedüngt, 1691 nur mit Ammoniumsulfat und Superphosphat.

2057 / 2059 / 2061 / 2063; Humussandböden; vier Parzellen eines Versuchsfeldes (IJhorst, Prov. Overijssel); 2057 gedüngt mit Stallmist, 2059 mit Kunstdünger, 2061 wie 2059 jedoch überdies

TABELLE IV.

Bodenprobe No. B	pH	g. auf 100 g. trocknen Boden (105° C)			
		Humus	Ton	Sand	Austauschbarer Kalk (CaO)
1718	5.7	50.0	31.3	18.7	1.734
1724	5.0	50.0	29.9	20.1	1.104
1868/70	6.9	43.0	20.2	36.8	1.815
1869/71	6.4	42.6	23.1	34.3	1.715
1856/58	6.2	44.9	17.7	37.4	1.605
1857/59	5.4	48.1	21.3	30.6	1.390
1609	± 7.0	33.7	24.7	41.6	± 1.689
1610	5.0	40.3	± 23	± 37	1.089
1690	5.4	23.6	7.9	68.5	0.657
1691	4.4	23.4	7.2	69.4	0.395
2061	5.2	7.7	3.8	88.5	0.111
2059	4.9	8.1	3.9	88.0	0.115
2063	4.5	8.8	4.0	87.2	0.075
2057	4.3	9.6	3.6	86.8	0.074
2058	4.3	7.8	n. b.	n. b.	0.060
2062	4.3	5.0	n. b.	n. b.	0.060
1396	3.3	6.7	8.4	84.9	0.009

n. b. = nicht bestimmt; ± = ungefähr.

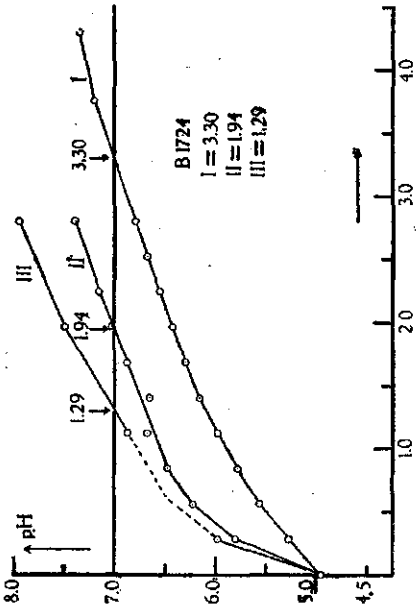
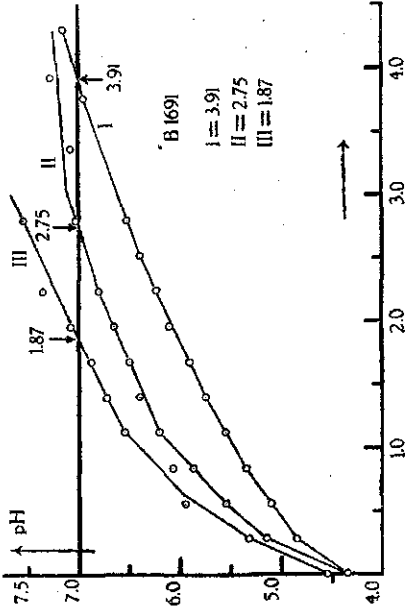
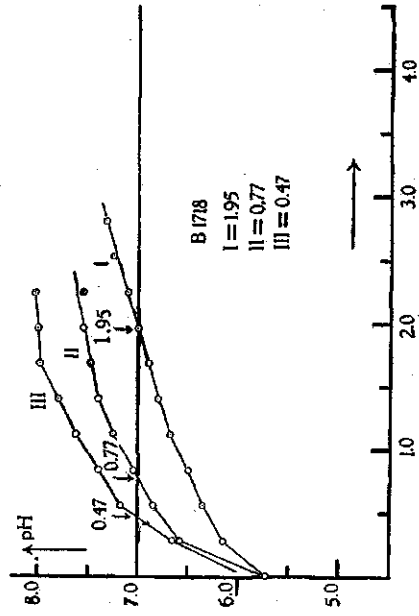
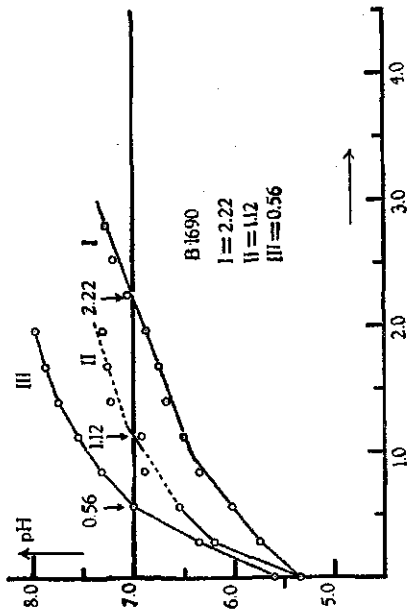
Die Untergründe B 2058 und B 2062 enthalten nahezu gleiche mengen Sand wie B 2057 und B 2061.

mit einmaliger Kalkdüngung, 2063 halb mit Stallmist, halb mit Kunstdünger gedüngt.

Die Proben 2058 und 2062 sind die zugehörigen Untergrunds-schichten aus 25 cm—50 cm Tiefe.

1396; Humussandboden aus der Provinz Noord-Brabant.

Der pH-Wert wurde mit Hilfe der Biilmannschen Chinhydrone



→ CaO in Prozenten auf Humus [K (Humus)].

elektrode in den Suspensionen von 5 g. Humus auf 200 ccm Wasser nach drei Tagen (8–9 Stunden pro Tag rotiert) bestimmt. Die so erhaltenen pH-Werte können etwas verschieden sein von denjenigen, die man mit 5 g. Boden auf 20 ccm Wasser nach 20 Stunden erhält (7).

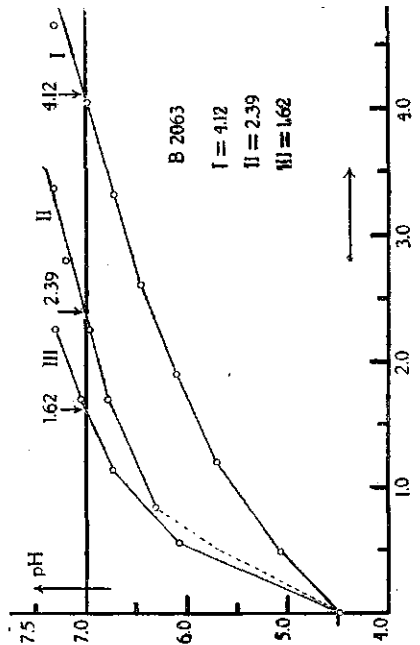
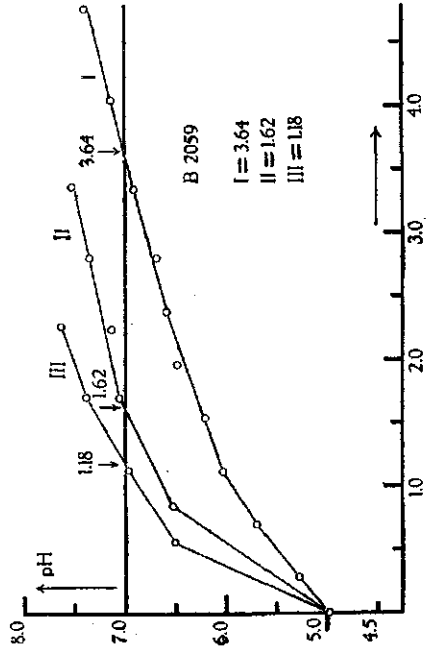
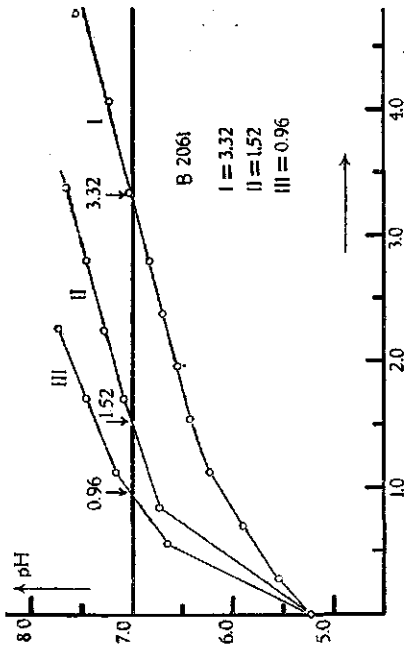
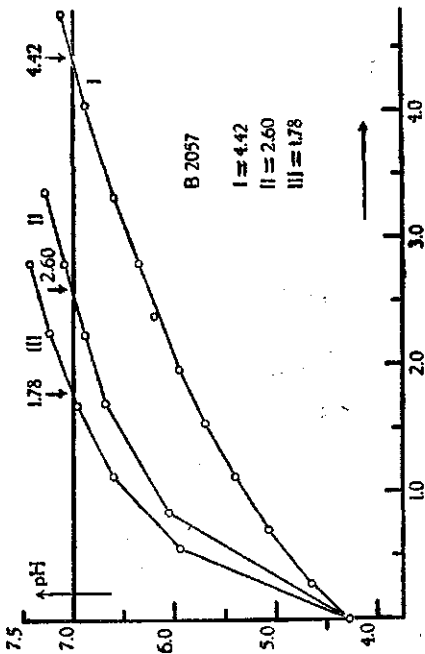
Nur einige der untersuchten Böden enthielten ein bis zwei Zehntel Prozente CaCO_3 . Der Humusgehalt wurde aus dem Glühverluste unter Abzug des CO_2 aus CaCO_3 und des festgebundenen Wassers der Tonsubstanz bestimmt. Als Ton bezeichnen wir die Mineralteilchen mit weniger als 0,02 mm Durchmesser (8). Der austauschbare Kalk wurde durch Auslaugen mit NaCl -Lösung bestimmt (9).

III. Ergebnisse der potentiometrischen Messungen (s. Tabellen V, VI, VII, VIII und IX).

TABELLE V.
Ergebnisse (pH) der Titration.

g. CaO auf 100 g. Humus	B 1718 pH			B 1724 pH			B 1690 pH			B 1691 pH		
	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.
0	5.73	5.73	n. b.	4.95	4.95	n. b.	5.35	5.35	5.59	4.35	4.35	4.56
0.28	6.14	6.57	6.65	5.28	5.80	5.98	5.76	6.19	6.36	4.84	5.15	5.33
0.56	6.34	6.85	7.18	5.55	6.23		6.03	6.54	7.01	5.11	5.54	5.95
0.84	6.51	7.04	7.39	5.77	6.47		6.36	6.90	7.33	5.35	5.88	6.07
1.12	6.68	7.25	7.62	5.98	6.68	6.88	6.49	6.92	7.55	5.55	6.21	6.56
1.40	6.79	7.39	7.81	6.14	6.65		6.68	7.22	7.75	5.74	6.41	6.72
1.68	6.89	7.47	7.97	6.29	6.88		6.75	7.24	7.88	5.90	6.51	6.88
1.96	7.01	7.55	7.99	6.42	7.02	7.49	6.88	7.30	7.97	6.09	6.64	7.07
2.24	7.10	7.55	8.02	6.56	7.14		7.04			6.22	6.79	7.34
2.52	7.25			6.68			7.19			6.39		
2.80	7.33			6.79	7.39	7.95	7.27			6.52	7.02	7.55
3.36											7.07	
3.76				7.20						6.95		
3.92											7.27	
4.30				7.36						7.16		
Schn.	1.95	0.77	0.47	3.30	1.94	1.29	2.22	1.12	0.56	3.91	2.75	1.87

Schn. = Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie $\text{pH}=7$, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.



CaO in Prozenten auf Humus [K (Humus)].

Die erhaltenen Ergebnisse der potentiometrischen Untersuchungen sind in den Tabellen V—VIII (Seiten 79, 81, 83, 85) zusammengestellt. Die Zahlen der ersten Kolumne bedeuten die auf 100 g. Humus verabreichten Gramme CaO und worden folgendermassen berechnet. Von B 1718, der 50 % Humus enthielt, wurden je 10 g. trockener Boden, die also 5 g. organische Substanz

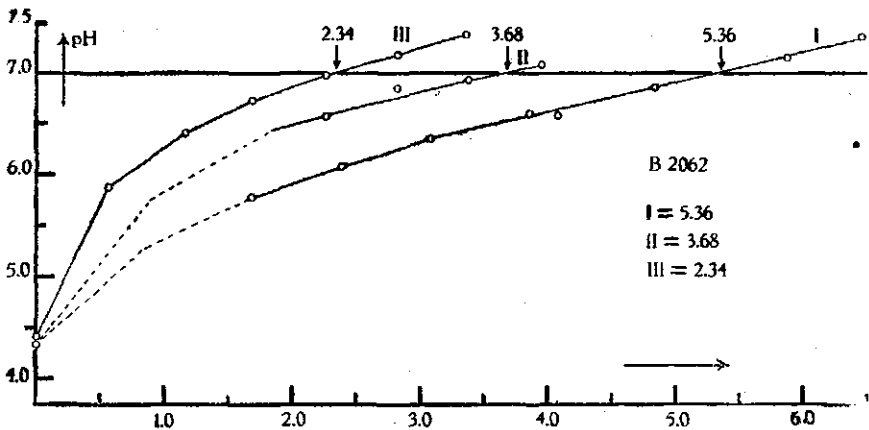
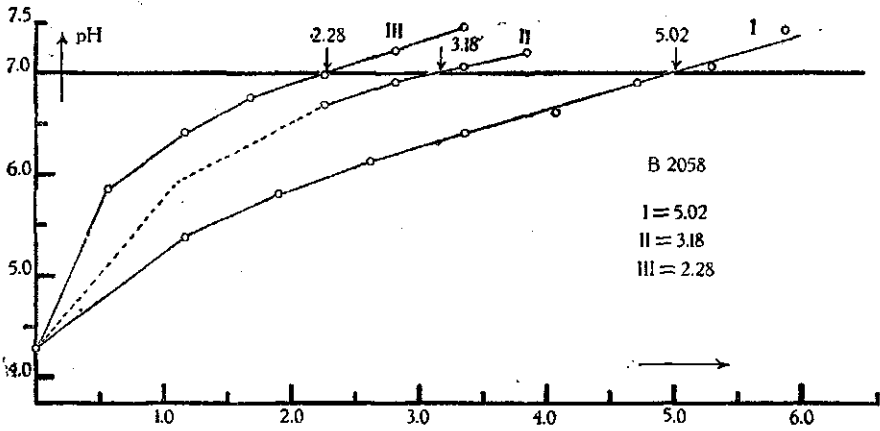
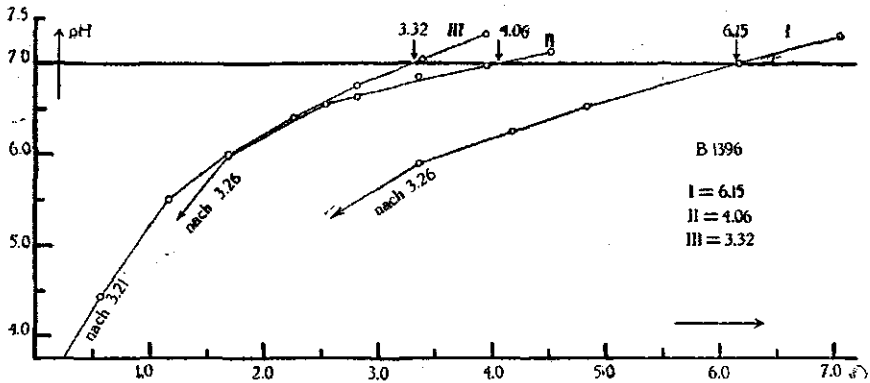
TABELLE VI.

Ergebnisse (pH) der Titration.

g. CaO auf 100 g. Humus	B 2057 pH			B 2059 pH			B 2061 pH			B 2063 pH		
	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.
0	4.29	4.29	4.26	4.96	4.96	4.99	5.25	5.25	5.21	4.48	4.48	4.49
0.28	4.66			5.28			5.55			5.08		
0.48												
0.56			5.94			6.49			6.65			6.08
0.70	5.07			5.71			5.91					
0.84		6.04			6.53			6.72			6.31	
1.15	5.40		6.59	6.02		6.96	6.23		7.15	5.71		6.72
1.54	5.71			6.21			6.42					
1.68		6.67	6.96		7.04	7.36		7.07	7.47		6.78	7.04
1.93	5.96			6.47			6.56			6.10		
2.26		6.88	7.23		7.13	7.62		7.28	7.72		6.96	7.31
2.38	6.20			6.58			6.69					
2.62										6.44		
2.81	6.36	7.07	7.43	6.67	7.36		6.83	7.44			7.20	
3.35	6.60	7.28		6.89	7.54		7.02	7.64		6.71	7.31	
4.05	6.88			7.13			7.23			6.97		
4.76	7.12			7.39			7.54			7.31		
Schn.	4.42	2.60	1.78	3.64	1.62	1.18	3.32	1.52	0.96	4.12	2.39	1.62

Schn. = Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie pH=7, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.

enthalten, in eine Reihe von Fläschchen gebracht. In Fläschchen I von Reihe I wurden 200 ccm ausgekochtes, destilliertes Wasser (0 g. CaO), in Fläschchen II 180 ccm desselben Wassers + 20 ccm 0,025 N Ca(OH)₂-Lösung gebracht. Im letzteren Falle enthielt



→ CaO in Prozenten auf Humus [K (Humus)].

Zweite Zeile von oben zu lesen:

$$20 \times 20 \times 0,025 \times 28 : 1000 = 0,28 \text{ CaO}$$

83

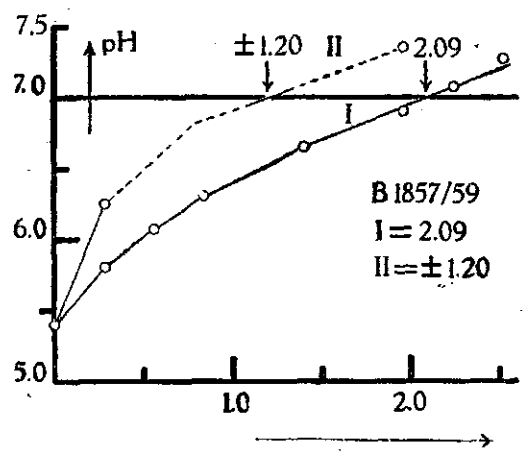
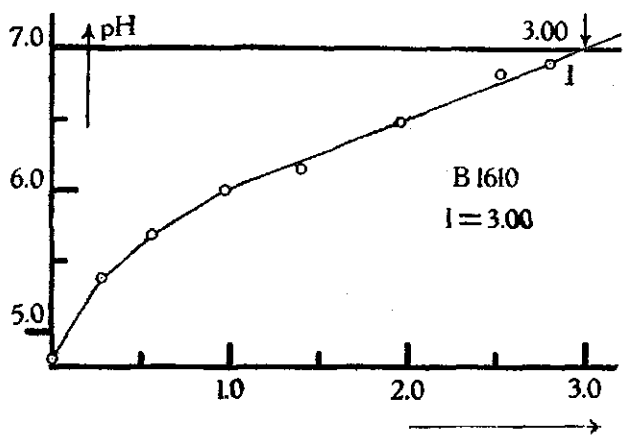
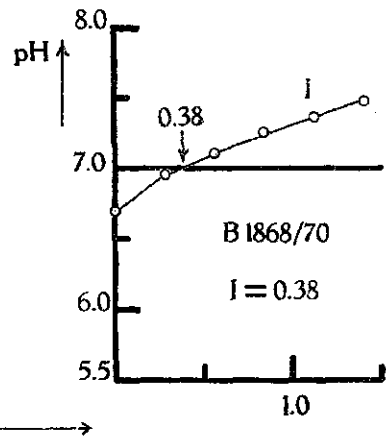
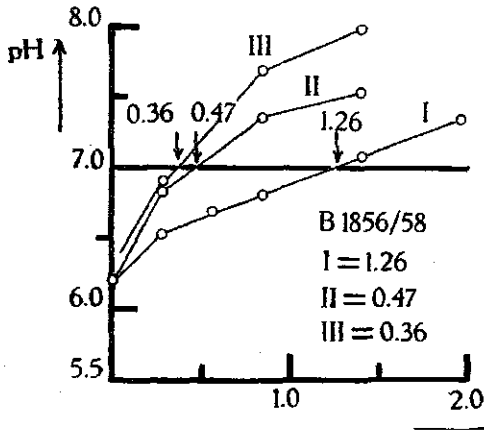
die Flüssigkeit also auf 100 g. Humus, (d.i. in $20 \times 200 \text{ ccm} = 4 \text{ Liter}$), $20 \times 20 \times 0,025 : 1000 = 0,28 \text{ g. CaO}$ (Punkt 2 der Tabelle). Auch die Titrationsen mit Natronlauge sind in dieser Weise auf g. CaO per 100 g. Humus umgerechnet. So enthielt Fläschchen 2 (B 1718) der Reihen II und III 10 g. Boden, also

TABELLE VII.

Ergebnisse (pH) der Titration.

g. CaO auf 100 g. Humus	B 1396 pH			B 2058 pH			B 2062 pH		
	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.
0	3.26	3.26	3.21	4.27	4.27	4.31	4.32	4.32	4.40
0.56			4.42			5.84			5.88
1.16			5.49	5.37		6.39			6.39
1.68		5.99	6.00			6.76	5.78		6.72
1.90				5.81					
2.26			6.39		6.68	6.97		6.58	6.97
2.38							6.08		
2.53		6.54							
2.62				6.13					
2.82		6.62	6.75		6.91	7.23		6.84	7.17
3.09							6.36		
3.36	5.89	6.84	7.04	6.41	7.05	7.46		6.92	7.38
3.87							6.60		
3.95		6.97	7.33		7.20			7.07	
4.09	6.25			6.61			6.57		
4.52		7.12							
4.73				6.91					
4.84	6.53						6.85		
5.29				7.05					
5.88				7.43			7.15		
6.17	7.01								
6.47							7.35		
7.06	7.30								
Schn.	6.15	4.06	3.32	5.02	3.18	2.28	5.36	3.68	2.34

Schn. = Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie pH = 7, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.



CaO in Prozenten auf Humus [K (Humus)].

5 g. organischen Stoff, 180 ccm H₂O und 20 ccm 0,025 N Natronlauge, also pro 100 g. Humus eine 0,28 g. CaO äquivalente Menge NaOH.

In der auf Seite 76 angegebenen Weise wurde nun nach 72 Stunden (Reihen I und II) oder 5 Stunden (Reihe III) der pH-Wert bestimmt. Bei Anwesenheit von 0,28 g. CaO ergab

TABELLE VIII.

Ergebnisse (pH) der Titration.

g. CaO auf 100 g. Humus	B 1856/58 pH			B 1857/59 pH			B 1868/70 pH			B 1610 pH		
	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach: 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III n. b.	I CaO nach 3 Tagen	II n. b.	III n. b.	I CaO nach 3 Tagen	II n. b.	III n. b.
0	6.2	6.2	n. b.	5.4	5.4		6.7			4.8		
0.28	6.52	6.83	6.89	5.81	6.24		6.96			5.37		
0.56	6.68			6.07			7.10			5.67		
0.84	6.80	7.36	7.68	6.29			7.25					
0.98										5.99		
1.12							7.34					
1.40	7.08	7.52	7.97	6.65			7.47			6.16		
1.96	7.34			6.91	7.34					6.47		
2.24				7.07								
2.52				7.27						6.83		
2.80										6.91		
Schn.	1.26	0.47	0.36	2.09	±1.20		0.38			3.00		

Schn. = Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie pH=7, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.

sich pH für B 1718 zu 6,14 bei Reihe I; 6,57 bei Reihe II und 6,65 bei Reihe III (s. Tabelle V). Bei Anwendung von reinem Wasser, also ohne Ca(OH)₂ bzw. NaOH, wurden bei Reihe III (5 Stunden) — soweit gemessen — meist etwas höhere pH-Werte erhalten als bei den Reihen I und II (72 Stunden).

Die Versuchsergebnisse sind auf den Seiten 78, 80, 82, 84 graphisch dargestellt. Als Abscissen sind die g. CaO pro 100 g. Humus, als Ordinaten die gemessenen pH-Werte eingetragen. Wie bereits bemerkt wurde, fallen einige der Punkte, die mit weniger Substanz (0,5 g. Humus, 20 ccm Flüssigkeit) erhalten

wurden, etwas aus den Kurven heraus. Der Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie $\text{pH} = 7$ wurde durch Interpolation erhalten. Derselbe gibt direkt die Menge CaO pro 100 g. Humus. Für B 1718 ergeben sich so 1,95; bzw. 0,77 und 0,47 g. CaO in den Reihen I, II und III (siehe Tabelle V).

Von einigen Böden konnten wegen Mangel an Substanz nur eine oder zwei der drei Kurven bestimmt werden.

TABELLE IX.

Boden- probe No. B	Ergebnisse der potentiometrischen Titrationsen bei $\text{pH} = 7$, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.			g. CaO auf 100 g. Humus im ursprünglichen Boden = K (Humus).	K (Humus) bei $\text{pH} = 7$, be- rechnet aus den Ergebnissen nach		
	Serie I (CaO , 72 St.)	Serie II (NaOH , 72 St.)	Serie III (NaOH , 5 St.)		Serie I	Serie II	Serie III
1718	1.95	0.77	0.47	3.47	5.42	4.24	3.94
1724	3.30	1.94	1.29	2.21	5.51	4.15	3.50
1868/70	0.38	n. b.	n. b.	4.22	4.60	n. b.	n. b.
1856/58	1.26	0.47	0.36	3.57	4.83	4.04	3.93
1857/59	2.09	± 1.20	n. b.	2.89	4.98	± 4.09	n. b.
1609	n. b.	n. b.	n. b.	± 5.01	n. b.	n. b.	n. b.
1610	3.00	n. b.	n. b.	2.70	5.70	n. b.	n. b.
1690	2.22	1.12	0.56	2.78	5.00	3.90	3.34
1691	3.91	2.75	1.87	1.69	5.60	4.44	3.56
2061	3.32	1.52	0.96	1.44	4.76	2.96	2.40
2059	3.64	1.62	1.18	1.42	5.06	3.04	2.60
2063	4.12	2.39	1.62	0.85	4.97	3.24	2.47
2057	4.42	2.60	1.78	0.77	5.19	3.37	2.55
1396	6.15	4.06	3.32	0.13	6.28	4.19	3.45
				im Mittel:	5.2	3.8	3.2

n.b. = nicht bestimmt; \pm = ungefähr.

IV. Besprechung der Ergebnisse.

Alle Laugekurven der Reihe III (5 Stunden) liegen links von den Laugekurven der Reihe II (72 Stunden), und diese wieder links von den Kalkkurven der Reihe I (72 Stunden). Aus dem Verlauf der Kurven II und III glauben wir ableiten zu müssen, dass der Gleichgewichtszustand nach 5 Stunden noch nicht erreicht ist. Wie bereits bemerkt wurde, glauben wir ferner die Ursache des Unterschiedes zwischen dem Verlauf der I. und II. Kurve in der Verschiedenheit der Löslichkeiten und der mit dieser zusammenhängenden Hydrolysegrade von Natrium- und Kalkhumat suchen zu müssen.

Aus unseren Beobachtungen folgt also, dass die *Berechnung* der Kalkmengen, die nötig sind, um den untersuchten Böden eine $\text{pH} = 7$ zu verleihen, auf Grund der potentiometrischen Titrationskurven zu verschiedenen Ergebnissen führt, je nachdem man bei der Titration $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Reihe I) oder NaOH während längerer (Reihe II) oder kürzerer Zeit (Reihe III) einwirken lässt. Die Unterschiede sind umso grösser, je saurer die Böden sind.

Praktisch wichtig ist nun die Frage, welche der drei in vitro ausgeführten Versuchsreihen diejenigen Verhältnisse wiedergibt, die unter natürlichen Bedingungen, also bei der Bekalkung des Bodens, auftreten. *Müssen also 100 g. Humus, die in 200 g. des Bodens B 1718 enthalten sind, unter natürlichen Bedingungen, 1,95 oder 0,77 oder 0,47 g. CaO binden, damit der pH-Wert dieses Bodens = 7 wird? Das ist die Frage, warum es sich hier handelt.*

Schon deswegen, weil man mit Kalk und nicht mit Natronlauge düngt, wird man geneigt sein, anzunehmen, dass die Ergebnisse der Reihe I (Kalktitration) den wirklichen Verhältnissen näher kommen, als diejenigen der Natrontitration.

Überdies glauben wir, dass noch die folgenden Betrachtungen zu Gunsten der Zahlen von Reihe I sprechen. In der Tabelle IV sind die Gehalte an Humus und austauschbarem Kalk zusammengestellt; für B 1718 sind dieselben 50,0 % bzw. 1,734 %. Aus diesen Zahlen sind die Gramme austauschbarer Kalk pro 100 g. Humus berechnet, also für B 1718 $100 \times 1,734 : 50,0 = 3,47$ g. Diese Zahl ist als $K(\text{Humus})$ des ursprünglichen Bodens in Tabelle IX aufgenommen. Nimmt der Humus Kalk auf, so wird K grösser. Wir haben nun weiter berechnet, wie gross

K(Humus) wird, wenn der Humus die Mengen CaO, die nach den Reihen I, II und III gefunden worden sind, aufnimmt. Für B 1718 ergibt sich so:

aus Reihe I: $3,47 + 1,95 = 5,42$ g.;

„ „ II: $3,47 + 0,77 = 4,24$ g.;

„ „ III: $3,47 + 0,47 = 3,94$ g.

Diese Zahlen sind in Tabelle IX als K(Humus) auf Grund der Titrationsergebnisse aufgenommen. Endlich sind auch die zugehörigen Mittelwerte, nämlich 5,2 — 3,8 — 3,2 berechnet worden.

Es ist nun weiter die Frage, welcher dieser drei Werte — 5,2 — 3,8 — 3,2 — am besten mit dem K(Humus)-Wert neutraler, natürlicher Humusböden übereinstimmt. Ein derartiger Boden B 1609 (pH = 7) ergab einen K(Humus)-Wert von 5,01. Auch in mehreren anderen Fällen wurde der K(Humus)-Wert von neutralen, natürlichen Humusböden zu ungefähr 5 gefunden. (Siehe Nachschrift, Seite 93).

Aus den Zahlen der Kolumne 6 in Tabelle IX ergibt sich, dass der Mittelwert 5,2 aus ziemlich verschiedenen Zahlen (Minimum 4,6 bei B 1668/70, Maximum 6,28 bei B. 1396) hervorgeht. Teilweise lassen sich diese Verschiedenheiten daraus erklären, dass auf den Gehalt an Mg, K und Na keine Rücksicht genommen worden ist; der Gehalt an austauschbarem Mg, K und Na wurde ja nicht bestimmt (10). Vermutlich wird auch die Humussorte wohl eine Rolle spielen, und endlich ist bei der Berechnung keine Rücksicht auf den Tongehalt genommen worden.

Wie dem auch sei, jedenfalls glauben wir, dass der Gehalt an austauschbarem Kalk natürlicher, neutral reagierender Humusböden darauf hinweist, dass die Ergebnisse der Kalktitration (Reihe I) der Menge Kalk, die der Humus aufnehmen muss, um ein pH = 7 zu erlangen, näher kommen, als diejenigen der Natrontitrationen (Reihen II und III).

Schliesslich ergibt sich noch aus nachfolgendem, dass der Humus unter natürlichen Verhältnissen Kalk aus der Kalkdüngung wirklich nahezu nach der Kalkkurve von Reihe I aufnimmt und in keinem Falle nach den Natronkurven II oder III. Die Proben B 1718 und B 1724 wurden im September 1924 von zwei dicht nebeneinander liegenden Parzellen (von je 1 Ar Grösse) eines Versuchsfeldes genommen. B 1718 hatte im September 1923 eine Kalkdüngung (Kreideschlamm) erhalten, B 1724 nicht. Bei der Voruntersuchung erwies sich der

gesamte Boden des Versuchsfeldes als sehr homogen und wir glauben daher annehmen zu können, dass B 1718 vor der Kalkdüngung dieselbe Zusammensetzung wie B 1724 hatte. Hieraus folgt, dass B 1718 infolge der Kalkdüngung pro 100 g. Humus $3,47 - 2,21 = 1,26$ g. Humuskalk festgelegt hat [Unterschied der $K(\text{Humus})$ -Werte]. Suchen wir nun auf der Kalkkurve von B 1724 (Reihe I) den pH-Wert bei Zusatz von 1,26 g. CaO pro 100 g. Humus auf, so finden wir ein $\text{pH} = 6,06$. Dieser Wert stimmt beinahe mit der pH des bekalkten Bodens B 1718, nämlich 5,7, überein.

In derselben Weise finden wir auf der pH-Kurve von B 1857/59 (Reihe I) bei $3,57 - 2,89 = 0,68$ CaO eine $\text{pH} = 6,17$, während die pH des bekalkten Bodens 1856/58 = 6,2 ist. Auf der Kurve von B 1610 (Reihe I) bei $5,01 - 2,70 = 2,31$ CaO ergibt sich eine $\text{pH} = 6,66$ während für den bekalkten Boden B 1609 $\text{pH} = 7$ ist.

Die Böden B 1690 und 1691 liefern endlich Beispiele eines nur mit Stallmist (1690) und eines mit Stallmist und Ammonsulfat gedüngten Bodens (B 1691) desselben Versuchsfeldes. Auf der pH-Kurve von B 1691 (Reihe I) finden wir bei $2,78 - 1,69 = 1,09$ CaO eine $\text{pH} = 5,53$, während pH für 1690 = 5,4 ist (11).

Aus dem Vorstehenden ist zu schliessen, dass die pH-Kurve der Reihe I (Kalktitration, 72 Stunden) und nicht die pH-Kurven der Reihen II und III (Natrontitrationen, 72 und 5 Stunden) richtig angibt, wieviel Gramme Kalk 100 g. Humus festlegen müssen, um eine bestimmte pH im allgemeinen und eine $\text{pH} = 7$ im speziellen zu erreichen. Eine Umrechnung der Natronzahlen auf CaO ist also nicht zulässig. Dass hierbei grosse Fehler gemacht werden, mögen zwei Beispiele lehren.

Das Volumgewicht von B 1718 im natürlichen Zustande ist 0,5 (12). Eine Schicht von B 1718 von 10 cm Dicke wiegt pro ha. also 500.000 kg. und enthält 250.000 kg. Humus. Nach den Ergebnissen von Reihe I muss der Humus in dieser Schicht $2500 \times 1,95 = 4875$ kg. CaO binden, damit eine $\text{pH} = 7$ erreicht wird; nach Reihe II aber $2500 \times 0,77 = 1925$ kg. und nach Reihe III nur $2500 \times 0,47 = 1175$ kg. Die Ergebnisse der Laugentitration 1925 kg. und 1175 kg. sind also erheblich zu niedrig. Mittels der CaO-Kurven (Reihe I) kann nun weiter berechnet werden, wie hoch die pH wird, wenn die Mengen 1925 kg. CaO und 1175 kg. CaO vom Humus festgelegt werden. Man findet dann 6,47 bzw. 6,28, statt $\text{pH} = 7$ (13).

Für den Boden des Versuchsfeldes IJhorst B 2061 ist das Volumgewicht im natürlichen Zustande = 1,02, ein Schicht von 10 cm Dicke wiegt also pro ha. 1020.000 kg. und enthält 78.540 kg. Humus. Die drei Kalkzahlen werden hier nach Reihe I $785,4 \times 3,32 = 2607$ kg., nach Reihe II $785,4 \times 1,52 = 1194$ kg., nach Reihe III $785,4 \times 0,96 = 754$ kg. CaO.

Wir betonen nochmals ausdrücklich, dass die Mengen 4875 kg. CaO (B 1718) und 3144 kg. CaO (B 2061) diejenigen Kalkmengen darstellen, die durch den Humus in einer 10 cm dicken Schicht *festgelegt* werden müssen, um $\text{pH} = 7$ zu erreichen. Eine ganz andere Frage ist natürlich, mit wieviel Kalk man düngen muss, um dieses Resultat zu erzielen. Das wird von allerhand anderen Umständen abhängen. Ein Teil des Kalkes wird im Laufe der Zeit vom Regenwasser ausgelaugt werden, ein anderer durch die Pflanzen aufgenommen werden, ein weiterer als CaCO_3 zurückbleiben. Dabei ist noch zu bedenken, dass die Geschwindigkeit, mit der der Humus den Kalk bindet, vom Sättigungszustande, bezw. von den K_s und pH_s Werte abhängt. Je weniger Kalk der Humus enthält, um so schneller nimmt er den Kalk auf; ein Boden mit $\text{pH} = 6-7$ nimmt Kalk nur langsam auf (14). Auch der Verteilungsgrad des Kalkdüngers ist naturgemäss von Bedeutung. Die Zahlen 4875 kg. und 3144 kg. sind also nur als die Mindestmengen CaO zu betrachten.

Es ist schliesslich überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Kalkmenge, die pro ha. notwendig ist, um dem Boden eine $\text{pH} = 7$ zu verleihen, nicht mit derjenigen zu verwechseln ist, die in der Praxis gegeben werden muss, um den Pflanzenwuchs zu fördern.

Kurze Zusammenfassung.

An 16 Humusböden von stark verschiedenem Humusgehalt (50,0 %—6,7 %) wurde der Einfluss der Zeit, der Konzentration und der Base auf die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen studiert.

Es zeigte sich, dass das Gleichgewicht nach ungefähr 3 Tagen erreicht war (Tabelle I). Bei zunehmender Verdünnung nahm pH , zumal bei NaOH, zu. Bei Kalk und Baryt war der Unterschied zwischen 200 ccm und 400 ccm Flüssigkeit auf 5 g. org. Substanz gering (Tabelle II).

Die Titrationskurven von den Serien I (CaO, 72 Stunden), II (NaOH, 72 Stunden) und III (NaOH, 5 Stunden) haben einen ganz verschiedenen Lauf (graphische Darstellungen und Tabellen, Seiten 78—85; NaOH auf CaO umgerechnet). Es besteht also ein grosser Unterschied zwischen den Mengen Basen, welche bei diesen drei Titrationen erforderlich sind, um den pH-Wert 7 zu erreichen (15).

Aus verschiedenen Gründen wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Ergebnisse der Kalktitration (Serie I, CaO, 72 Stunden) diejenigen Mengen CaO angeben, welche der Humus der untersuchten Böden festlegen muss, um im allgemeinen eine bestimmte pH und insbesondere die $\text{pH} = 7$ zu erreichen. Die zu diesem Zwecke aus den beiden Titrationskurven mit Natronlauge berechneten CaO-Mengen sind viel zu gering. So würde z.B. der Humus des Bodens B 1724 pro ha. in einer 10 cm dicken Schicht nach der Laugetitration III (5 Stunden) 3225 kg. CaO (16) und nach der Laugetitration II (72 Stunden) 4850 kg. CaO festlegen müssen, um dem Boden eine neutrale Reaktion ($\text{pH} = 7$) zu verleihen, während dieser Betrag nach der Kalktitration I (72 Stunden) 8250 kg. CaO ist. Diese letzte Zahl kommt dem wirklichen Wert am nächsten.

Nachdrücklich wurde betont, dass die erwähnten Zahlen sich auf die Mengen CaO beziehen, welche der Humus (resp. die Tonsubstanz) festlegen muss, damit der Boden einen pH-Wert = 7 erreicht (11). Mit wieviel CaO der Boden gedüngt werden muss, um dieses Ziel zu erreichen, ist eine ganz andere Frage, und diese Frage muss wiederum genau unterschieden werden von der dritten Frage, mit wieviel CaO der betreffende Boden in der Praxis für eine bestimmte Kultur zu düngen ist.

BEMERKUNGEN.

- 1) Siehe diese Verhandlungen, Seite 30.
- 2) The nature of the acidity of the colloidal clay of acid soils, by *Richard Bradfield*, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 2669—2678 (1923). Auf Seite 2672 teilt *Bradfield* mit, dass „equilibrium was attained almost instantly“ und auf Seite 2677 „that the reaction of the colloidal material is very rapid“.
- 3) Studies on soil reaction by *Edward M. Crowther* (III), The Journal of Agricultural Science 15, 201—221 (1925). Auf Seite 207 sagt *Crowther*: „Approximately constant values are given after a few hours when the final solutions are still on the acid side, but increasingly longer periods are required for the more alkaline suspensions“.

- 4) Der Sättigungszustand des Bodens, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, A. Wissensch. Teil, 4. Jahrgang., Heft 3, Seite 137—158; siehe Seite 141 und Seite 154, Anmerkung 4.
- 5) Für weitere Besonderheiten betr. die Versuchsfelder, siehe diese Verhandlungen, Seite 175.
- 6) Für weitere Besonderheiten siehe Groninger Landbouwblad vom 23. Februar und 1. März 1924.
- 7) Betr. den Einfluss der Verdünnung auf die pH siehe diese Verhandlungen, Seite 32.
- 8) Die Methode der mechanischen Bodenanalyse ist beschrieben in den Mitteilungen der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, Neue Folge, Band I, Seite 149—169 (1925).
- 9) Intern. Mitteilungen für Bodenkunde 12, 104—105 (1922).
- 10) Eine erste Korrektur betr. den Gehalt an austauschbarem Mg, K und Na kann man etwa folgendermassen anbringen. Bei der Untersuchung einiger Humussandböden (Ackerkrumen) wurden im Mittel 80 Ca auf 20 (Mg + K + Na) gefunden. Nehmen wir an, dass dieses Verhältnis auch in den hier untersuchten Böden vorherrscht, und rechnen wir (Mg + Na + K) auf CaO um, so wird der neue K(Humus)-Wert für B 1868/70 = 4,22 : 0,8 = 5,27 und für B 1396 0,13 : 0,8 = 0,16. Bei pH = 7 wird K dann 5,27 + 0,38 = 5,65 bzw. 6,15 + 0,16 = 6,31. Diese beiden K-Werte liegen schon viel näher bei einander als die Werte 4,66 und 6,28 aus Tabelle IX. Aber auch bei der Anbringung dieser Korrektur bleiben ziemlich grosse Verschiedenheiten bestehen (Minimum 5,12, Maximum 6,31 in der Ackerkrume). Vielleicht würde eine Bestimmung des austauschbaren Mg, Na und K zu noch besserer Uebereinstimmung der K-Werte bei pH = 7 führen.
- 11) Man soll weiter noch bedenken, dass die Aufnahme von Basen durch den Boden aus einer Lösung ein Adsorptionsvorgang ist. Nicht alle Base wird vom Boden aus der Lösung gebunden, aber ein Teil bleibt in der Lösung zurück, und zwar desto mehr, je konzentrierter die Lösung ist. Bei den Titrationen bindet der Humus des Bodens also etwas weniger Kalk als hinzugefügt ist; das CaO in der Lösung erhöht den pH-Wert. Vorausgesetzt, dass die Menge CaO, welche man bei der Titration eines Bodens hinzufügen muss, um einen pH-Wert = 7 zu erreichen, gleich a sei und dass eine Menge b CaO durch den Humus festgelegt werde, so bleibt eine Menge (a—b) CaO in der Lösung zurück. Wenn nun der Humus dieses Bodens in der Natur eine Menge CaO = a gebunden hätte, und dieser Boden wird mit Wasser geschüttelt, dann löst sich etwas CaO, aber da die Kalkhumate im Boden eingetrocknet sind (Gel-Zustand) und wenig löslich, wird wahrscheinlich etwas weniger CaO als (a—b) aufgelöst. Der pH-Wert wird also etwas niedriger als 7 gefunden werden. Ist dieser Gedankengang richtig, dann würde der Humus etwas mehr CaO als a binden müssen, um einen pH-Wert = 7 zu erreichen.
- 12) Bei dieser Gelegenheit möge auf einen Fehler hingewiesen werden, den man bei der Umrechnung der gefundenen Titrationszahl auf einen Hectar Boden bis zu gewisser Tiefe begeht. Hierfür muss das Volumgewicht des untersuchten Bodens bekannt sein. Bisweilen wird dasselbe so bestimmt, dass man ein Gefäss bekannten Inhaltes mit dem lufttrockenen Boden füllt, während man natürlich das Volumgewicht des Bodens in seiner natürlichen Lagerung kennen müsste. Dass diese beiden Volumgewichte erheblich verschieden sein können, bemerkten wir bei einem humushaltigen Sandboden, für den als Volumgewicht im natürlichen Zustande 1,02 gefunden wurde, während Füllung eines Messgefässes mit dem lufttrocknen Boden ein Volumgewicht von 1,13 ergab.

- 13) Zu bedenken ist, dass die CaO -Kurve im Anfang steil, dann aber flacher verläuft. Dies bedeutet, dass die zur Erzielung einer bestimmten pH -Änderung nötigen CaO -Menge umso grösser wird, je mehr man sich dem pH -Wert = 7 nähert ($\frac{d \text{CaO}}{d \text{pH}}$ nimmt zu). Zumal um die pH von 6,5 auf 7 zu bringen, ist viel CaO nötig. Untenstehende Tabelle enthält die Mengen CaO (g. auf 100 g. Humus), die nötig sind um eine bestimmte pH -Änderung hervorzurufen.

pH- Änderung von	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	1718	1724	1856/58	1857/59	1610	1690	1691	2061	2059	2063
4,5—5,0	—	—	—	—	—	—	0,36	—	—	0,42
5,0—5,5	—	0,46	—	—	0,30	—	0,60	—	0,49	0,54
5,5—6,0	—	0,66	—	0,40	0,58	0,43	0,79	0,59	0,58	0,75
6,0—6,5	0,65	0,97	—	0,69	1,01	0,60	0,91	0,95	1,11	1,01
6,5—7,0	1,11	1,17	1,00	0,92	1,01	1,08	1,16	1,54	1,44	1,38

- 14) Siehe diese Verhandlungen, Seite 188 und 194.
- 15) J. H. Aberson hat in seiner Arbeit: „De reactie van den grond en de behoefte aan kalk“, Landbouwkundig Tijdschrift 36ste Jaargang (November 1924), Seite 406, schon bemerkt, dass die zur Erreichung einer neutralen Reaktion ($\text{pH} = 7$) nötige Anzahl cem Base bei Anwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ungefähr 2 bis 4 Mal grösser ist als bei Anwendung von NaOH .
- 16) Dass das Resultat 3225 kg. der Laugtitration III von B 1724 viel zu gering ist, zeigt sich beim Vergleich der Böden B 1718 (gekalkt) und B 1724 (ungekalkt). B 1718 hat infolge der Kalkdüngung pro ha. in einer 10 cm dicken Schicht in der Humussubstanz 3150 kg. CaO festgelegt [$5000 \times (1,734 - 1,104)$]; siehe Tabelle IV]. Nach der Laugtitration III müsste die pH von B 1718 nun nahezu 7 sein, während dieselbe in Wirklichkeit nur 5,7 worden ist.

Nachschrift. Wie schon in dem Nachschrift auf Seite 39 mitgeteilt worden ist, sind die pH -Werte mit der Biilmann-Elektrode alle um 0,17 zu niedrig. Insbesondere sei hervorgehoben, dass die in Tabelle IX (Kolumne 6, 7 und 8) gegebenen CaO -Werte erforderlich sind um einen pH -Wert von 7,17 (nicht von 7,0) zu erreichen. Auch hier hat dieser Fehler auf die allgemeinen Schlussfolgerungen keinen Einfluss.

